

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE CONSTANTES DE
DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS ORGÂNICOS.

MARIA DO SOCORRO DIÓGENES PAIVA

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE CONSTANTES DE
DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS ORGÂNICOS.

Dissertação apresentada ao
curso de Mestrado em Engenharia
Civil da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção de grau de mestre.

Área de Concentração: Recursos Hídricos

Orientador : Bernardete Feitosa Cavalcanti

CAMPINA GRANDE - PB.

1984

P142d Paiva, Maria do Socorro Diogenes
Determinacao experimental de constantes de dissociacao
de acidos fracos organicos / Maria do Socorro Diogenes
Paiva. - Campina Grande, 1984.
240 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Civil) -
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e
Tecnologia.

1. Recursos Hidricos 2. Acidos Fracos Organicos - 3.
Dissertacao I. Cavalcanti, Bernadete Feitosa II.
Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) III.
Título

CDU 626(043)

DEDICATÓRIA

Ao meu inesquecível e saudoso
Pai, cuja memória será incen
tivo em todas as horas...

AGRADECIMENTOS

Ao manifestar minha gratidão às pessoas e instituições, eu gostaria de mencionar especialmente a participação ativa da Profª Bernadete Feitosa Cavalcanti, do Departamento de Engenharia Civil do CCT/UFPb, Campus II, na orientação que desempenhou com tanta dedicação e incentivo constante, o que, tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Análises Mineraiis, através do seu Coordenador Dr. José Marques de Almeida Júnior e do Vice-Coordenador Dr. Lélío Joffily Pereira da Costa que possibilitaram o empreendimento deste objetivo, consignando apoio decisivo em todas as etapas.

A Extrabes, na pessoa do seu Coordenador Dr. Salomão Anselmo Silva, pela solicitude em conceder o empréstimo de alguns equipamentos necessários as determinações experimentais.

Ao Profº Rui de Oliveira do Departamento de Engenharia Civil, UFPb - Campus II, pelas valiosas sugestões aliadas ao estímulo intenso.

Finalmente, quero registrar meus agradecimentos aos colegas do Laboratório de Análises Mineraiis e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para efetivação deste trabalho.

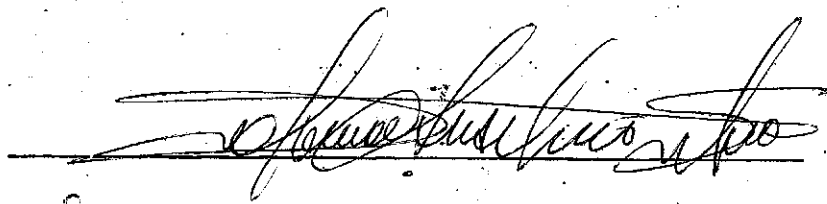
DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE CONSTANTES DE
DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS ORGÂNICOS.

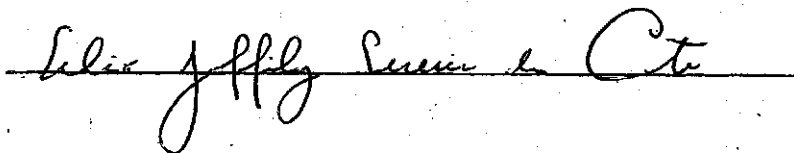
MARIA DO SOCORRO DIÓGENES PAIVA

Dissertação aprovada em

Severina Fátima Cavalcanti.

Orientador





Campina Grande - Pb.

1984

SUMÁRIO

	Página
- DEDICATÓRIA	iv
- AGRADECIMENTOS	v
- LISTA DE SÍMBOLOS	ix
- RESUMO	xii
- ABSTRACT	xv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DOS SISTEMAS CARBÔNICO E ACÉTICO	07
2.1 - Considerações Gerais	07
2.2 - Modelação do Sistema $H_2CO_3 + CO_2(aq) + H_2O$	08
2.3 - Descrição do Sistema $CH_3COOH + H_2O$	27
CAPÍTULO III - DESCRIÇÃO TEÓRICA DO MÉTODO DE GRAN PA RA A DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE DIS SOCIAÇÃO DE SISTEMAS DE ÁCIDOS FRACOS.	41
3.1 - Generalidades	41
3.2 - Desenvolvimento Teórico das Primeira e Segunda Funções de Gran para o Sistema de ácido Fraco Diprótico Carbônico	43
3.3 - Desenvolvimento Teórico das Primeira e Segunda Funções de Gran para o Sistema de Ácido Fraco Monoprótico Acético	51

	Página
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 - Considerações Gerais	61
4.2 - Soluções Testes e Condições Ambientais	61
4.3 - Equipamentos Utilizados	62
4.4 - Metodologia Experimental	65
 CAPÍTULO V - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.	 66
5.1 - Tratamento dos Dados	66
5.2 - Apresentação dos Resultados	69
5.2.1 - Resultados para o Sistema $H_2CO_3^* + H_2O$.	69
5.2.2 - Resultados para o Sistema $CH_3COOH + H_2O$.	72
5.3 - Discussão dos Resultados e Conclusões	73
- APÊNDICE	88
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	239

LISTA DE SÍMBOLOS UTILIZADOS NAS DETERMINAÇÕES
EXPERIMENTAIS

Símbolo	Descrição	Unidade
T	- Temperatura da solução teste	°C
v_o	- Volume inicial da solução teste	ml
v_x	- Volume de ácido forte mineral tal que HCl adicionado à solução teste	ml
v_t	- Volume total, $v_t = v_o + v_x$	ml
v_a	- Volume de ácido forte, HCl, adicionado até o ponto de equivalência de CH_3COOH do sistema acético em água pura	ml
v_b	- Volume de ácido forte, HCl, adicionado até o ponto de equivalência de CH_3COO^- do sistema acético em água pura	ml
v_1	- Volume de ácido forte, HCl, adicionado até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ do sistema carbônica em água pura	ml
v_2	- Volume de ácido forte, HCl, adicionado até o ponto de equivalência de HCO_3^- do sistema carbônico em água pura	ml
pH_{op}	- pH operacional ou medido. O índice <u>op</u> indica valor operacional	pH

Símbolo	Descrição	Unidade
C_s	- Concentração molar da solução sob investigação	moles l^{-1} ou M
C_A	- Concentração molar padronizada de ácido forte HCl adicionado	moles l^{-1} ou M
fH_{op}^+	- Coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio na escala molar ...	--
F_1	- Primeira Função de Gran para o sistema $CH_3COOH + H_2O$ $F_1 = v_t \cdot 10^{-pH_{op}} = v_x - v_a C_A \cdot fH_{op}^+ \dots$	--
F_2	- Segunda Função de Gran para o sistema $CH_3COOH + H_2O$ $F_2 = 10^{-pH_{op}} v_a - v_x = K'_a \cdot fH_{op}^+ v_x - v_b$	--
K'_a	- Constante de dissociação do sistema acético em água pura	--
F_{1sc}	- Primeira Função de Gran para o sistema $H_2CO_3^* + H_2O$ $F_{1sc} = v_t \cdot 10^{-pH_{op}} = v_x - v_1 C_A fH_{op}^+$	--
F_{2sc}	- Segunda Função de Gran para o sistema $H_2CO_3^* + H_2O$ $F_{2sc} = 10^{-pH_{op}} v_1 - v_x = K'_1 \cdot fH_{op}^+ v_x - v_2$	--
K'_1	- Primeira constante de dissociação do sistema carbônico em água pura	--
N	- Número de dados	--
a_o	- Coeficiente linear da reta $F_{1sc} \times v_x$	--

Símbolo	Descrição	Unidade
a_{1sc}	- Coeficiente angular da reta $F_{1sc} \times v_x$	--
a_{2sc}	- Coeficiente angular da reta $F_{2sc} \times v_x$	--
a	- Coeficiente linear da reta $F_1 \times v_x$..	--
a_1	- Coeficiente angular da reta $F_1 \times v_x$.	--
a_2	- Coeficiente angular da reta $F_2 \times v_x$.	--

RESUMO

Águas naturais são governadas principalmente pelo sistema carbônico; ou seja, elas contêm espécies carbônicas livres ou associadas à outras espécies em solução.

Certas águas naturais como, por exemplo, águas residuais domésticas apresentam também em sua composição ácidos fracos voláteis tais como, ácido acético, propíonico, butírico, etc.

Para a definição do equilíbrio químico de águas naturais, é mister que se conheça as constantes de dissociação pertinentes às reações envolvidas no sistema analisado. Estas constantes sofrem a influência de dois parâmetros: (i) a força iônica e (ii) a temperatura.

A Literatura é pobre quanto à dados referentes à constantes de dissociação de sistemas de ácidos fracos mono e multipróticos. A grande maioria dos dados se reporta apenas à temperatura de 25°C.

O objetivo principal desta tese é o de determinar a dependência da primeira constante de dissociação do sistema carbônico ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$) e da constante de dissociação do sistema acético ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$) quanto à temperatura e à força iônica. Para tal finalidade, foi adotada a faixa de força iônica de $0.025 \leq I \leq 0.200$ e a faixa de temperatura de 25 a 40°C, ou seja, temperatura comumente utilizada em estudos de ácidos fracos em águas naturais (superfi

ciais e residuárias domésticas).

O método experimental utilizado foi a Titulação de Gran na faixa de pH correspondente às duas funções matemáticas de interesse (F_1 e F_2), ou seja, $3.00 \leq \text{pH} \leq 6.35$ para o sistema carbônico e $2.00 \leq \text{pH} \leq 5.20$ para o sistema acético.

A interpretação das retas obtidas ao se traçar as funções F_1 e F_2 versus volume de ácido forte mineral adicionado (v_x) foi feita através do método estatístico dos "Mínimos Quadrados".

A aplicação das funções F_1 e F_2 permitiram a obtenção dos seguintes parâmetros de interesse à pesquisa:

- (1) O coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio na escala molar, $f_{H_{op}}^+$;
- (2) O volume de ácido forte mineral (HCl) necessário até o ponto de equivalência de interesse, v (ml) e
- (3) A constante de dissociação experimental do sistema sob investigação, K' .

Os valores de pH foram obtidos através de célula eletroquímica constituída por eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência tipo prata-cloreto de prato e com uma ponte salina de KCl saturada, ou seja, célula com junção líquida.

Embora tenha sido utilizado este tipo de célula eletroquímica não foi considerado necessária a determinação do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) porque a

maioria das soluções teste foram de baixa força iônica.

Devido ao tipo de medição utilizada nesta tese, medição eletrométrica de $p(\text{atividade})$ operacional foi considerada a influência da força iônica sobre o íon específico de medição, ou seja, o íon hidrogênio. Isto foi feito a partir da incorporação do coeficiente de atividade operacional do íon H^+ nas equações de equilíbrio dos sistemas analisados e na discussão teórica do Método de Gran.

Neste trabalho são também mostradas as modelações para o sistema carbônico (de acordo com a teoria desenvolvida por Loewenthal e Marais⁷) e do sistema acético. Esta última foi feita a partir da teoria de sistemas de ácido fraco monoprótico^{4,7,9}.

Os resultados experimentais obtidos para os sistemas carbônico e acético mostraram que a dependência da força iônica é mínima quando se trata de águas naturais de baixa força iônica. Houve apenas um pequeno aumento das constantes de dissociação pesquisadas com o aumento da força iônica.

Entretanto, a dependência da temperatura é mais acentuada, ou seja, as constantes de dissociação experimentais aumentaram significativamente com o aumento da temperatura.

ABSTRACT

Natural waters are mainly governed by the carbonic system; i.e, they have carbonic species which are free or associated to other species in solution.

Some natural waters such as, for example, domestic wastewaters also contains in its composition some volatile weak acids such as acetic acid, propionic acid, butiric acid, etc.

In order to define chemical equilibrium of natural waters it is necessary to establish the dissociation constants inherent to the reactions of the analysed system. These constants are influenced by two parameters: (i) ionic strength and (ii) temperature.

The Literature is very poor with data referring to dissociation constants of mono and multiprotic weak acid systems. The great majority of data is only concerned to the temperature of 25°C.

The main objective of this thesis is to determine the dependence of the first dissociation constant for the carbonic system ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$) and of the dissociation constant for the acetic system ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$) on the temperature and ionic strength. For such purpose, it was assumed the ionic strength range of $0.025 \leq I \leq 0.200$ and the temperature range of 25°C to 40°C; i.e, temperatures commonly used in studies of weak acids in natural waters (superfi

cial waters and domestic wastewaters).

The experimental method utilized was a Gran Titration in the pH range corresponding to the two mathematical functions of concern (F_1 and F_2); i.e, $3.00 \leq \text{pH} \leq 6.35$ for the carbonic system and $2.00 \leq \text{pH} \leq 5.20$ for the acetic system.

The interpretation of the straight lines obtained by plotting the F_1 and F_2 functions against volume of mineral strong acid added (v_x) was done by using a statistical method named "Method of the Least Squares".

The application of the functions F_1 and F_2 allowed the determination of the following parameters of concern in this research work:

- (1) The operational activity coefficient for the hydrogen ion on the molar scale, $f_{H^+_{op}}$;
- (2) The volume of strong mineral acid (HCl) required to the particular equivalence point, v (ml) and
- (3) The experimental dissociation constant of the system under investigation.

pH values were obtained by means of an electrochemical cell made of a glass electrode coupled with a reference electrode of type Silver-Silver Chloride and with a saturated KCl salt bridge; i.e, a cell with liquid junction.

Although this type of electrochemical cell has been used it was assumed to be not necessary the determination of the Residual Liquid Junction Potential (RLJP) because the majority of the test solutions were of low ionic strength.

Due to the type of measurement used in this thesis (an electrometric measurement of operational $p(\text{activity})$), it was considered the influence of ionic strength upon the specific measurement ion; i.e, the hydrogen ion. This was done by including the operational activity coefficient for H^+ in the equilibrium equations of the analysed systems and in the theoretical discussion of the Gran Method.

In this thesis are also shown the modelling for the carbonic system (according to the theory developed by Loewenthal & Marais⁷) and for the acetic system. The latter was done according to the theory for monoprotic weak acid system^{4,7,8}.

The obtained experimental results for the carbonic and acetic systems has shown that the dependence on ionic strength is minimum when one is dealing with low ionic strength natural waters. There was only a small increase in the investigated dissociation constants with the increase on ionic strength.

However, the dependence on temperature is more significant; i.e, the experimental dissociation constants increase with an increase in temperature.

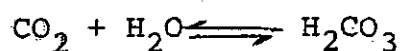
CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As águas naturais apresentam em sua composição espécies inorgânicas dissolvidas, que têm sua origem nos minerais e na atmosfera. Entretanto, o principal sistema que governa as águas naturais é o sistema carbônico, ou seja, espécies carbônicas livres ou associadas a outras espécies em solução.

As espécies carbonatadas dissolvidas tais como o bicarbonato e o carbonato participam em reações homogêneas e heterogêneas de ácido-base e de troca com a litosfera e a atmosfera. Estas reações são bastante importantes para a regulação do pH e para a composição de águas naturais.

Do ponto de vista de interação com bases sólidas e dissolvidas, o constituinte ácido mais importante é o CO_2 que forma H_2CO_3 com a água segundo a reação:



O CO_2 molecularmente dissolvido e o ácido carbônico ($\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{CO}_{2\text{aq}} + \text{H}_2\text{CO}_3$) por sua vez se dissociam nas espécies carbônicas bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{--}).

Em águas isoladas de sedimentos e de rochas, a presença das espécies dissolvidas carbonatadas e a troca de CO_2 com a atmosfera são os principais responsáveis pela ma

nutenção de condições quase neutras de pH².

A concentração do íon hidrogênio em águas naturais (águas de superfície, subterrâneas, residuárias domésticas, etc.) é de grande importância em todas as reações químicas associadas com a formação, alteração e dissolução de minerais. O valor de pH da solução determinará a direção do processo de alteração.

As atividades biológicas tais como fotossíntese e respiração e fenômenos físicos tais como turbulência natural ou induzida influenciam a regulação do pH através de suas habilidades respectivas de diminuir e aumentar a concentração de CO₂ dissolvido.

As águas do tipo residuárias domésticas, podem ser consideradas naturais uma vez que apresentam em sua composição espécies carbônicas (principalmente o CO₂) e ácidos voláteis fracos tais como ácido acético, ácido propíonico, ácido butírico, etc. A interação de todos os sistemas de ácidos fracos estabelecerá o pH².

Diante do exposto, verifica-se que o parâmetro pH é de relevante importância para o controle de operação quando se trabalha com águas naturais.

A principal característica desta pesquisa é a análise de dois sistemas de importância no estudo de águas naturais, ou seja, (i) o sistema carbônico (H₂CO₃^{*} + H₂O) e (ii) o sistema acético (CH₃COOH + H₂O).

Estes sistemas de ácido fraco monoprótico (acético) e diprótico (carbono) requerem a definição de equações de equilíbrio e de balanço de massa para serem completamente definidos.

As equações de equilíbrio para cada dissociação são estabelecidas em se considerando conceitos de ação de massa e conceitos termodinâmicos. As equações de balanço de massa são desenvolvidas a partir da definição de parâmetros mensuráveis e que sejam expressos em termos das espécies do sistema analisado.

O conjunto de equações de equilíbrio e de balanço de massa não é suficiente para definir completamente o sistema sob investigação. Para contornar esta dificuldade, é mister que se utilize um parâmetro de medição que envolva um íon específico do sistema.

Na prática, este íon é o íon hidrogênio (H^+), uma vez que seu parâmetro de medição, ou seja, o pH, além de ser facilmente reproduzido, serve também como indicador das interações do sistema.

Alguns parâmetros do sistema analisado, tais como constantes de dissociação, pontos de equivalência, etc, podem sofrer a influência de certos fatores tais como temperatura e força iônica.

O efeito da temperatura se faz sentir notadamente sobre as constantes de dissociação do sistema pesquisado. Os estudos realizados, (geralmente trabalhos termodinâmicos, onde os valores das constantes foram determinados para diluição infinita) indicaram que as constantes de dissociação de um sistema de ácido orgânico fraco aumentam com o aumento da temperatura.

O efeito da força iônica é considerado sob o ponto de vista de concentração ativa e também influe nas constantes de dissociação.

Segundo Lowenthal e Marais⁷, um aumento de força iônica reduz a atividade de uma espécie iônica e também aumenta o valor da constante de dissociação.

Nesta tese propõe-se uma análise da influência da temperatura e da força iônica sobre a primeira constante de dissociação do sistema carbônico (K_1') e da constante de dissociação do sistema acético (K_a').

O método experimental utilizado para a determinação das constantes supra mencionadas foi a titulação de Gran, ou seja, um método experimental com fundamentos teóricos que permite a obtenção de duas funções matemáticas denominadas de Primeira e Segunda Funções de Gran (F_1 e F_2 respectivamente).

A utilização da Primeira Função de Gran, permite a obtenção de dois parâmetros que auxiliam sobre maneira a determinação da constante de dissociação de interesse, a saber:

(i) O coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio na escala molar, fH_{op}^+ e (ii) o volume de ácido forte mineral (HCl) necessário até o ponto de equivalência particular.

Esta função é desenvolvida na faixa de $3,00 \leq pH \leq 4,00$ para o sistema carbônico e na faixa de $2,00 \leq pH \leq 3,00$ para o sistema acético.

A Segunda Função de Gran permite a obtenção da constante de dissociação do sistema analisado. Caso este sistema seja diprótico, obter-se-á então a primeira constante experimental de dissociação do sistema.

As modelações dos sistemas carbônico e acético são mostrados no Capítulo II desta tese. O Capítulo III se constitui no desenvolvimento teórico das funções de Gran para os sistemas supra mencionados.

A metodologia experimental é apresentada no Capítulo IV, enquanto que, os resultados experimentais finais, (que foram obtidos a partir dos dados experimentais listados no apêndice A), são apresentados e discutidos no Capítulo V deste trabalho.

A fim de uma maior acuracidade nos resultados foi aplicado um método estatístico denominado "método dos mínimos quadrados", para a obtenção de alguns parâmetros auxiliares à determinação dos valores das constantes pesquisadas.

A obtenção dos dados de pH foi conseguida mediante o uso de uma célula eletroquímica tipo eletrodo de vidro acoplado a eletrodo de referência prata-cloreto de prata (célula com junção líquida). Entretanto, como todas as soluções do sistema carbônico se constituíam em soluções de baixa força iônica e ainda quase todas do sistema acético também eram de baixa força iônica, não foram calculados os Residuais de Potencial de Junção Líquida (RPJL) inerentes a este tipo de medição. Eles foram considerados como desprezíveis e os valores de pH obtidos (pH operacional) são aproximadamente iguais ao pH verdadeiro das soluções sob investigação.

É mister se afirmar que a Titulação de Gran tem vasta aplicação tanto em águas de baixa ou de alta força iônica.

Este método proporciona a determinação do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, da Alcalinidade, das constantes de dissociação de sistema de ácido fracos orgânicos, etc.

Resta salientar ainda, que o trabalho propõe a aplicação de um método que além de contribuir para o estudo de águas naturais, ainda pode ter vasta aplicação em outras atividades, ou seja na determinação de constantes de dissociação de ácidos fracos orgânicos, utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica, de tintas, etc. Poderá também ser utilizado em pesquisas científicas onde haja necessidade de um maior grau de acuracidade.

CAPÍTULO II

DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DOS SISTEMAS

CARBÔNICO E ACÉTICO

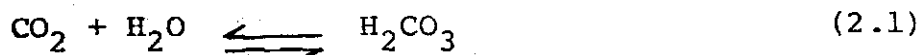
2.1 - Considerações Gerais

O sistema carbônico é considerado como a ferramenta básica para o entendimento das interações que ocorrem em águas naturais quer de baixa ou de alta força iônica, ou seja, águas de superfície, pluviais, subterrâneas, residuais orgânicas, de recirculação, de alta salinidade, etc.

O sistema em apreço, é constituído pelo ácido carbônico, H_2CO_3 , e gás carbônico molecularmente dissolvido, ou seja, bicarbonato, HCO_3^- e carbonato, CO_3^{2-} .

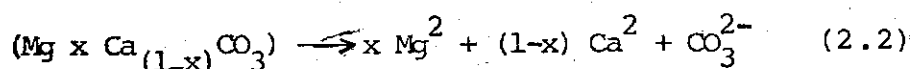
As fontes que originam tal sistema podem ser:

- (i) O gás carbônico, CO_2 , decorrente da oxidação biológica segundo a reação:



\rightleftharpoons indica uma dissociação parcial.

- (ii) minerais carbonatados dissolvidos que entram em contato com a água (por exemplo, as rochas dolomíticas), ou seja:



onde,

→ indica uma dissociação total.

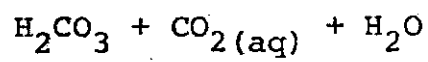
No caso de águas residuárias orgânicas possíveis de sofrer uma degradação biológica, em particular, no processo de fermentação por meio de microrganismos anaeróbicos, além do sistema carbônico, há formação de outros produtos tais como metano e ácidos orgânicos fracos.

O ácido acético, CH_3COOH , neste processo, se constitui no precursor para a produção de aproximadamente, setenta por cento, 70% de metano e gás carbônico produzidos.

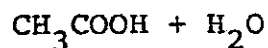
Há, portanto, uma necessidade de se conhecer e investigar o comportamento químico de ácidos orgânicos que sejam não somente de interesse a processos de tratamento biológico de águas residuárias, mas também, que governam as águas naturais terrestres.

Ante o exposto, são apresentados nos itens deste capítulo o desenvolvimento teórico dos seguintes sistemas:

- (1) Sistema carbônico de águas naturais:



- (2) Sistema acético em água pura:



2.2 - A Modelação do Sistema $\underline{\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}}$

A modelação ou desenvolvimento teórico do sistema carbônico desta monografia tem por base aquela aperfeiçoada por Loewenthal e Marais⁷ para águas de baixa força iônica.

nica. Entretanto, algumas modificações foram introduzidas a fim de incorporar os efeitos de alta força iônica e do tipo de medição dos parâmetros de interesse da pesquisa, a saber:

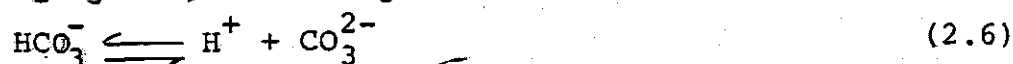
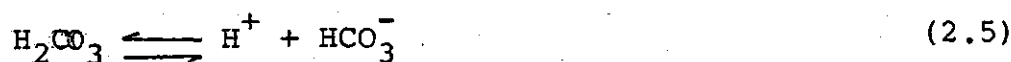
- (i) considerando a força iônica do sistema carbônico analisado neste trabalho, tornou-se necessário incorporar-se os coeficientes de atividade das espécies do sistema; em particular, o coeficiente de atividade do íon hidrogênio.
- (ii) tendo em vista a utilização de medição eletrométrica a fim de determinar o parâmetro pH, é conveniente se expressar as equações de equilíbrio do sistema carbônico com o íon hidrogênio sob forma de atividade. Neste caso, o parâmetro pH é definido segundo Sørensen e Linderstrøm-Lang^{4, 9} (1924) como sendo:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad (2.3)$$

onde,

() indica atividade ou concentração ativa.

As espécies carbônicas juntamente com o íon hidrogênio, H^+ , e íon hidroxila, OH^- , da água, existem sob um estado de equilíbrio dinâmico que é descrito pelas seguintes reações de dissociação:



As concentrações de cada espécie do sistema $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ são descritas por uma série de equações de equilíbrio, a saber:

$$(\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-) / \text{H}_2\text{CO}_3^* = K_1 \quad (2.8)$$

$$(\text{H}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-) = K_2 \quad (2.9)$$

$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = K_w \quad (2.10)$$

onde,

$$\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) \quad \text{e para atividade unitária.}$$

K_1 e K_2 = Primeira e segunda constante de dissociação do sistema carbônico.

K_w = Constante de dissociação da água, igual a 10^{-14} a 25°C .

[] = representa concentração molar moles.l⁻¹ ou M.

A atividade de uma espécie iônica tal que X é definida como sendo o produto de sua concentração molar pelo seu coeficiente de atividade; ou seja:

$$(X) = f_x \cdot [X] \quad (2.11)$$

onde,

f_x = Coeficiente de atividade da espécie iônica X na escala molar.

Aplicando-se a definição de atividade dada pela equação (2.11) para as espécies carbônicas e para o íon oxidri-la da água nas equações (2.8 a 2.10), obtém-se:

$$(\text{H}^+) \cdot f_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_1$$

ou seja,

$$(H^+) [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = K_1 / f_{HCO_3^-} = K_1' \quad (2.12)$$

onde,

$f_{HCO_3^-}$ = coeficiente de atividade para o íon bicarbonato na escala molar.

K_1' = primeira constante de dissociação do sistema carbônico e que incorpora os efeitos de atividade.

De forma similar, para as equações (2.9 a 2.10), obtêm-se:

$$(H^+) f_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}] / f_{HCO_3^-} [HCO_3^-] = K_2$$

ou seja,

$$(H^+) [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = K_2 \cdot f_{HCO_3^-} / f_{CO_3^{2-}} = K_2' \quad (2.13)$$

onde,

$f_{CO_3^{2-}}$ = coeficiente de atividade do íon carbonato na escala molar.

K_2' = segunda constante de dissociação do sistema carbônico, incorporando os efeitos de atividade.

e

$$(H^+) f_{OH^-} [OH^-] = K_w$$

ou seja,

$$(H^+) [OH^-] = K_w / f_{OH^-} \quad (2.14)$$

onde,

f_{OH^-} = coeficiente de atividade do íon oxidrila da água na escala molar.

A análise do sistema $H_2CO_3^* + H_2O$; ou seja, do sistema carbônico em água pura mostra que existem cinco parâmetros desconhecidos; a saber: as concentrações de $H_2CO_3^*$, HCO_3^- e CO_3^{2-} do sistema carbônico e aquelas de H^+ e OH^- do sistema água.

Com vistas à completa definição do sistema ora sob análise, verifica-se a necessidade de se determinar cinco equações. Três destas equações são dadas pelas equações de equilíbrio do sistema; ou seja, as equações (2.12 a 2.14). As demais equações devem ser dadas com parâmetros mensuráveis e expressas em termos das espécies do sistema. Uma delas é dada pela definição de pH, equação (2.3); ou seja, aplicando-se a definição de atividade:

$$pH = -\log(a_{H^+}) = -\log f_{H^+} [H^+] \quad (2.15)$$

e

$$f_{H^+} \cdot [H^+] = 10^{-pH} \quad (2.16)$$

onde,

f_{H^+} = coeficiente de atividade real do íon hidrogênio na escala molar.

A última equação requerida para a definição do sistema carbônico em água pura é dada por uma expressão de balanço de massa no sistema carbônico, a saber:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.17)$$

onde,

C_T = concentração total das espécies carbônicas em solução, em moles l^{-1} .

Portanto, caso C_T e (H^+) possam ser medidas, todos os demais parâmetros podem ser determinados.

As espécies do sistema e água, bem como pH e C_T podem ser representadas pictoricamente por meio de um diagrama elaborado por Bjerrum⁷ e denominado de diagrama pH x $-\log$ espécies ou pH x pC_T (ver Fig. 2.1).

A observação detalhada da Fig. 2.1 mostra que:

- (a) As linhas de (H^+) e (OH^-) se interceptam em $pH = pC_T = 7,0$ e tem como origem os pontos de pH 0 e 14 e possuem declividade -1 e $+1$, respectivamente.
- (b) As linhas $[H^+]$ e $[OH^-]$ se encontram a $-\log fH^+$ e $-\log fOH^-$ acima das linhas de (H^+) e (OH^-) , respectivamente.
- (c) Na região de pH onde $pH \leq pK_1'$; ou seja, $(H^+) \gg K_1'$, a linha $H_2CO_3^*$ é representada pela linha horizontal de C_T enquanto que as linhas HCO_3^- e CO_3^{2-} apresentam declividade $+1$.
- (d) No ponto onde $pH = pK_1'$; ou $(H^+) = K_1'$, as linhas $H_2CO_3^*$ e (HCO_3^-) são iguais e se interceptam à $\log 2$ unidades abaixo da linha de C_T .

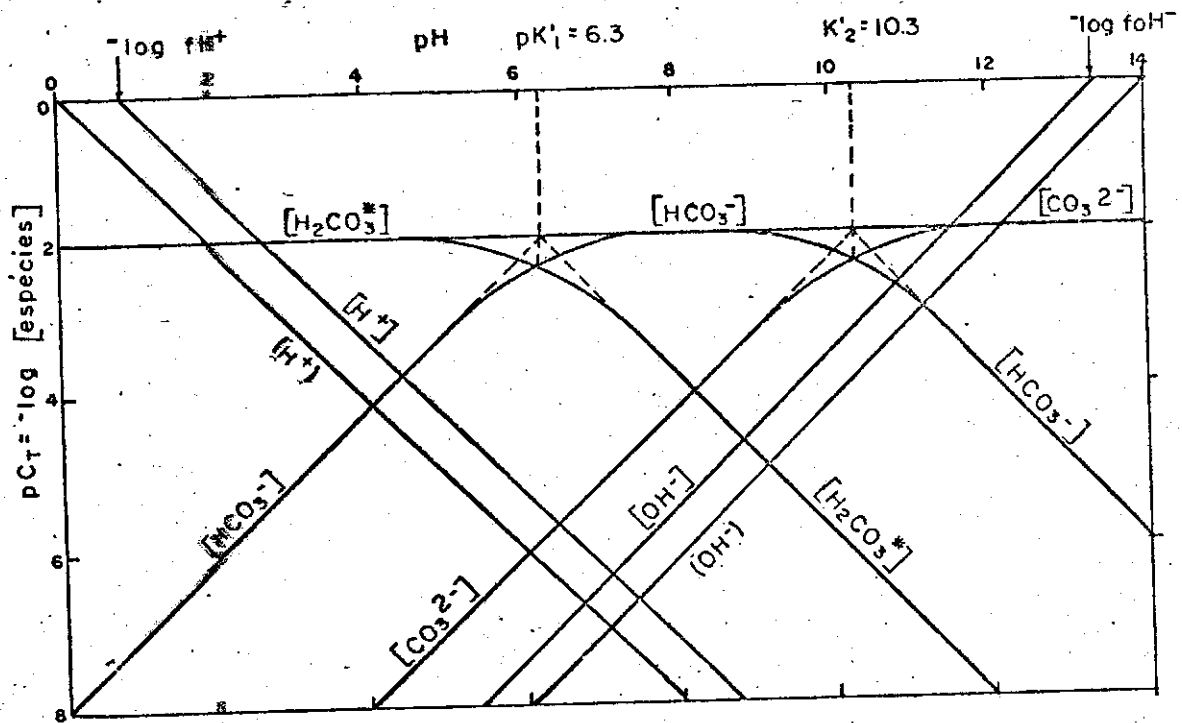


Fig. 2.1 - "Distribuição das Espécies Carbônicas com o pH para $C_T = 10^{-2} \text{ M}$, $pK_1' = 6.3$, $pK_2' = 10.3$ e $T = 25^\circ \text{C}$."

- (e) Na região de pH onde $pK_1' \ll pH \ll pK_2'$, ou seja, $K_1' \gg (H^+) \gg K_2'$, a linha $[H_2CO_3^*]$ é reta e tem declividade -1 enquanto que a linha HCO_3^- é horizontal e corresponde à linha de C_T e a linha $[CO_3^{2-}]$ é reta e tem declividade +1;
- (f) No ponto onde $pH = pK_2'$; ou $(H^+) = K_2'$, as linhas $[HCO_3^-]$ e $[CO_3^{2-}]$ são iguais e se interceptam a $\log 2$ unidades abaixo da linha de C_T ;
- (g) Finalmente, na região onde $pH \gg pK_2'$; ou seja, $(H^+) \ll K_2'$, as linhas de $[H_2CO_3^*]$ e de $[HCO_3^-]$ apresentam declividade -1 enquanto que a linha $[CO_3^{2-}]$ é horizontal e tem a mesma representação de C_T .

Na prática, geralmente o valor da concentração total das espécies carbônicas não é conhecido. Esta concentração, em águas naturais, é um parâmetro de medição difícil, já que exige um equipamento sofisticado de medição denominado "Analisador de Carbono Inorgânico". Consequentemente, torna-se necessária a definição de um parâmetro que, além de ser facilmente mensurável, seja também expresso em termos das espécies do sistema sob análise.

Este é o caso dos parâmetros alcalinidade e acidez e suas formas. Portanto, caso a alcalinidade ou a acidez sejam conhecidas, o sistema $H_2CO_3^* + H_2O$ poderá ser completamente definido.

Em termos práticos, a alcalinidade é medida por meio de uma titulação onde um ácido forte padronizado é adicionado à uma amostra de água até que o pH iguale a um dos três

pontos de equivalência em particular.

Na teoria, a alcalinidade implica na existência de uma base forte que juntamente com uma solução carbônica e equivalente (ou de H_2CO_3^* ou HCO_3^- ou CO_3^{2-}) estabelece um pH observado.

De forma similar, a titulação acidimétrica requer que a amostra seja titulada com uma base forte padronizada até um certo ponto de equivalência. A definição teórica de acidez implica na existência de um ácido forte que juntamente com uma solução carbônica equivalente estabelece um determinado pH.

Pelo exposto acima, observa-se a necessidade de se definir soluções equivalentes e pontos de equivalência de um sistema em solução aquosa.

O sistema carbônico, semelhantemente à um sistema de ácido fraco diprótico, apresenta três soluções equivalentes (já citadas anteriormente) e três pontos de equivalência portanto existem três formas de alcalinidade e três formas de acidez.

A solução equivalente é aquela que contém x moles da solução que fornecerá as espécies inerentes à esta solução em 1 litro de água. O ponto de equivalência é obtido através da elaboração de uma equação definida por Loewenthal e Marais⁷ (1976) como sendo a "equação de balanço de prótons".

Nesta equação, são considerados níveis de prótons, onde o nível de zero próton corresponde às espécies antes de sua variação em termos de protonação. Esta variação mostra que, após a adição da água, as espécies podem ganhar ou perder prótons (neste caso o próton escolhido é o íon hidroro

gênio) de acordo com um certo esquema.

A equação de balanço de prótons é obtida ao se igualar a soma das espécies que ganham prótons com aquela das espécies que perdem prótons.

Com a finalidade de um maior esclarecimento sobre a equação de balanço de prótons e sobre pontos de equivalência do sistema carbônico, considere-se o seguinte exemplo:

"Determinar o pH das seguintes soluções equivalentes":

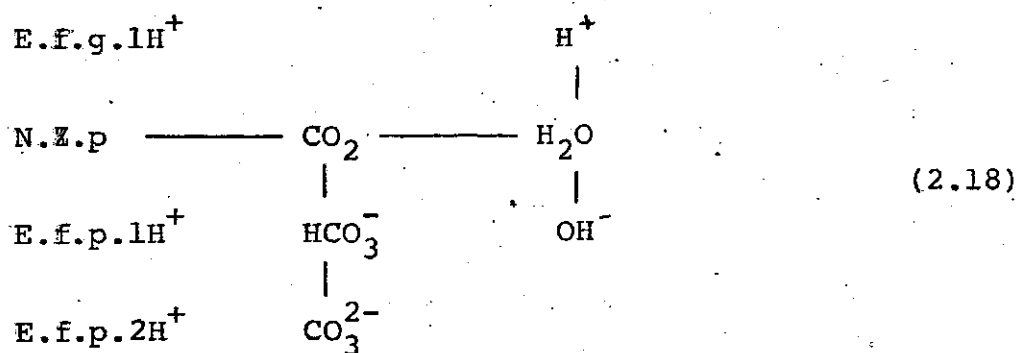
(a) C_T moles l^{-1} de CO_2

(b) C_T moles l^{-1} de $BHCO_3$

(c) C_T moles l^{-1} de B_2CO_3

onde B^+ representa uma base forte.

(a) A equação de balanço de prótons para a solução equivalente de CO_2 é obtida a partir do seguinte esquema:



onde,

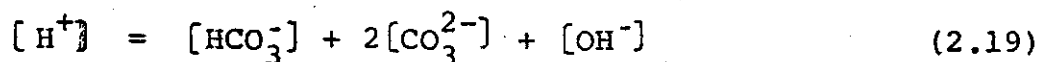
N.Z.p = nível de zero próton

E.f.g. H^+ = espécies formadas pelo ganho de H^+

E.f.p. H^+ = espécies formadas pela perda de H^+

Iguando-se a soma das espécies formadas pelo ganho de íon hidrogênio com aquela das espécies formadas pela per

da de H^+ ou ainda para satisfazer a condição de eletro-neutralidade da solução, obtém-se, a equação de balanço de prótons, a saber:

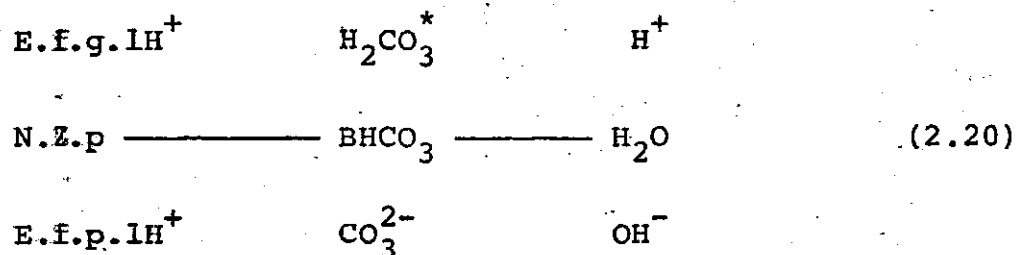


linha A

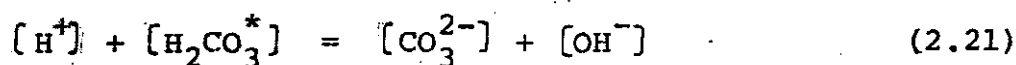
linha B

A interseção das linhas A e B no diagrama pH x $p C_T$ define o pH estabelecido no sistema sob análise, ou seja, o primeiro ponto de equivalência do sistema carbônico (na Fig. 2.2 este ponto de equivalência está indicado por pHe_1).

(b) O esquema para adição de C_T moles de $BHCO_3$ em 1 litro de água é dado por:



ou seja, para a eletro-neutralidade da solução, obtém-se:



linha C

linha D

A interseção das linhas C e D define o segundo ponto de equivalência do sistema carbônico, ou seja, pHe_2 na Fig. 2.2.

(c) A adição de C_T moles de B_2CO_3 em 1 litro de água resulta na seguinte equação de balanço de prótons:

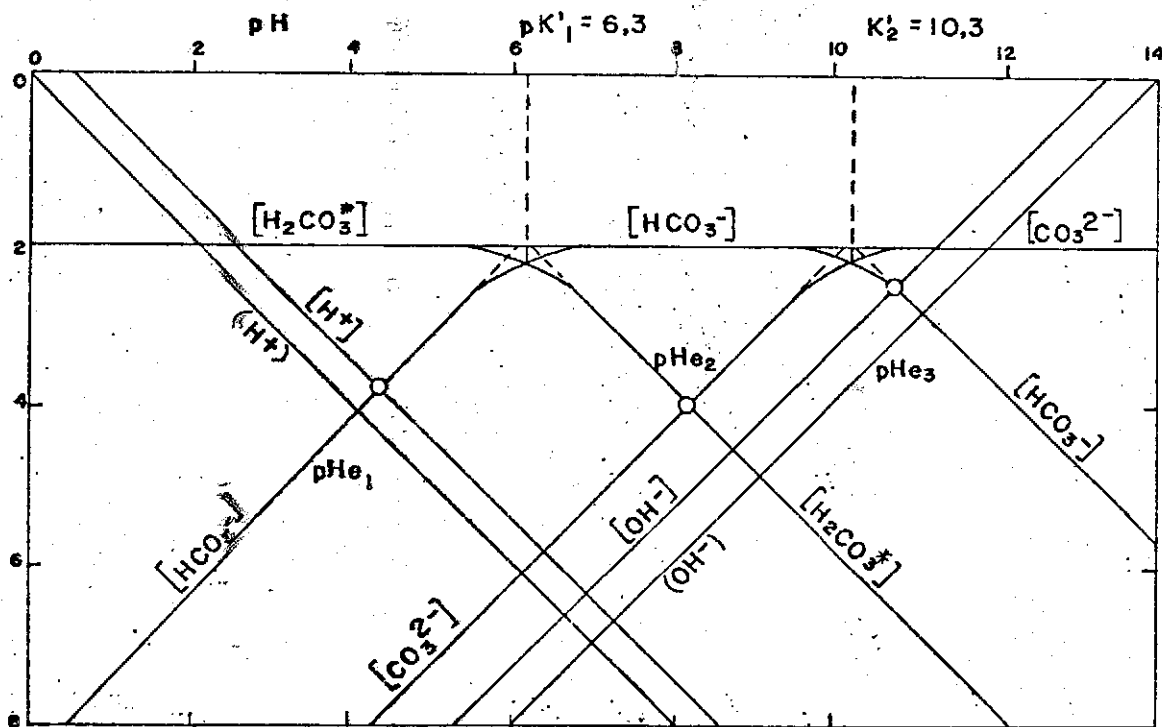
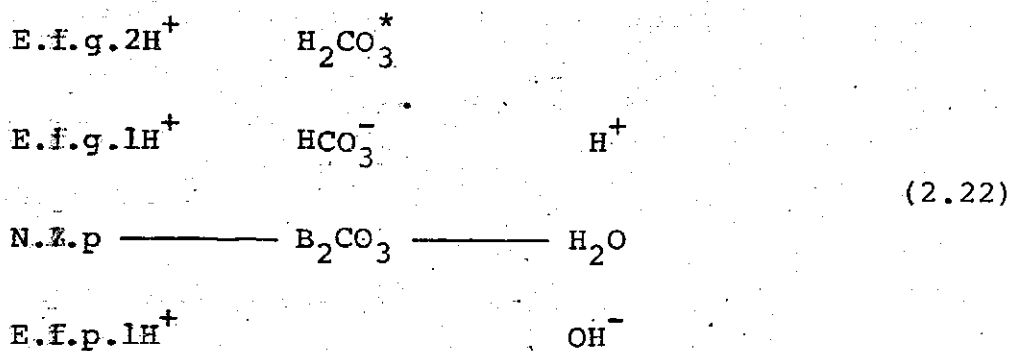


Fig. 2.2 - "A identificação dos pontos de Equivalência do Sistema Carbônico no Diagrama pH x pc_T para $c_T = 10^{-2}$ M, $pK'_1 = 6,3$, $pK'_2 = 10,3$ e $T = 25^\circ C$."



ou seja,

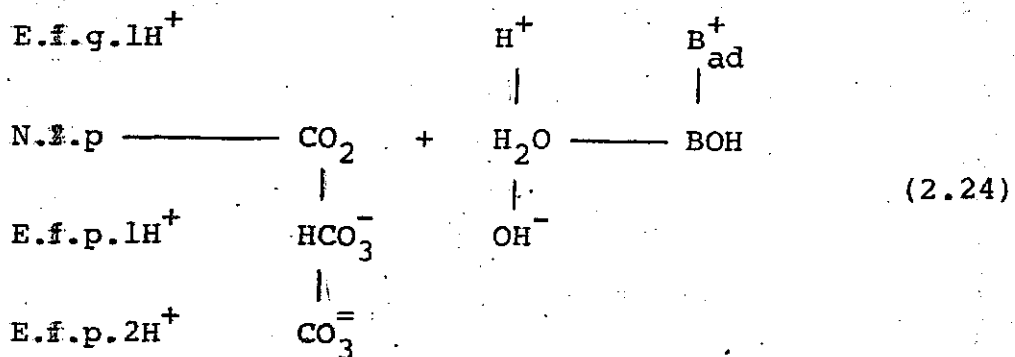
$$\begin{array}{rcc}
 [\text{H}^+] & + & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{OH}^-] \\
 \text{linha E} & & \text{linha F}
 \end{array} \quad (2.23)$$

De forma similar aos outros casos, a interseção das linhas E e F no diagrama pH x pC_T define o terceiro ponto de equivalência do sistema carbônico; ou seja, pHe_3 na Fig. 2.2.

Considere-se, agora que uma água natural tem um pH de 6,5 e é representada pela Fig. 2.2, com relação às soluções equivalentes, esta água pode ser interpretada como:

- (i) Uma solução equivalente de $\text{CO}_2 + x$ moles l^{-1} de uma base forte tal BOH.
- (ii) Uma solução equivalente $\text{HCO}_3^- + y$ moles l^{-1} de um ácido forte tal que HCl.

A equação de balanço de prótons para o caso (i) é obtida a partir do seguinte esquema:



ou seja,

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+]_{\text{ad}} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (2.25)$$

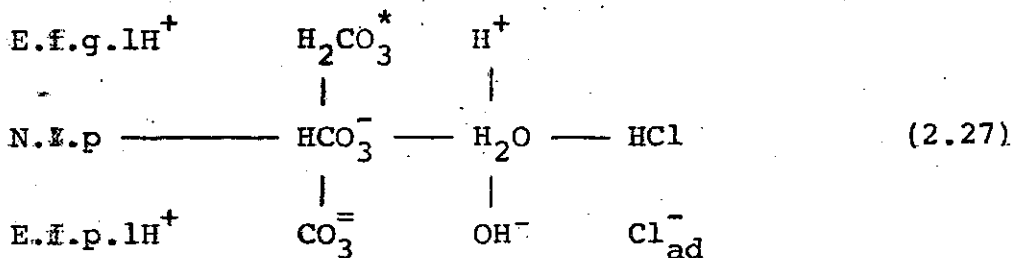
$[\text{B}^+]_{\text{ad}}$ = concentração da base forte adicionada ou alcalinidade total do sistema carbônico moles l^{-1}

ou seja,

$$[\text{Alc.}] = [\text{B}^+]_{\text{ad}} = -[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (2.26)$$

Portanto, se o pH está acima do ponto de equivalência pHe_1 , obtém-se a alcalinidade total ou alcalinidade do sistema carbônico.

No caso (ii), a equação de balanço de prótons é obtida da seguinte forma:



ou seja,

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]_{\text{ad}} \quad (2.28)$$

onde,

Cl^-_{ad} = concentração de ácido forte adicionado ou acidez HCO_3^* ou como é denominada na prática acidez de CO_2

ou seja,

$$[Ac_2 HCO_3^-] = [Cl^-]_{ad} = [H^+] + [H_2CO_3^*] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (2.29)$$

Portanto, se o pH estiver abaixo do ponto de equivalência pHe_2 , obtém-se a Acidez HCO_3^- , ou Acidez de CO_2 .

Com relação ao ponto de equivalência $H_2CO_3^*$, se o pH estiver abaixo de pHe_1 aplica-se uma titulação acidimétrica que define a Acidez Mineral ou Alcalinidade Negativa, a saber:

$$[Ac_2 H_2CO_3^*] = [Cl^-]_{ad} = [H^+] - [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] \quad (2.30)$$

onde,

$[Ac_2 H_2CO_3^*]$ = Acidez Mineral ou Alcalinidade Negativa.

No caso do ponto de equivalência HCO_3^- , se o pH estiver acima de pHe_2 , a titulação é alcalimétrica e define a alcalinidade à Fenolftaleína que é dada pela seguinte equação:

$$[AlHCO_3^-] = [B^+]_{ad} = -[H^+] - [H_2CO_3^*] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (2.31)$$

onde,

$AlHCO_3^-$ = Alcalinidade à Fenolftaleína ou Acidez de CO_2 negativa.

Resta agora definir as formas de Alcalinidade e de Acidez com relação ao ponto de equivalência pHe_3 . Para tal finalidade, considere-se que são adicionadas C_T moles de CO_3^{2-} à 1 litro de água. Caso o pH esteja abaixo de pHe_3 , procede-se à uma titulação acidimétrica que define a Acidez total ou Acidez do sistema carbônico; a saber:

$$[Ac_z CO_3^{2-}] = [Cl^-]_{ad} = 2[H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-] \quad (2.32)$$

onde,

$$[Ac_z CO_3^{2-}] = \text{Acidez total ou simplesmente Acidez}$$

Se o pH estiver acima de pHe_3 , aplica-se uma titulação alcalimétrica caústica e que é representada pela equação:

$$[Alc CO_3^{2-}] = [B^+]_{ad} = -2[H_2CO_3^*] - [HCO_3^-] - [H^+] - [OH^-] \quad (2.33)$$

onde,

$$[Alc CO_3^{2-}] = \text{Alcalinidade caústica ou acidez negativa.}$$

As três formas de alcalinidade e de acidez para o sistema carbônico estão indicados na Fig. 2.3

A alcalinidade total e a acidez total são os parâmetros mais práticos de serem medidos, uma vez que eles não são restritos pelo pH inicial no mesmo grau quanto as demais formas de alcalinidade e de acidez. Entretanto, em análises práticas de águas naturais a determinação da alcalinidade é mais utilizada. Isto se explica porque o ponto de equivalência $H_2CO_3^*$ pode ser facilmente identificado enquanto que o ponto final de CO_3^{2-} é geralmente difícil de ser iden

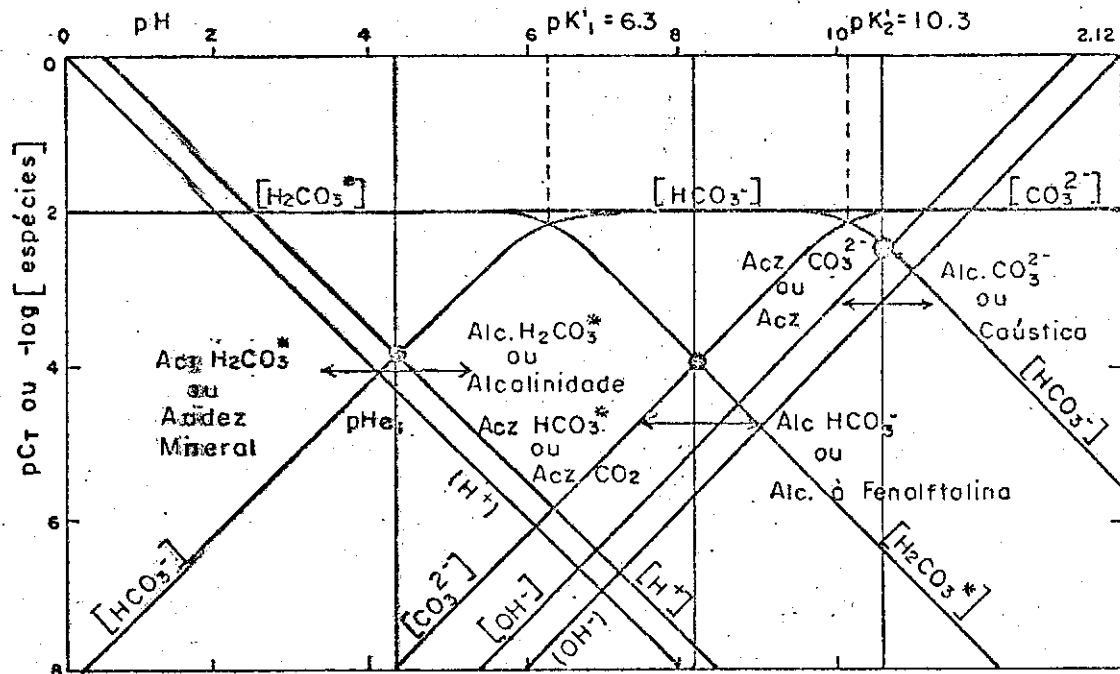


Fig. 2.3 - "Formas de Alcalinidade e de Acidez para o Sistema Carbônico."

tificado.

A partir da obtenção dos parâmetros alcalinidade e pH e das equações de equilíbrio, equações (2.12 e 2.13), torna-se possível a determinação das concentrações das espécies carbônicas; ou seja, em se aplicando as seguintes equações:

$$[H_2CO_3^*] = \{Alc - [OH^-] + [H^+] / \{K_1'/(H^+) + 2K_1'K_2'/(H^+)^2\} \} \quad (2.34)$$

$$[HCO_3^-] = \{Alc - [OH^-] + [H^+] / \{1 + 2K_2'/(H^+)\} \} \quad (2.35)$$

$$[CO_3^{2-}] = \{Alc - [OH^-] + [H^+] / \{2 + (H^+)/K_2'\} \} \quad (2.36)$$

A concentração total das espécies carbônicas, C_T , pode também ser expressa em termos de alcalinidade e de (H^+) ; ou seja, a partir das equações (2.17 e 2.34 a 2.36) obtêm-se:

$$C_T = \left\{ \frac{(H^+)}{K_1'} + \frac{K_2'}{(H^+)} + 1 \right\} \left\{ Alc - [OH^-] + [H^+] / 1 + 2K_2'/(H^+) \right\} \quad (2.37)$$

Algumas das formas de alcalinidade e de acidez estão inter-relacionadas a partir das seguintes equações:

(a) A partir das equações (2.26 e 2.32), obtêm-se:

$$Alc + Ac_z = 2 C_T \quad (2.38)$$

$$Alc - Ac_z = 2AlcHCO_3^- \quad (2.39)$$

(b) A partir das equações (2.32 e 2.26) vem que:

$$Ac_z - Alc = 2Ac_zHCO_3^- \text{ ou } 2Ac_z \text{ de } CO_2 \quad (2.40)$$

As interrelações entre C_T e as várias formas de alcalinidade e de acidez para o sistema carbônico são ilustradas por meio de um diagrama de massas (ver Fig. 2.4).

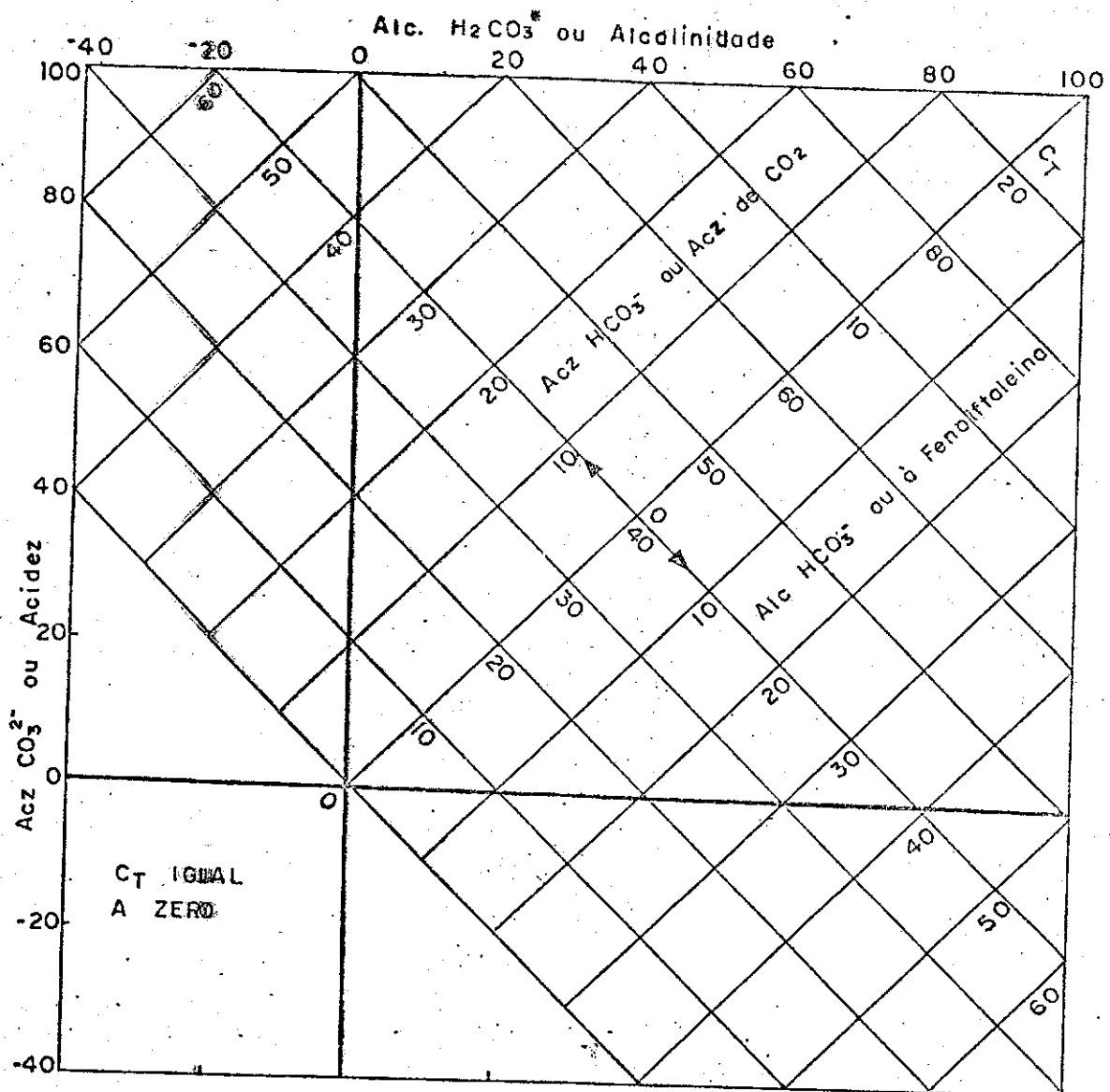
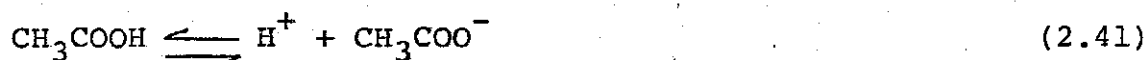


Fig. 2.4 - "Interrelação entre C_T e as várias Formas de Alcalinidade e de Acidez."

2.3 - Descrição do Sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

As espécies do sistema acético, ou seja, ácido acético, CH_3COOH e íon acetato CH_3COO^- , juntamente com os íons oxidrilas e hidrogênio da água se encontram em um estado de equilíbrio dinâmico que é descrito pelas seguintes equações de dissociação:



As concentrações de cada espécie podem ser descritas por equações de equilíbrio, a saber:

$$(\text{H}^+) (\text{CH}_3\text{COO}^-) / \text{CH}_3\text{COOH} = K_a \quad (2.43)$$

$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = K_w \quad (2.44)$$

onde,

K_a e K_w = constantes de dissociação do sistema acético e da água, respectivamente.

() indica concentração ativa ou atividade.

Aplicando-se nas equações (2.43 e 2.44) a definição de atividade dada pela equação (2.11) vem que:

$$(\text{H}^+) [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = f_{\text{CH}_3\text{COOH}} / f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot K_a = K'_a \quad (2.45)$$

e

$$(\text{H}^+) f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}] = K_w$$

ou seja,

$$[H^+] [OH^-] = K_w / f_{OH^-} \quad (2.46)$$

onde,

K'_a = constante de dissociação do sistema acético e que in corpora os efeitos de atividade.

f = indica coeficiente de atividade de uma espécie iônica na escala molar.

[] indica concentração molar, em moles l^{-1}

Observa-se nas equações (2.45 e 2.46) que o íon hi drogênio está sob forma de concentração ativa. Isto se deve ao fato de que a medição eletrométrica de pH requer que sua definição seja em termos de atividade, e não de concentração molar, ou seja, aplicando-se a equação (2.15) vem que:

$$pH = -\log(H^+) = -\log f_{H^+} - \log [H^+] \quad (2.47)$$

A análise do sistema $CH_3COOH + H_2O$ mostra que exis tem quatro parâmetros incógnitos, ou seja, as concentrações de CH_3COOH , CH_3COO^- , H^+ e OH^- . Portanto, são necessárias quatro equações para completa definição do sistema ácido a cético em água pura. Duas destas equações são fornecidas pe las equações de equilíbrio do sistema analisado, ou seja, as equações (2.45 e 2.46). A terceira equação é dada pela definição de pH, equação (2.47). A quarta expressão necessá ria para completa definição do sistema acético em água pura é obtida mediante um balanço de massa no sistema acético; ou seja:

$$C_{Ta} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (2.48)$$

onde,

C_{Ta} = concentração total das espécies do sistema acético na escala molar, em moles l^{-1} .

As equações (2.45 a 2.48) se constituem nas equações gerais para a elaboração do diagrama pH x - log espécies) ou pH x p C_{Ta} ; adaptado para o sistema acético. A Fig. 2.5 mostra o diagrama pH x p C_{Ta} para valores hipotéticos de C_{Ta} e pK'_a .

A análise da Fig. 2.5 mostra que:

(a) As linhas (H^+) e (OH^-) se interceptam em $pH = p C_{Ta} = 7,0$. A linha de (H^+) para $pH = 0$ e $p C_{Ta} = 0$ começa em zero e tem declividade -1, enquanto que a linha (OH^-) para $pH = 14$ e $p C_{Ta} = 0$ tem declividade +1.

(b) A linha [H^+] tem declividade -1 e para $\log H^+ = 0$ então $pH = -\log fH^+$; ou seja, a linha [H^+] está a $-\log fH^+$ unidades acima da linha (H^+).

(c) A linha [OH^-] tem declividade +1 e está a $-\log fOH^-$ acima da linha [OH^-].

(d) Na região de pH onde $pH \ll pK'_a$ ou $(H^+) \gg K'_a$ o traço do das espécies [CH_3COOH] e [CH_3COO^-] é o seguinte:

A partir da equação (2.45) tirando-se o valor de [CH_3COOH] vem que:

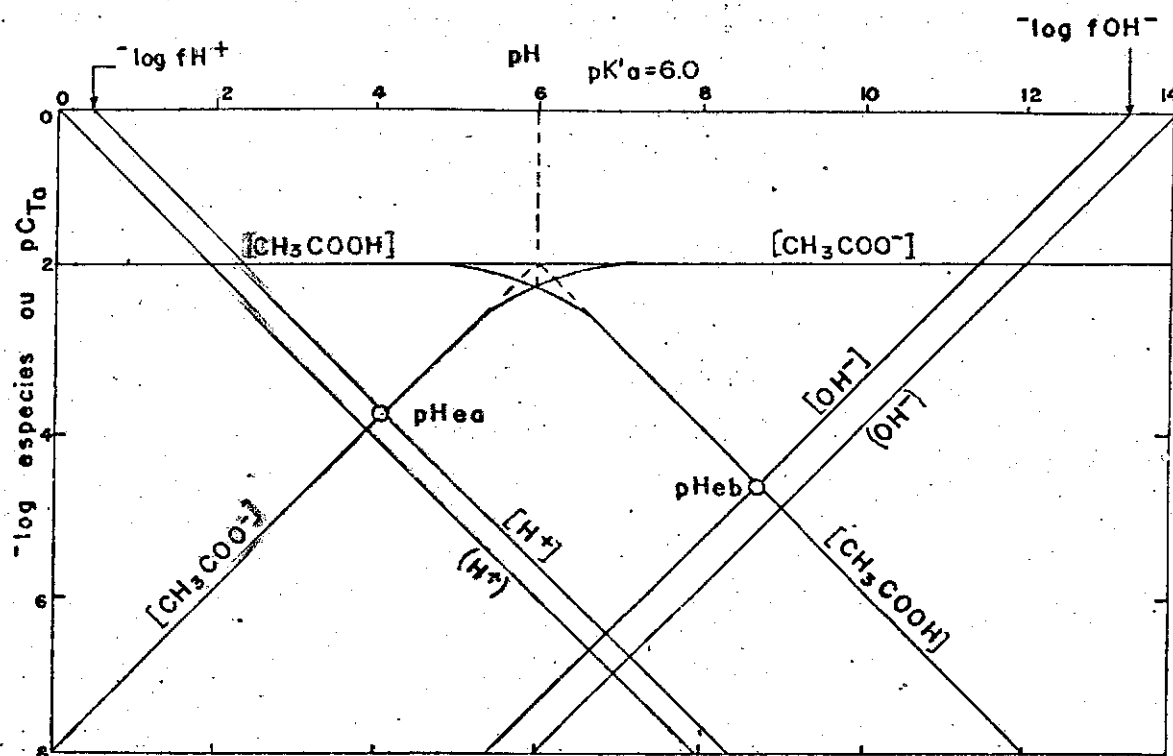


Fig. 2.5 – "Diagrama pH x pC_{T0} para o sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ e para $C_{T0} = 10^{-2}$ moles.l⁻¹ e $pK'_a = 6.0$."

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{H}^+) [\text{CH}_3\text{COO}^-] / K'_a \quad (2.49)$$

Substituindo-se esta equação naquela de C_{Ta} ou equação (2.48)

$$C_{\text{Ta}} = (\text{H}^+) [\text{CH}_3\text{COO}^-] / K'_a + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

ou seja, resolvendo-se para CH_3COO^- vem que:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{Ta}} / 1 + (\text{H}^+) / K'_a$$

ou seja,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{Ta}} \cdot K'_a / K'_a + (\text{H}^+) \quad (2.50)$$

e

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{Ta}} (\text{H}^+) / K'_a + (\text{H}^+) \quad (2.51)$$

Tomando-se o logaritmo decimal das equações (2.50 e 2.51):

$$\log [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \log C_{\text{Ta}} + \log K'_a - \log K'_a + (\text{H}^+)$$

ou seja,

$$\log [\text{CH}_3\text{COO}^-] = -p C_{\text{Ta}} - pK'_a - \log K'_a + (\text{H}^+) \quad (2.52)$$

e

$$\log \text{CH}_3\text{COOH} = \log C_{\text{Ta}} + \log (\text{H}^+) - \log K'_a + (\text{H}^+)$$

ou seja,

$$\log [\text{CH}_3\text{COOH}] = -p C_{\text{Ta}} - \text{pH} - \log K'_a + (\text{H}^+) \quad (2.53)$$

Para $(\text{H}^+) \gg K'_a$, K'_a é desprezível e o traçado das li

nhas CH_3COOH e CH_3COO^- são obtidos a partir das equações (2.52 e 2.53); ou seja:

$$\log[\text{CH}_3\text{COO}^-] \equiv -p C_{\text{Ta}} - pK'_a - \log(\text{H}^+)$$

ou seja, a partir da definição de pH

$$\log[\text{CH}_3\text{COO}^-] \equiv -p C_{\text{Ta}} - pK'_a + \text{pH} \quad (2.54)$$

e

$$\partial \log[\text{CH}_3\text{COO}^-] / \partial \text{pH} = +1$$

logo, a linha CH_3COO^- é reta e tem declividade +1.

No caso da linha $[\text{CH}_3\text{COOH}]$; obtém-se:

$$\log[\text{CH}_3\text{COOH}] \equiv -p C_{\text{Ta}} - \text{pH} + \text{pH}; \quad \text{ou seja,}$$

$$\log[\text{CH}_3\text{COOH}] \equiv -p C_{\text{Ta}} \quad (2.55)$$

ou seja, a linha $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ é horizontal e segue a linha de C_{Ta} .

(e) No ponto onde $\text{pH} = pK'_a$ ou $(\text{H}^+) = K'_a$, as linhas $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ e $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ são iguais; ou seja, a partir da equação (2.52 ou 2.53):

$$\log[\text{CH}_3\text{COOH}] = \log[\text{CH}_3\text{COO}^-] = -p C_{\text{Ta}} - \text{pH} - \log 2(\text{H}^+)$$

ou seja,

$$\log[\text{CH}_3\text{COOH}] = \log[\text{CH}_3\text{COO}^-] = -p C_{\text{Ta}} - \log 2 \quad (2.56)$$

Portanto, as linhas $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ e $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ se interceptam a $\log 2$ unidades abaixo da linha de C_{Ta} .

(f) Na região de pH onde $pH \gg K'_a$ ou $(H^+) \ll K'_a$ verifica-se o seguinte:

O traçado da linha $[CH_3COOH]$ é dado por:

$$\begin{aligned} \log [CH_3COOH] &\equiv -pC_{Ta} - pH - \log K'_a \\ \log [CH_3COOH] &\equiv -pC_{Ta} - pH + pK'_a \end{aligned} \quad (2.57)$$

e

$$\partial \log [CH_3COOH] / \partial pH = -1$$

Portanto, a linha $[CH_3COOH]$ é reta e tem declividade -1. Já o traçado da linha $[CH_3COO^-]$ é obtido a partir da condição de pH supra citada e da equação (2.52); ou seja,

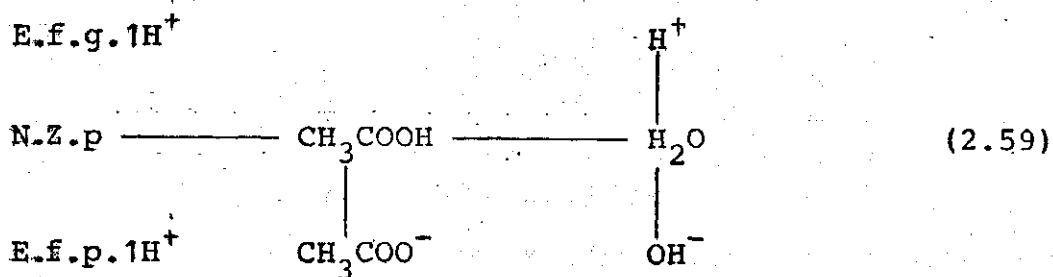
$$\begin{aligned} \log [CH_3COO^-] &\equiv -pC_{Ta} - pK_a + pK_a \\ \log [CH_3COO^-] &\equiv -pC_{Ta} \end{aligned} \quad (2.58)$$

ou seja, a linha $[CH_3COO^-]$ é horizontal e tem a mesma intensidade que C_{Ta} .

Ainda com relação à Fig. 2.5, observa-se a existência de dois pontos de equivalência:

pHe_a e pHe_b . Ponto de equivalência já foi definido anteriormente neste Capítulo (ver item 2.2).

No caso em particular do sistema acético, considere-se inicialmente que uma solução é preparada ao se adicionar C_{Ta} moles de ácido acético em um litro de água; ou seja, uma solução equivalente CH_3COOH . Para a determinação do ponto de equivalência é necessário o desenvolvimento da equação de balanço de prótons, a partir do seguinte esquema:



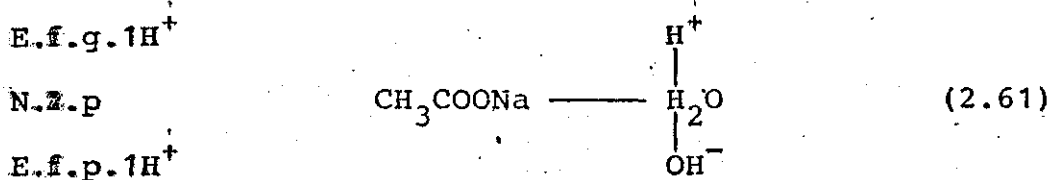
A equação de balanço de prótons para o esquema acima é obtida ao se igualar a soma das espécies que ganham prótons com aquela que perdem prótons; ou seja:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2.60)$$

linha A linha B

A interseção das linhas A e B define o ponto de equivalência pH_a da Fig. 2.6.

De forma similar, em se considerando uma solução C_{Ta} moles de acetato; ou seja, por exemplo CH_3COONa em 1 litro de água pura a equação de balanço de prótons é dada por:



ou seja,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (2.62)$$

linha C linha D

A interseção das linhas C e D define o ponto de equivalência pH_b , que no caso da Fig. 2.6 é dado pelo pH estabelecido pela adição de 0,01 moles de acetato de sódio a um litro de água. A solução neste caso, é dita equivalente do íon acetato ou de CH_3COO^- .

Pelo exposto acima, o sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ pode ser completamente definido ao se determinar as equações de equilíbrio do ácido acético e da água, o pH e a concentração total das espécies do sistema acético; C_{Ta} .

Entretanto, às vezes, torna-se bastante difícil de determinar o valor de C_{Ta} ou este parâmetro é desconhecido e há necessidade de se definir outro parâmetro. Este parâmetro deve ser de fácil medição e expresso em termos das espécies do sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Este é o caso dos parâmetros alcalinidade e acidez e suas formas.

Um sistema de ácido fraco monoprótico em água pura, tal que $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ apresenta dois pontos de equivalência. Para cada ponto de equivalência existe uma forma de alcalinidade e uma forma de acidez, dependendo se o pH é maior ou menor do que o ponto de equivalência em particular; ou seja:

(1) Considere-se uma solução equivalente CH_3COOH :

1.a) Se o pH de uma amostra de água está acima do ponto de equivalência CH_3COOH ou pHe_a , a solução é tida como sendo preparada ao se misturar $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ e uma base forte (por exemplo, BOH). A concentração molar de base forte é denominada de alcalinidade total ou simplesmente alcalinidade e é obtida a partir da seguinte equação de balanço de prótons:

$$[\text{B}^+]_{\text{lad}} + [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2.63)$$

onde,

$[\text{B}^+]_{\text{lad}}$ = quantidade de base forte adicionada à solução e

quivalente CH_3COOH até o ponto de equivalência pHe_a .

ou seja,

$$[\text{Alc}] = -[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2.64)$$

onde

$[\text{Alc}]$ = alcalinidade total ou alcalinidade do sistema acético.

= quantidade de ácido forte necessária para se titular de volta até pHe_a .

1.b) Se o pH estiver abaixo de pHe_a , a solução foi preparada com C_{Ta} moles l^{-1} de CH_3COOH e em ácido forte (por exemplo, HCl).

A equação de balanço de prótons pertinente a este sistema é dada por:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]_{\text{lad}} \quad (2.65)$$

onde,

$[\text{Cl}^-]_{\text{lad}}$ = quantidade de ácido forte adicionado à solução equivalente CH_3COOH até pHe_a .

ou seja,

$$[\text{Ac}_2\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{Cl}^-]_{\text{lad}} = [\text{H}^+] - [\text{CH}_3\text{COO}^-] - [\text{OH}^-] \quad (2.66)$$

onde,

$[\text{Ac}_2\text{CH}_3\text{COOH}]$ = acidez mineral

= quantidade de base forte necessária para titular de volta até pH_{e_a} .

(2) Solução equivalente CH_3COO^- e Ponto de Equivalência pH_{e_b} :

2.a) Se o pH estiver abaixo de pH_{e_b} diz-se que a solução foi preparada ao se misturar um sal do ácido fraco monoprótico acético com um ácido forte. Supondo-se que seja o sistema $CH_3COONa + H_2O + HCl$, a equação de balanço de prótons pertinentes ao sistema é dada por:

$$[H^+] + [CH_3COOH] = [OH^-] + [Cl^-]_{2ad} \quad (2.67)$$

onde,

$[Cl^-]_{2ad}$ = quantidade de ácido forte adicionado à solução equivalente CH_3COO^- até pH_{e_b} .

ou seja,

$$[Ac_z] = [Cl^-]_{2ad} = [H^+] + [CH_3COOH] - [OH^-] \quad (2.68)$$

onde,

$[Ac_z]$ = acidez total ou acidez de CH_3COO^-
= quantidade de base forte requerida para se titular de volta até pH_{e_b} .

2.b) Se o pH estiver acima de pH_{e_b} a solução é definida por $CH_3COONa + H_2O + BOH$; ou seja, adiciona-se uma base forte até ser atingido o ponto de equivalência pH_{e_b} .

A equação de balanço de prótons deste sistema é dada

por:

$$[B^+]_{2ad} + [H^+] + [CH_3COOH] = [OH^-] \quad (2.69)$$

onde,

$[B^+]_{2ad}$ = quantidade de base forte adicionada à solução equivalente CH_3COO^- e até o ponto pHe_b .

ou seja,

$$[Alc \ CH_3COO^-] = [B^+]_{ad} = -[H^+] - [CH_3COOH] + [OH^-] \quad (2.70)$$

onde,

$[Alc \ CH_3COO^-]$ = alcalinidade cáustica do sistema acético.
 = quantidade de ácido forte necessária para se titular de volta até pHe_b .

Observa-se, nas equações de alcalinidade e de acidez, que para cada ponto de equivalência a alcalinidade pode ser expressa como acidez negativa e vice-versa.

A Fig. 2.6 mostra as várias formas de alcalinidade e de acidez com relação aos pontos de equivalência pHe_a e pHe_b no diagrama $pH \times pC_T$.

Os parâmetros alcalinidade e acidez estão interrelacionados; ou seja, adicionando-se as equações (2.64 e 2.68) obtém-se a seguinte equação de balanço de massa.

$$[Alc] + [Acz] = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_{Ta} \quad (2.71)$$

A Fig. 2.7 abaixo mostra o diagrama de massas onde os parâmetros alcalinidade, acidez e concentração total das espécies do sistema acético estão interrelacionadas.

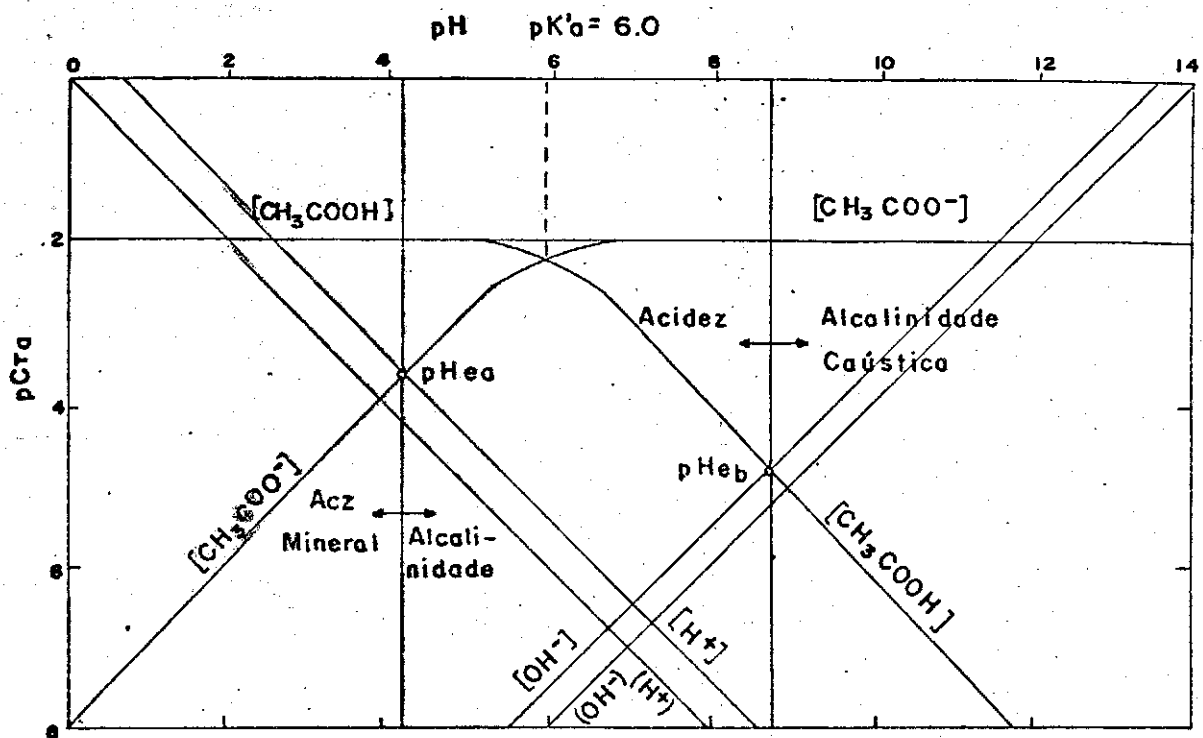


Fig. 2.6- "As várias formas de Alcalinidade e Acidez do Sistema Acético no Diagrama pC_{T_a} para $C_{T_a} = 10^{-2} \text{ moles.l}^{-1}$ e $pK'_a = 6.0$!"

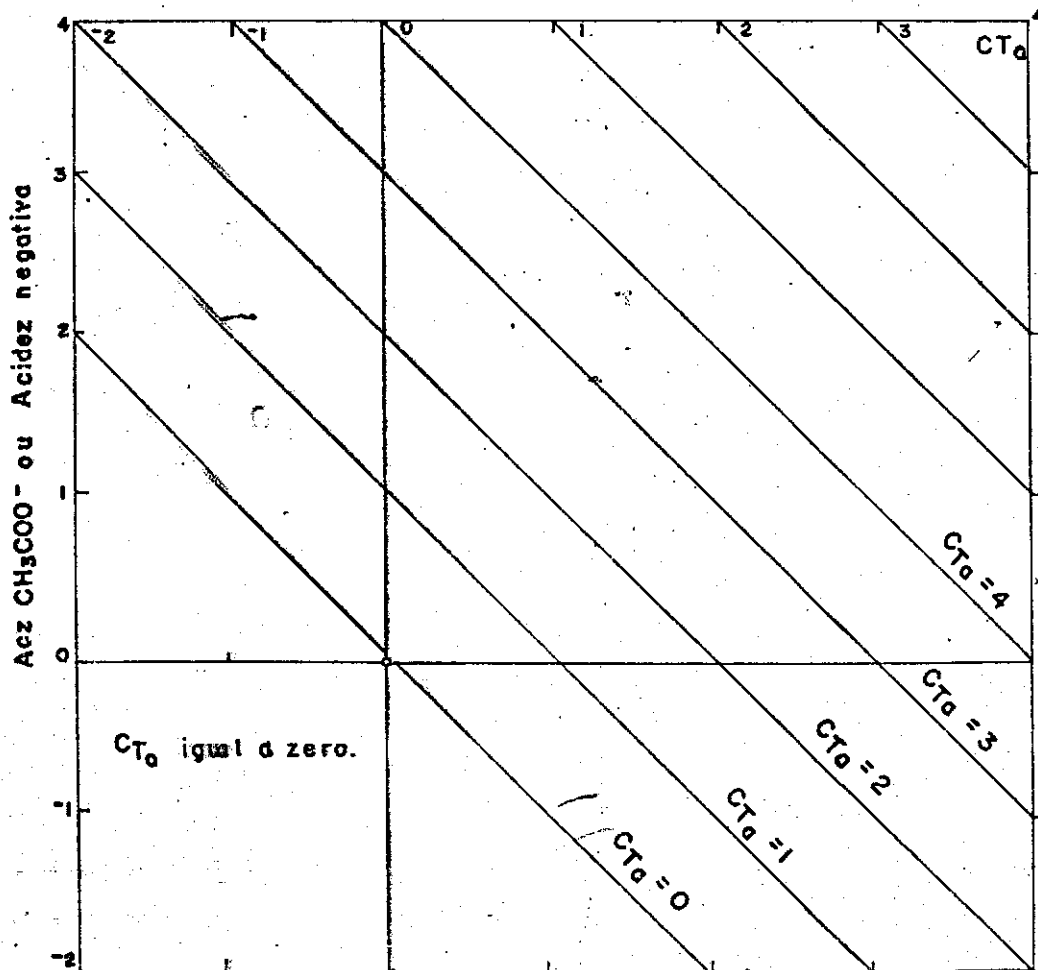


Fig. 2.7- Diagrama de Massas para o Sistema Acético."

Em resumo, conclue-se que o sistema acético é completamente definido ao se medir qualquer um dos dois parâmetros de massa do sistema (alcalinidade ou acidez) e o pH. As concentrações das espécies podem ser calculadas a partir das equações de equilíbrio, do pH e de um parâmetro de massa (alcalinidade ou acidez) mesmo sem conhecer C_{Ta} .

CAPÍTULO III

DESCRIÇÃO TEÓRICA DO MÉTODO DE GRAN PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE SISTEMAS DE ÁCIDOS FRACOS

3.1 - Generalidades

Esta pesquisa tem por objetivo principal a determinação de constantes de dissociação de sistemas de ácidos fracos, em particular, o sistema diprótico carbônico e o sistema monoprotico acético.

Para tal finalidade será empregado um método experimental conhecido como "Titulação de Gran".

Em comparação com outros métodos para o estudo e análise de sistemas de ácido (ou de base fraco mono e multiprotico, por exemplo, a determinação de pontos de equivalência, alcalinidade e acidez e suas formas, constantes de dissociação, etc), o método de Gran conduz a resultados com erros mínimos.

Este método se constitui na titulação de uma amostra com um ácido forte até um ponto além do ponto de equivalência desejado, ou seja, o pH de uma solução equivalente em particular.

Trata-se de um método de grande acuracidade e cuja aplicação na prática é bastante recente (Liesching & Loewen

thal⁶, Cavalcanti & Loewenthal⁴, Guimarães & Cavalcanti⁵).

O método ou titulação de Gran se baseia na utilização de certas equações ou funções matemáticas que mostram uma relação linear entre o pH medido ou observado ou pH operacional e o volume de ácido forte adicionado no decorrer da titulação.

Estas funções possuem tal flexibilidade que podem ser aplicadas a sistemas de baixa ou de alta força iônica, contanto que a solução sob investigação se constitua em um meio constante na faixa de pH da titulação. No caso particular desta pesquisa, esta condição é plenamente satisfeita.

A titulação de Gran apresenta uma grande vantagem em relação às demais titulações. Isto se reporta ao fato de que certas funções matemáticas relacionando pH com volume de ácido forte adicionado podem ser obtidas qualquer que seja a interpretação de pH. Em outras palavras, elas podem ser aplicadas para:

- a) águas de baixa força iônica onde a atividade é unitária e o pH se relaciona diretamente com a concentração molar do íon hidrogênio e
- b) para águas de alta força iônica ou para sistemas com medição eletrométrica de pH e onde este parâmetro se relaciona à atividade do íon H^+ .

As equações de Gran permitem a obtenção dos seguintes parâmetros:

- (1) Volume de ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de interesse à investigação sem

- que se saiba "a priori" o ponto final da titulação;
- (ii) A determinação acurada da alcalinidade ou de acidez e de suas formas;
- (iii) O coeficiente de atividade operacional ou experimental de íon hidrogênio;
- (iv) A(s) constante(s) de dissociação do sistema analisado.

Como já foi citado anteriormente; esta pesquisa visa a determinação das constantes de dissociação dos sistemas carbônico e acético. A teoria pertinente à estimativa destas constantes se constitui no desenvolvimento das primeira e segunda funções de Gran; F_1 e F_2 , respectivamente, para os sistemas $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ e que é apresentada nos itens seguintes deste capítulo.

3.2 - Desenvolvimento Teórico das Primeira e Segunda Funções de Gran para o Sistema de Ácido Fraco Diprótico Carbônico

A primeira função de Gran, F_1 , é desenvolvida para valores de pH além do ponto de equivalência pHe_1 para o sistema carbônico, ou seja, na faixa de pH, onde $3,00 < \text{pH} < 4,00$.

A alcalinidade de H_2CO_3^* ou alcalinidade total inicial em termos práticos é dada por:

$$[\text{Alc}]_{o_1} = V_1 \text{CA} / V_o \quad (3.1)$$

onde,

V_1 = volume de ácido forte mineral adicionado até que seja atingido o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ ou pHe_1 (ver capítulo II, item 2.2); em ml. Este volume é inicialmente desconhecido.

V_0 = volume inicial da solução sob investigação.

C_A = concentração padronizada de ácido clorídrico, HCl, na escala molar, em moles l^{-1} .

A adição de V_x ml de ácido forte modifica a equação (3.1) da seguinte forma:

$$[Alc]_{x_1} = |V_1 - V_x| CA / |V_0 + V_x| \quad (3.2)$$

A partir da definição de alcalinidade total (ver capítulo II) e para um ponto x qualquer além do ponto de equivalência pHe_1 , a soma das concentrações molares das espécies HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- é desprezível em relação a concentração molar de H^+ . Portanto, a alcalinidade é dada por:

$$[Alc]_{x_1} = -[H^+]_x \quad (3.3)$$

Iguando-se as equações (3.2 e 3.3), vem que:

$$[H^+] |V_0 + V_x| = |V_x - V_1| CA \quad (3.4)$$

No caso particular da aplicação de medição eletrométrica, utiliza-se uma célula eletroquímica para a medição do íon específico desejado.

Esta célula é geralmente do seguinte tipo quando o íon específico é o íon hidrogênio:

Eléctrodo Específico p/ H^+ : Solução Teste : Eléctrodo
de Referência (3.5)

Esta medição requer que inicialmente o sistema de eléctrodos (ou seja, eléctrodo específico para H^+ acoplado a um eléctrodo de referência tipo prata, cloreto de prata ou tipo calomelano), seja imerso em uma solução padrão com valor conhecido de pH. Após esta calibração de eléctrodos, substitue-se a solução padrão pela solução sob investigação ou solução teste e se obtém uma medida denominada p(atividade) operacional. Portanto no caso do íon específico de medição ser H^+ , a medida é denominada de pH operacional (Cavalcanti & Loewenthal⁴) e é definida por:

$$pH_{op} = -\log(H^+)_{op} = -\log fH_{op}^+ \cdot [H^+] \quad (3.6)$$

onde,

fH_{op}^+ = coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio na escala molar

e,

$$fH_{op}^+ \cdot [H^+] = 10^{-pH_{op}} \quad (3.7)$$

Com a finalidade de incorporar na medição de Gran, os efeitos de atividade operacional, multiplica-se ambos os membros da equação (3.4) pelo coeficiente de atividade operacional de H^+ , isto é:

$$fH_{op}^+ \cdot [H^+] |V_o + V_x| = |V_x - V_1| CA fH_{op}^+ \quad (3.8)$$

ou seja, a partir da equação (3.7)

$$10^{-\text{pH}}_{\text{op}} \cdot |V_0 + V_x| = |V_x - V_1| \text{CA} \cdot \text{fH}_{\text{op}}^+ = F_{1\text{sc}} \quad (3.9)$$

$F_{1\text{sc}}$ = primeira função de Gran para o sistema carbônico.

Ambos os membros da equação (3.9) fornecem a primeira função de Gran, embora com implicações diferentes ou seja:

$$F_{1\text{sc}} = |V_0 + V_x| 10^{-\text{pH}}_{\text{op}} \quad (3.10)$$

A equação acima mostra que há uma relação linear entre o volume de ácido forte adicionado, V_x , e $F_{1\text{sc}}$, desde que o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio tenha um valor constante na faixa de titulação.

Ao se construir um gráfico de V_x versus F_1 , obtém-se uma reta, R_1 , do tipo $Y = a_0 + a_1 X$

onde,

Y = corresponde aos balores de F_1

X = corresponde aos valores de V_x

a_0, a_1 = são respectivamente o coeficiente linear e angular da reta R_1

A reta, R_1 , apresenta uma declividade ou coeficiente angular, $a_{1\text{sc}}$, que possibilita a determinação de fH_{op}^+ , ou seja:

$$\text{fH}_{\text{op}}^+ = a_{1\text{sc}} / \text{CA} \quad (3.11)$$

A função $F_{1\text{sc}}$ é também dada pelo lado direito da equação (3.9), ou seja:

$$F_{1\text{sc}} = |V_x - V_1| \text{CA} \cdot \text{fH}_{\text{op}}^+ \quad (3.12)$$

para $F_1 = 0$ obtêm-se

$$V_x = V_1$$

ou seja, o volume é obtido na Fig. 3.1 ao se prolongar a reta traçada até o eixo de V_x para $F_1 = 0$, ou ainda pela seguinte relação:

$$V_1 = \frac{-a_0}{a_{1sc}} \quad (3.13)$$

Caso se deseje determinar a alcalinidade total experimental do sistema carbônico, basta que se utilize a equação (3.1).

$$|\text{Alc}|_{\text{exp}_{sc}} = V_1 \text{CA}/V_0 \quad (3.14)$$

De forma análoga a primeira função de Gran, a equação da segunda função de Gran, F_{2sc} , também descreve uma relação linear entre os valores de F_{2sc} e V_x .

Para a determinação da segunda função de Gran para o sistema carbônico em água pura, a faixa de pH considerada é aquela entre os pontos de equivalência de H_2CO_3^* e HCO_3^- (pHe_1 e pHe_2), ou seja, na faixa 5,95 - pH 6,35.

A alcalinidade à fenolftaleína ou alcalinidade de HCO_3^- inicial é dada por:

$$|\text{Alc HCO}_3^-|_0 = V_2 \cdot \text{CA}/V_0 \quad (3.15)$$

onde,

V_2 = volume de ácido forte necessário para se titular até o ponto de equivalência de HCO_3^- ou pHe_2 (ver capítulo II, item 2.2).

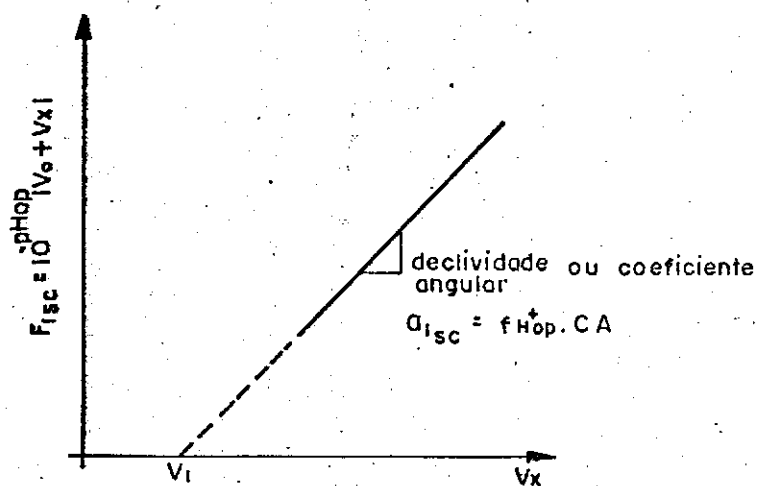


Fig. 3.1 - "Primeira função de Gran para o sistema $H_2CO_3 + H_2O$."

Após a adição de V_x ml de ácido forte, a equação (3.15) se transforma em:

$$|\text{Alc HCO}_3^-| = |V_2 - V_x| \text{CA} / |V_0 + V_x| \quad (3.16)$$

Como foi exposto no capítulo II, a alcalinidade à fenolftaleína é definida por:

$$|\text{Alc HCO}_3^-| = -[\text{H}^+] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3.17)$$

Na faixa de pH entre os pontos de equivalência pHe_1 e pHe_2 , observa-se que $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \gg [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$. Portanto a equação (3.17) se aproxima de:

$$|\text{Alc HCO}_3^-| = -[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (3.18)$$

Iguando-se as equações (3.16 e 3.17) vem que:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] |V_0 + V_x| = |V_x - V_2| \text{CA} \quad (3.19)$$

A concentração de $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ é obtida a partir da primeira equação de equilíbrio do sistema carbônico (ver capítulo II), ou seja:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / K_1' \quad (3.20)$$

onde a atividade do íon hidrogênio foi considerada unitária.

Substituindo-se a equação (3.19) na equação (3.20) vem que:

$$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] |V_0 + V_x| = |V_x - V_2| K_1' \text{CA} \quad (3.21)$$

A alcalinidade total ou alcalinidade de $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ é dada por (ver desenvolvimento de F_{isc}).

$$|\text{Alc}| = |V_1 - V_x| \text{CA} / |V_0 + V_x| \quad (3.22)$$

Na faixa de pH entre pHe_1 e pHe_2 e a partir da definição teórica de alcalinidade total, ou seja, $[\text{Alc}] = -[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$, observa-se que $[\text{HCO}_3^-] \gg -[\text{H}^+] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$, logo a alcalinidade é dada aproximadamente por:

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-] \quad (3.23)$$

ou seja, igualando-se as equações (3.22 e 3.23):

$$[\text{HCO}_3^-] = |V_1 - V_x| \text{CA} / |V_0 + V_x| \quad (3.24)$$

Substituindo-se a equação (3.24) na equação (3.21):

$$[\text{H}^+] |V_1 - V_x| = |V_x - V_2| K_1' \quad (3.25)$$

Multiplicando-se ambos os membros da equação acima por $f\text{H}_{\text{op}}^+$:

$$f\text{H}_{\text{op}}^+ [\text{H}^+] |V_1 - V_x| = |V_x - V_2| K_1' f\text{H}_{\text{op}}^+$$

ou seja, a partir da definição de pH operacional.

$$10^{-\text{pH}_{\text{op}}} |V_1 - V_x| = |V_x - V_2| K_1' f\text{H}_{\text{op}}^+ = F_{2sc} \quad (3.26)$$

onde,

F_{2sc} = segunda função de Gran para o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$.

A equação (3.26) acima pode ser desmembrada em duas equações, a saber:

$$F_{2sc} = 10^{-\text{pH}_{\text{op}}} |V_1 - V_x| \quad (3.27)$$

e

$$F_{2sc} = |V_x - V_2| K_1' fH_{op}^+ \quad (3.28)$$

A equação (3.27) mostra que há uma relação linear entre os valores de F_{2sc} e aqueles de V_x (ver Fig. 3.2). Esta reta possui uma declividade ou coeficiente angular dada por:

$$a_{2sc} = fH_{op}^+ \cdot K_1' \quad (3.29)$$

A partir da equação (3.28) e prolongando-se F_{2sc} até o eixo de V_x , ou seja para $F_{2sc} = 0$, obtêm-se:

$$V_x = V_2 \quad (3.30)$$

Obtendo-se desta maneira o volume de ácido forte necessário até o ponto de equivalência pHe_2 .

3.3 - Desenvolvimento Teórico das Primeira e Segunda Funções de Gran para o Sistema de Ácido Fraco Monoprótico Acético

Considere inicialmente a definição de alcalinidade total ou de CH_3COOH , que é dada por:

$$|Alc CH_3COOH| = V_a CA/V_o \quad (3.31)$$

onde,

V_a = volume de ácido forte mineral tal que HCl, necessário para se titular até o ponto de equivalência de CH_3COOH ou pHe_a , em ml. Este volume é inicialmente desconhecido.

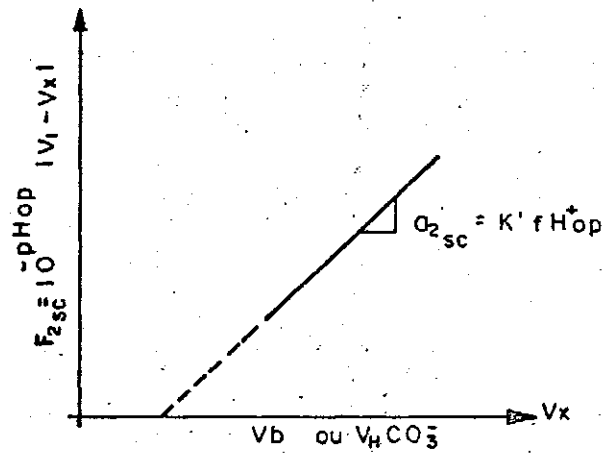


Fig. 3.2 - "Segunda função de Gran versus volume de ácido forte adicionado para o sistema - $H_2CO_3 + H_2O$."

A adição V_x ml de ácido forte modifica a equação (3.31) da seguinte forma:

$$|\text{Alc CH}_3\text{COOH}|_x = CA |V_a - V_x| / |V_o + V_x| \quad (3.32)$$

Na faixa de pH da titulação pertinente à determinação da primeira função de Gran, ou seja na região de pH a baixo de pH_e , no caso, ($2,0 \leq pH \leq 3,0$), verifica-se que $[H^+] \gg [CH_3COO^-] + [OH^-]$ (ver capítulo II, item 2.3). Portanto, nesta faixa, a alcalinidade de CH_3COOH é dada por:

$$[\text{Alc CH}_3\text{COOH}] = -[H^+] \quad (3.33)$$

Igualando-se as equações (3.32 e 3.33), vem que:

$$[H^+] |V_o + V_x| = |V_x - V_a| CA \quad (3.34)$$

Multiplicando-se ambos os membros pelo coeficiente de atividade operacional de H^+ , vem que:

$$f_{H^+} [H^+] |V_o + V_x| = |V_x - V_a| CA f_{H^+} \quad (3.35)$$

ou seja aplicando-se a definição de pH operacional da equação (3.7):

$$10^{-pH_{op}} |V_o + V_x| = |V_x - V_a| CA f_{H^+} = F_1 \quad (3.36)$$

onde,

F_1 = primeira função de Gran para o sistema $CH_3COOH + H_2O$.

$$\text{Para } F_1 = 10^{-pH_{op}} |V_o + V_x|, \quad (3.37)$$

observa-se que há uma relação linear entre F_1 e V_x que dada pela Fig. 3.3.

O coeficiente angular da reta R_1 obtida pelo traçado

de F_1 versus V_x é dada por:

$$a_1 = fH_{op}^+ \cdot CA \quad (3.38)$$

$$F_1 = |V_x - V_a| fH_{op}^+ \cdot CA \quad (3.39)$$

Observa-se que para $F_1 = 0$, ou seja, prolongando -se F_1 até o eixo de V_x , obtém-se $V_x = V_a$ (3.40)

e ainda, para $F = 0$, (ver Fig. 3.3), tem-se que:

$$V_a = - \frac{a_0}{a_1} \quad (3.41)$$

onde a_1 e a_0 , são respectivamente os coeficientes angular e linear da reta R_1 .

Como se deseja determinar a alcalinidade total experimental do sistema acético utiliza-se a equação (3.31), uma vez que, V_a já então conhecido.

Para a determinação da segunda função de Gran para o sistema acético em água, a faixa de pH considerada é aquela entre os pontos de equivalência de CH_3COOH e CH_3COO^- (pHe_a e pHe_b).

A alcalinidade à fenolftaleína ou alcalinidade de HCO_3^- inicial é dada por:

$$[Alc \ CH_3COO^-]_0 = V_b \cdot CA / V_0 \quad (3.42)$$

onde,

V_b = volume de ácido forte necessário para se titular até o ponto de equivalência CH_3COO^- ou pHe_b (ver capítulo II, item 2.2)

Após a adição de V_x ml de ácido forte, a equação

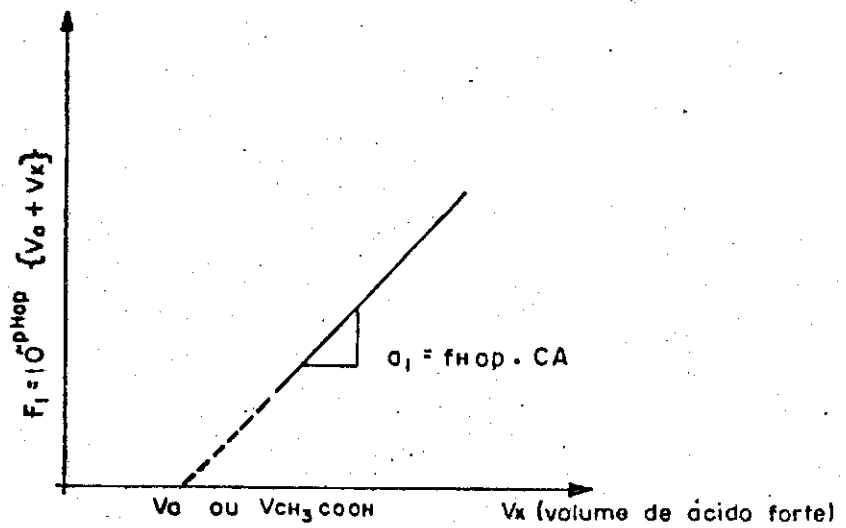


Fig. 3.3 - "Primeira função de Gran para o sistema acético."

(3.42) se transforma em:

$$Alc \text{ CH}_3\text{COO}^- = |V_b - V_x| \text{ CA} / |V_o + V_x| \quad (3.43)$$

A alcalinidade à fenolftaleína é definida por:

$$|Alc \text{ CH}_3\text{COO}^-| = -[\text{H}^+] - [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{OH}^-] \quad (3.44)$$

Na região entre pH_{e_a} e pH_{e_b} , observa-se que as concentrações de H^+ e de OH^- são pequenas e podem ser consideradas como desprezíveis. Desta forma obtém-se:

$$[Alc \text{ CH}_3\text{COO}^-] = -[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (3.45)$$

Utilizando a equação de equilíbrio de CH_3COOH , vem que:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] / K'_a \quad (3.46)$$

Para atividade unitária de H^+ obtém-se substituindo-se a equação (3.46) na equação (3.45) a seguinte relação:

$$Alc \text{ CH}_3\text{COO}^- = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] / K'_a \quad (3.47)$$

A substituição da equação (3.47) na equação (3.43) fornece a seguinte expressão:

$$-[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] / K'_a = \text{CA} |V_b - V_x| / |V_o + V_x|$$

ou seja,

$$[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] |V_o + V_x| = \text{CA} K'_a |V_x - V_b| \quad (3.48)$$

A partir definição de alcalinidade ou alcalinidade de CH_3COOH , ou seja,

$$|Alc \text{ CH}_3\text{COOH}| = -[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3.49)$$

A alcalinidade de CH_3COOH pode ser definida aproximadamente (ver capítulo II) por:

$$[\text{Alc } \text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (3.50)$$

Foi também mostrado no desenvolvimento teórico de F_1 que após a adição de V_x ml de ácido forte, a alcalinidade de CH_3COOH é dada por:

$$\text{Alc } \text{CH}_3\text{COOH} = \text{Ca} |V_a - V_x| / |V_0 + V_x| \quad (3.51)$$

Iguando-se as equações (3.50 e 3.51), vem que:

$$|[\text{CH}_3\text{COO}^-]| = \text{Ca} |V_a - V_x| / |V_0 + V_x| \quad (3.52)$$

Substituindo-se a equação (3.52) na equação (3.48)

obtem-se:

$$|[\text{H}^+]| |V_a - V_x| = K'_a |V_x - V_b| \quad (3.53)$$

Multiplicando-se ambos os membros da equação acima pelo coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, f_{H^+} , vem que:

$$f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] |V_a - V_x| = K'_a f_{\text{H}^+} |V_x - V_b|$$

ou seja,

a partir da equação (3.7):

$$10^{-\text{pH}} |V_a - V_x| = K'_a |V_x - V_b| = F_2 \quad (3.54)$$

onde,

F_2 = segunda função de Gran para o sistema acético em água.

A equação (3.52) pode ser desmembrada em duas equações a saber:

$$F_2 = 10^{-pH_{op}} |V_a - V_x| \quad e \quad (3.55)$$

$$F_2 = |V_x - V_b| K'_a fH_{op}^+ \quad (3.56)$$

De forma similar à equação (3.37) de F_1 , a equação (3.56) mostra que há uma relação linear entre F_2 e V_x ; Isto é, esta relação fornece uma reta, R_2 , na qual sua declividade ou coeficiente angular (ver Fig. 3.4) permite o cálculo da constante de dissociação ou seja de K'_a e pode ser definida da seguinte maneira:

$$a_2 = K'_a fH_{op}^+ \quad (3.57)$$

onde,

a_2 = coeficiente angular da reta R_2 , ver gráfico, (Fig. 3.4).

Pelo exposto no presente capítulo, comprova-se que as funções de Gran aplicadas à sistemas de ácidos orgânicos fracos mono e multipróticos, fornecem parâmetros físico-químicos de grande importância ao estudo desse sistema.

Esses parâmetros são:

- (i) A constante de dissociação do ácido orgânico.
- (ii) O coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio.
- (iii) Volume de ácido forte necessário até o ponto de equivalência de interesse sem que se saiba

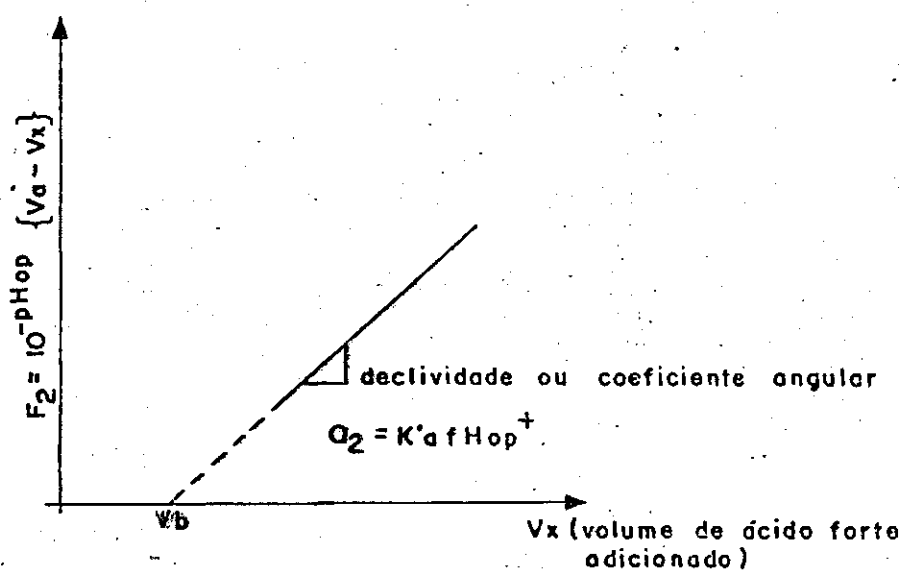


Fig. 3.4 - "A segunda função de Gran para o sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ "

"a priori" o valor desse ponto; e

(iv) A concentração de ácido não ionizado.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Considerações Gerais

A parte experimental desta pesquisa consiste na de terminação das constantes de dissociação dos sistemas carbô nico e acético, já referidos nos capítulos anteriores. Para tal finalidade foi empregado o método denominado Titulação de Gran.

Os fundamentos teóricos nos quais se baseiam a Titu lação de Gran encontram-se descritos no capítulo III desta monografia.

4.2 - Soluções Testes e Condições Ambientais

Com vistas à investigação do sistema acético, as so luções testes foram preparadas a partir do sal acetato de sódio, CH_3COONa , dissolvido em água bidestilada c/ seguintes concentrações:

- (i) 0,05 moles l^{-1} de CH_3COONa
- (ii) 0,10 moles l^{-1} de CH_3COONa
- (iii) 0,20 moles l^{-1} de CH_3COONa

A fim de se verificar a influência da temperatura

nos resultados obtidos, realizou-se para cada solução teste em particular, a titulação em quatro temperaturas distintas e controladas através de termostato, que se encontra descrito no item posterior.

A variação da temperatura adotada, corresponde àquela da zona mesofílica (de importância em processos de tratamento de águas residuárias domésticas), ou seja, para temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C, respectivamente.

Quando se utilizou o sistema carbônico, as soluções testes foram preparadas a partir do sal bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , dissolvido em água bidistilada, nas seguintes concentrações:

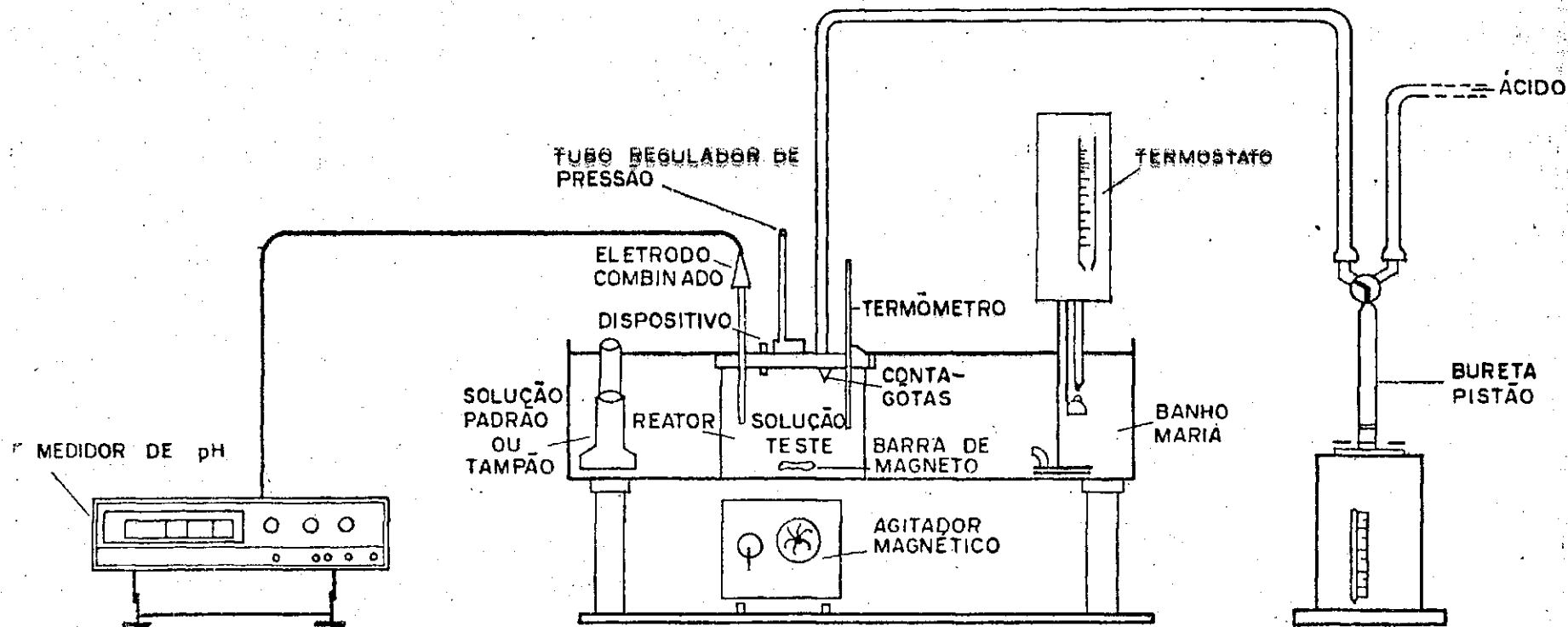
- (i) 0,025 moles l^{-1} de NaHCO_3
- (ii) 0,050 moles l^{-1} de NaHCO_3
- (iii) 0,10 moles l^{-1} de NaHCO_3

A variação das condições experimentais, no caso, a temperatura, foi feita de maneira análoga ao sistema acético, ou seja, aplicando-se as temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C, para cada solução sob investigação.

4.3 - Equipamentos Utilizados

Os seguintes equipamentos foram utilizados para determinar as constantes de dissociação dos sistemas sob estudo (ver Fig. 4.1)

- 1) um reator de acrílico de volume conhecido (500 ml), de forma cilíndrica, possuindo uma tampa pro



Figuro - 4.1

vida de diversos diâmetros para inserir os seguintes instrumentos:

(a) um tubo longo e fino que tem três funções:

(i) a de fornecer um meio de remover as bolhas de ar presentes no reator antes da titulação,

(ii) a de manter a pressão constante dentro do reator, e

(iii) a de diminuir a possibilidade de troca de CO_2 entre a solução e o ar atmosférico;

(b) um termômetro;

(c) um eletrodo de vidro;

(d) um eletrodo de referência;

(e) capilar do dosador automático;

(f) um dispositivo para manter o nível líquido constante no tubo regulador de pressão, ou seja, o tubo descrito em (a).

2) um medidor de pH, digital marca Imbracrios, modelo Analion F-2, com precisão de $\pm 0,01$ unidades de pH, contendo um eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência tipo Prata - Cloreto de Prata ($\text{Ag} - \text{AgCl}$) e com ponte salina, ou seja, uma solução saturada de cloreto de potássio.

3) uma bureta pistão automática, tipo Methrohm-Heril

sau, modelo Multi-Dosimat E 415, com precisão de $\pm 0,01$ ml, para adicionar o ácido à solução sob investigação.

- 4) um agitador magnético, marca Gallekamp, para acionar uma barra de magneto revestida de teflon, inserida no reator.
- 5) uma cuba de acrílico, contendo um certo volume de água, que serve para manter o meio a uma temperatura constante, com ajuda de um termostato.
- 6) um termostato para controlar a temperatura e mantê-la constante durante toda a titulação.

4.4 - Metodologia Experimental

O procedimento experimental segue o roteiro descrito por Cavallanti e Loewenthal⁴. Um volume inicial da solução sob investigação foi colocado lentamente no reator, a fim de evitar a formação de bolhas de ar.

O reator estava imerso no banho-maria, cuja temperatura era controlada pelo termostato.

Em todas as soluções testes foi utilizado na titulação, o ácido clorídrico de concentração conhecida, (em torno de $0,1$ moles l^{-1}), devidamente padronizada com tetraborax de sódio, $Na_2B_4O_7$.

O sistema de eletrodos foi calibrado com soluções

tampão de pH 4,01 (0,05 M - potássio hidrogênio ftalato) e de pH 7,42 (0,03 M de sódio hidrogênio fosfato).

Os eletrodos, após a calibração, eram introduzidos no reator e iniciava-se a adição de ácido clorídrico através do dosador automático.

Para cada valor incremental de ácido adicionado, foi anotado o valor do pH operacional correspondente. Estes volumes incrementais eram adicionados em intervalos de 5 minutos, tempo necessário para que a solução fosse homogeneizada através de agitação e, desta forma, permitir a obtenção de valores de pH operacionais dignos de confiabilidade.

A titulação das soluções testes do sistema acético foi conduzida numa faixa de pH operacional compreendida entre 2,0 e 9,0, enquanto que, para o sistema carbônico, a faixa foi de 3,0 a 9,0.

Atingido o valor de pH operacional 2,0 para o sistema acético e 3,0 para o sistema carbônico, estava concluída a titulação.

Os dados de pH operacionais obtidos e os respectivos volumes de ácido clorídrico adicionados, foram utilizados na elaboração de duas tabelas, para a determinação das Primeira e Segunda Funções de Gran, respectivamente. Estas Funções permitiram (ver capítulo III) a obtenção dos parâmetros de interesse nesta pesquisa, ou seja, os volumes de ácido gasto até os pontos de equivalência, os coeficientes operacionais do íon hidrogênio e as constantes de dissociação dos sistemas.

CAPÍTULO V

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Tratamento dos Dados

Foi visto no Capítulo III desta monografia que existe uma relação linear entre a primeira função de Gran, F_1 , e o volume de ácido forte mineral adicionado à solução sob análise, v_x , na faixa de pH operacional de desenvolvimento do F_1 .

Para a obtenção da relação supra-citada, torna-se necessário o gráfico de F_1 versus v_x , a fim de se obter a reta, R_1 , que se ajuste ao conjunto de dados, ou seja, uma reta do tipo $Y = a_0 + a_1x$,

onde,

y = variável dependente, e correspondente aos valores de v_x ;

x = variável independente, e correspondente aos valores de

v_x ;

a_0 = coeficiente linear da reta, R_1 ;

a_1 = coeficiente angular da reta, R_1 .

A construção do gráfico de F_1 versus v_x , fornece os valores de a_0 e a_1 , com os quais se determinam o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio e o volume de

ácido forte requerido até o ponto de equivalência sob estudo. (ver Capítulo III).

Seguindo o mesmo raciocínio para a segunda função de Gran, observa-se que o gráfico de F_2 versus v_x , também fornece uma reta, R_2 , do tipo $y = b + a_2x$,

onde,

b e a_2 = são respectivamente os coeficientes linear e angular da reta " R_2 ".

De posse do valor de a_2 e do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio (ver Capítulo III, item 3.2), encontra-se o valor da constante de dissociação do sistema em análise.

O método gráfico é frequentemente utilizado, porém depende até certo ponto, do critério individual, para traçar a reta de ajustamento.

Considerando-se que os resultados desta pesquisa devem apresentar um elevado grau de confiabilidade, optou-se pelo emprego de um método estatístico, ou seja, o "método dos mínimos quadrados".

O referido método consiste basicamente em determinar a melhor reta de ajustamento do conjunto de pontos ou dados em questão. Para satisfazer tal condição existem as equações que definem a_0 e a_1 .

Com a finalidade de minimizar os cálculos e obter resultados mais precisos das constantes supra-citadas, foi utilizado um programa computacional estatístico, ou seja, o SPSS.

5.2 - Apresentação dos Resultados

5.2.1 - Resultados para o Sistema $H_2CO_3^* + H_2O$

A etapa inicial experimental desta pesquisa se constitui na determinação da "primeira constante de dissociação experimental do sistema carbônico, K_1' ", através da utilização da titulação conhecida por titulação de Gran.

Tendo em vista a simulação de águas naturais de baixa força iônica, partiu-se de uma solução sintética de composição $NaHCO_3 + H_2O$, com concentrações variando de 0,025 M a 0,10 M, e procedeu-se a titulação na faixa de temperatura de 25 a 40°C.

Os dados obtidos experimentalmente estão listados nas tabelas do apêndice A. Os resultados experimentais obtidos das tabelas supra mencionadas e os dados pertinentes à determinação da "primeira constante de dissociação experimental do sistema carbônico" são mostrados nas tabelas 5.1 a 5.4, no final deste Capítulo.

As referidas tabelas constam de 14 colunas cuja descrição é a seguinte:

- Coluna (1) : Concentração molar do sal bicarbonato de sódio, $NaHCO_3$ em moles l^{-1} .
- Coluna (2) : Número da experiência.
- Coluna (3) : Concentração molar do ácido forte mineral, HCl , em moles l^{-1} .
- Coluna (4) : Coeficiente angular ou declividade da re

ta obtida ao se traçar a primeira função de Gran, $(E_{1sc} = 10^{-pH_{op}} |v_o + v_x|)$ versus o volume de ácido forte adicionado à solução, em se aplicando o "método dos mínimos quadrados".

Colunas (5 e 6) : Valores individual e médio do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio na escala molar.

Coluna (7) : Coeficiente linear da reta obtida de F_{1sc} versus v_x , determinado com aplicação do "método dos mínimos quadrados".

Colunas (8 e 9) : Valores individual e médio do volume de ácido mineral (HCl), necessário até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ ou pHe_1 .

Coluna (10) : Declividade ou coeficiente angular da reta "R₂" obtida da segunda função de Gran $(E_{2sc} = 10^{-pH_{op}} |v_1 - v_x|)$ versus v_x , em se aplicando o método dos mínimos quadrados.

Colunas (11 e 12) : Valores individual e médio da primeira constante de dissociação experimental do sistema carbônico.

Colunas (13 e 14) : Valores individual e médio do negativo do logarítmo da primeira constante de dissociação do sistema carbônico.

As etapas envolvidas no cálculo da primeira constan

te de dissociação do sistema carbônico para cada uma das soluções investigadas são descritas sumariamente abaixo:

(i) Determinação do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio ($f_{H_{op}}^+$):

- O coeficiente de atividade operacional do íon H^+ na escala molar, foi obtido a partir da declividade da reta, r_1 , resultante do conjunto de pontos formado por valores de F_1 e v_x , para cada uma das soluções teste, ou seja, a partir da equação seguinte:

$$f_{H_{op}}^+ = a_{lsc}/CA \quad (5.1)$$

(ii) Determinação do volume de ácido forte necessário até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ (v_1):

- Os valores individuais do volume de ácido forte (HCl) necessário até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ ou pHe_1 (ver Capítulo II) foram calculados a partir da definição da primeira função de Gran do sistema carbônico e da equação da reta $y = a_0 + a_{lsc}x$, ou seja:

$$F_{lsc} = 10^{-pH_{op}} |v_0 + v_x| = |v_x - v_1| \overline{CA} f_{H_{op}}^+ = a_0 + a_{lsc}v_x \quad (5.2)$$

onde,

a_0 , a_{lsc} , v_1 já foram definidos anteriormente, ao se fazer $F_{lsc} = 0$

obtêm-se:

$$v_1 = v_x \quad \text{donde,}$$

$$v_1 = -a_o/a_{1sc} \quad (5.3)$$

(iii) Determinação da primeira constante de dissociação do sistema carbônico (K'_1):

- A primeira constante de dissociação experimental do sistema carbônico é obtida a partir do coeficiente de atividade operacional de H^+ e da declividade da reta R_2 , de F_2 versus v_x , ou seja:

$$K'_1 = a_{2sc}/f_{H^+_{op}} \quad (5.4)$$

5.2.2 - Resultados para o sistema $CH_3COOH + H_2O$

A etapa seguinte da pesquisa se constitui na determinação da constante de dissociação experimental do sistema acético em água pura K'_a . O procedimento experimental é semelhante o descrito para o sistema carbônico.

As soluções sob investigação se constituíam em soluções salinas sintéticas de $CH_3COONa + H_2O$, com concentrações variando de 0,05 a 0,20 M, ou seja, incorporando também soluções de alta força iônica, $I > 0,1$.

Os dados experimentais estão listados em tabelas no apêndice A. Os dados finais experimentais, bem como aqueles pertinentes à determinação da constante K'_a , se encontram listados nas tabelas 5.5 a 5.8, as quais são compostas de 14 colunas, cuja descrição é semelhante a descrição feita anteriormente para o sistema carbônico.

As etapas pertinentes à determinação da constante de dissociação experimental do sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, são também semelhantes as do sistema carbônico, ou seja:

(i) Determinação de $f\text{H}_{\text{op}}^+$:

- É obtido através da seguinte equação:

$$f\text{H}_{\text{op}}^+ = a_1 / \text{CA} \quad (5.5)$$

(ii) Determinação de v_a :

- Através da seguinte relação:

$$F_1 = 10^{-\text{pH}_{\text{op}}} |v_o + v_x| = |v_x - v_a| \text{CA} f\text{H}_{\text{op}}^+ = a + a_1 v_a \quad (5.6)$$

para $F_1 = 1$ tem-se:

$$v_a = v_x \quad \text{e} \quad v_a = -a/a_1 \quad (5.6)$$

(iii) Determinação de K'_a :

- A partir de $f\text{H}_{\text{op}}^+$ e do coeficiente angular a_2 , ou seja:

$$K'_a = a_2 / f\text{H}_{\text{op}}^+ \quad (5.7)$$

5.3 - Discussão dos Resultados e Conclusões

A literatura apresenta alguns valores para a primeira constante de dissociação do sistema carbônico, K'_1 . Estes valores se reportam à determinações termodinâmicas em se considerando a diluição infinita^{5, 10}.

Os valores¹⁰ de pK'_1 (onde $pK'_1 = -\log K'_1$) foram determinados por Hastings e Sendray (1925) como 6,33 à 38°C; por McInnes e Belcher (1933) como 6,343 à 25°C e 6,309 a 38°C, por Shadlovsky e McInnes (1935) como 6,317 a 38°C e por Loewenthal e Marais como 6,37 à 25°C e 6,33 à 90°C.

O valor obtido por Shadlovsky e McInnes⁷ ($pK'_1 = 6,317$ a 38°C) é tido como o valor mais provável de pK'_1 .

Quanto à determinação da constante de dissociação do sistema acético a Literatura² apresenta o valor $1,8 \times 10^{-5}$ ($pK'_a = 4,74$) à 25°C.

As constantes de dissociação de sistemas de ácidos fracos mono e multipróticos sofrem a influência dos parâmetros força iônica e temperatura.

A influência da força iônica é mais evidenciada quando se trabalha com águas de alta salinidade.

Cavalcanti & Loewenthal⁴ e Guimarães & Cavalcanti⁵ em trabalhos sobre águas de alta salinidade e de alta força iônica verificaram que (i) as constantes de dissociação de águas de alta salinidade eram proporcionais à força iônica e (ii) o coeficiente de atividade de um íon é diretamente proporcional à força iônica, embora com variação relativamente pequena.

No caso da influência da temperatura, esta se verifica mais acentuadamente. Um aumento de temperatura implica na diminuição de valores de pK' e, conseqüentemente, no aumento de K' .

Em se considerando o sistema carbônico, o aumento de temperatura sobre pK'_1 , foi pesquisado por alguns autores entre os quais Sladie e Hanes¹⁰ que acharam que o aumento era

dado por 0,005 unidades/ $^{\circ}\text{C}$ e por Shadlovsky & McInnes⁷ através da seguinte fórmula:

$$pK'_1 = (17052 / T_a) + (215,21 \log T_a) - (0,12675 T_a) - 545,56 \quad (5.8)$$

onde,

T_a = temperatura absoluta $T^{\circ}\text{C} + 273,15$

A partir da equação (5.8) acima foram determinados os valores de pK'_1 na faixa de temperatura de 20 a 40°C , os valores obtidos estão listados na tabela 5.9, abaixo.

Tabela 5.9 - Valores de pK'_1 decorrentes da aplicação da fórmula de Shadlovsky e McInnes na faixa de temperatura de 20 a 40°C .

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	pK'_1	$K'_1 \times 10^{-7}$
20	6,394	4,036
25	6,365	4,312
30	6,343	4,542
35	6,325	4,730
40	6,312	4,874

Na Fig. 5.1 estão comparados os valores de pK'_1 determinados experimentalmente nesta pesquisa para o sistema carbônico com aqueles teóricos calculados a partir da equação (5.8) de Shadlovsky e McInnes.

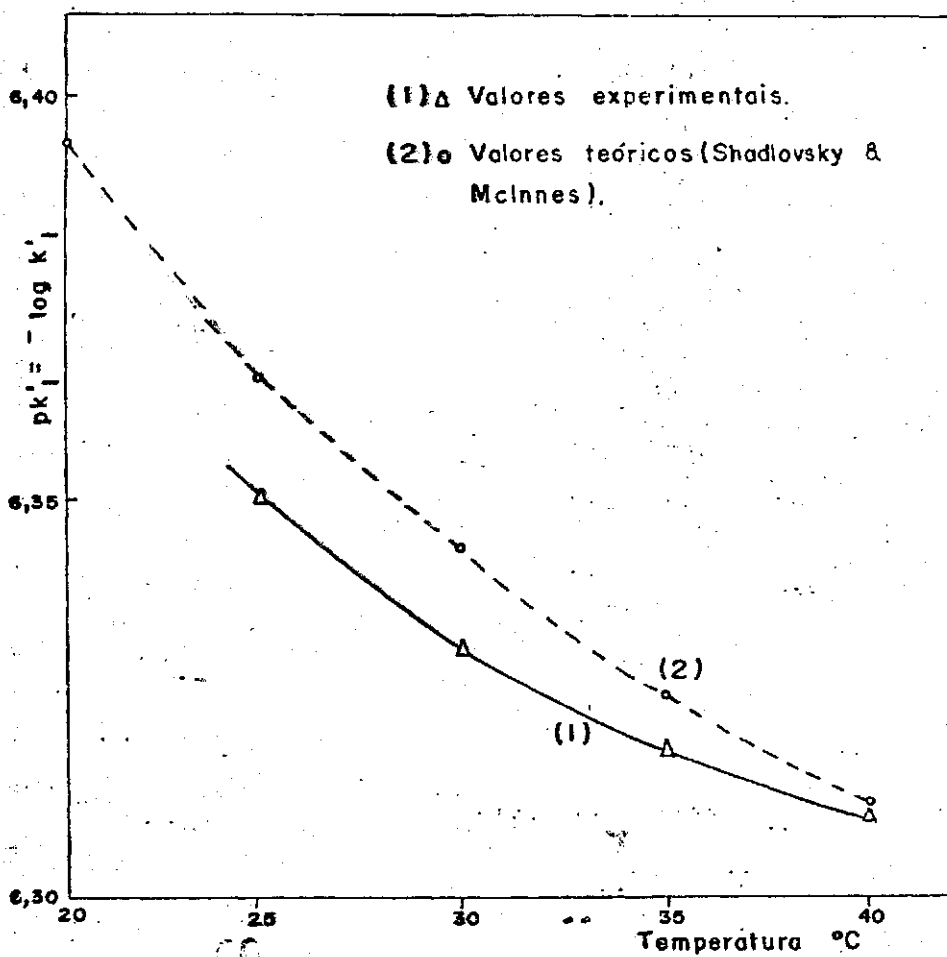


Fig. 5.1—"Dependência da temperatura da primeira constante de dissociação do sistema carbonico."

Na Fig. 5.2 estão mostrados os valores experimentais da constante de dissociação do sistema acético, ou seja, pK'_a em função da temperatura, obtidos nesta pesquisa.

A análise das tabelas 5.1 a 5.8 e das Figs. 5.1 e 5.2 mostra que:

(a) Com relação à influência da força iônica sobre as constantes de dissociação dos sistemas investigados.

No caso do sistema carbônico e para a faixa de força iônica investigada, ou seja, $0,025 \leq I \leq 0,1$, os valores da primeira constante de dissociação são diretamente proporcionais à força iônica. Entretanto, a variação é mínima e pode mesmo ser considerada como desprezível.

Atribui-se este fato à baixa força iônica das soluções investigadas. Caso estas soluções fossem de alta salinidade e de alta força iônica a variação seria mais pronunciada.

Quanto ao sistema acético a teoria da dependência da força iônica foi também comprovada. A faixa de força iônica analisada foi $0,5 \leq I \leq 0,20$ e os resultados de pK'_a para os valores limites desta faixa foram um pouco pronunciados. Mas, de forma geral, a diferença pode ser considerada como desprezível.

(b) A influência da temperatura sobre as constantes de dissociação dos sistemas carbônicos e acético foi bem mais pronunciada que aquela da força iônica.

No caso particular do sistema carbônico e em se analisando a Fig. 5.1, observa-se que os resultados experimen

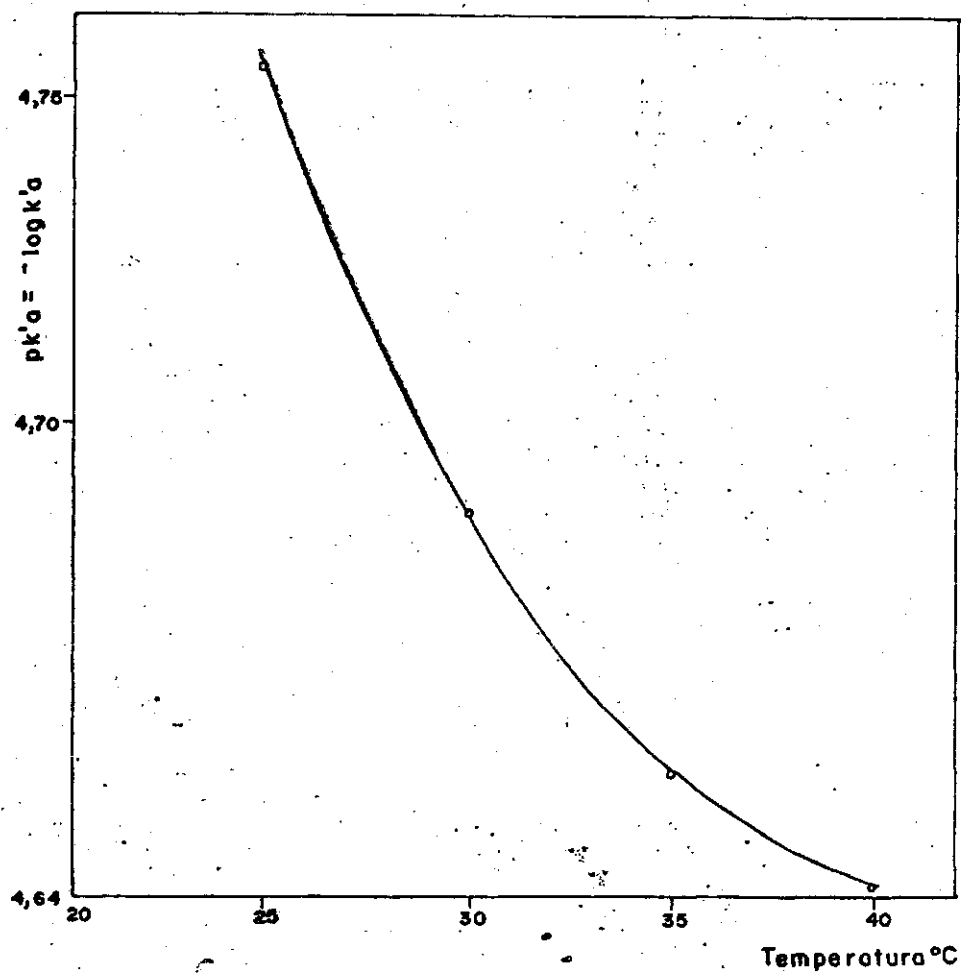


Fig. 52 - "Valores experimentais da constante de dissociação do sistema acético em função da temperatura."

Tabela 5.1 - Resultados Experimentais da Primeira Constante de Dissociação do Sistema Carbônico à 25°C".

C _B	Nº Exp.	C _A	a _{1sc}	fH _{op} ⁺		-a ₀	v ₁		a _{2sc} x10 ⁻⁷	K ₁ x10 ⁻⁷		pK ₁	
				p/Exp.	Valor Médio		p/Exp.	Valor Médio		p/Exp.	Valor Médio	p/Exp.	Valor Médio
0,025	SC1	0,128	0,1130	0,883		5,4970	48,65		3,936	4,485		6,351	
					0,846			48,69			4,456		6,351
0,025	SC2	0,094	0,0760	0,809		3,7030	48,72		3,602	4,453		6,351	
0,050	SC3	0,094	0,0619	0,659		8,7670	141,63		2,946	4,470		6,350	
					0,656			141,63			4,466		6,351
0,050	SC4	0,094	0,0642	0,683		9,0930	141,63		3,047	4,461		6,351	
0,100	SC5	0,110	0,0972	0,884		18,6420	191,61		3,956	4,475		6,349	
					0,874			191,30			4,473		6,350
0,100	SC6	0,100	0,0863	0,863		16,4390	190,99		3,858	4,470		6,350	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)

Tabela 5.a - "Resultados Experimentais da Primeira Constante de Dissociação do Sistema Carbônico à 30°C".

C _S	Nº Exp.	C _A	a _{1sc}	fH ⁺ _{OP}		-a _O	v ₁		a _{2sc} x10 ⁻⁷	K ₁ x10 ⁻⁷		pK ₁	
				P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio	P/Exp.	Valor Médio
0,025	SC7	0,128	0,1080	0,844		5,5450	51,34		3,930	4,656		6,332	
				0,825							4,657		6,332
0,025	SC8	0,128	0,1030	0,805		5,2560	51,03		3,749	4,657		6,332	
0,050	SC9	0,121	0,0915	0,756		13,2366	144,66		3,527	4,665		6,331	
				0,758							4,665		6,331
0,050	SC10	0,121	0,0920	0,760		13,2360	143,87		3,545	4,665		6,331	
0,100	SC11	0,101	0,0805	0,797		15,7804	196,03		3,720	4,667		6,331	
				0,827							4,667		6,331
0,100	SC12	0,104	0,0891	0,857		17,4177	195,49		3,999	4,666		6,331	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)

Tabela 5.3 - "Resultados Experimentais da Primeira Constante de Dissociação do Sistema Carbônico à 35°C".

C _s	Nº Exp.	C _A	a _{1sc}	fH _{op} ⁺		-a _o	v ₁		a _{2sc} x10 ⁻⁷	K ₁ 'x10 ⁻⁷		pK ₁ '	
				P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio	P/Exp.	Valor Médio
0,025	SC13	0,128	0,1060	0,828		5,3810	50,34		3,976	4,802		6,319	
					0,813			50,22			4,802		6,319
0,025	SC14	0,128	0,1020	0,797		5,1100	50,10		3,832	4,802		6,319	
0,050	SC15	0,128	0,1036	0,809		15,0393	145,17		3,887	4,805		6,318	
					0,811			145,47			4,806		6,318
0,050	SC16	0,128	0,1040	0,813		15,1600	145,77		3,908	4,807		6,318	
0,100	SC17	0,094	0,0734	0,781		15,0790	205,43		3,755	4,808		6,318	
					0,077			205,30			4,808		6,318
0,100	SC18	0,094	0,0727	0,733		14,9150	205,16		3,716	4,807		6,318	

(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14)

Tabela 5.4 - "Resultados Experimentais da Primeira Constante de Dissociação do Sistema Carbônico à 40°C".

C _s	Nº Exp.	C _A	a _{1sc}	EH ⁺ _{OP}		-a _O	v ₁		a _{2sc} x10 ⁻⁷	K ₁ x10 ⁻⁷		pK ₁	
				P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio	P/Exp.	Valor Médio
0,025	SC19	0,128	0,1020	0,797		5,2150	51,13		3,904	4,898		6,310	
					0,813			51,02		4,899		6,310	
0,025	SC20	0,128	0,1060	0,828		5,3960	50,91		4,057	4,900		6,310	
0,050	SC21	0,128	0,1043	0,815		15,3140	146,83		3,996	4,903		6,310	
					0,799			143,63		4,904		6,310	
0,050	SC22	0,128	0,1002	0,783		14,6709	146,42		3,840	4,904		6,309	
0,100	SC23	0,094	0,0745	0,793		15,324	205,69		3,891	4,907		6,309	
					0,790			205,46		4,907		6,309	
0,100	SC24	0,094	0,0740	0,787		15,1870	205,23		3,862	4,907		6,309	

(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14)

Tabela 5.5 - "Resultados Experimentais da Constante de Dissociação do Sistema Acético à 25°C".

C _B	Nº Exp.	C _A	a ₁	H ⁺ _{op}		-a	v _a		a ₂ x10 ⁻⁵	K' _a x 10 ⁻⁵		pK' _a	
				P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio	P/Exp.	Valor Médio
0,05	SA1	0,150	0,1210	0,807		7,9980	66,10		1,215	1,753		4,756	
					0,809						1,756		4,756
0,05	SA2	0,150	0,1216	0,811		8,0850	66,49		1,426	1,758		4,755	
0,10	SA3	0,124	0,1100	0,887		15,2900	139,00		1,560	1,759		4,755	
					0,894						1,760		4,755
0,10	SA4	0,130	0,1170	0,900		16,2390	139,40		1,585	1,761		4,754	
0,20	SA5	0,150	0,1430	0,953		26,0090	182,26		1,688	1,771		4,752	
					0,963						1,772		4,752
0,20	SA6	0,150	0,1460	0,973		26,6380	181,93		1,725	1,773		4,751	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)

Tabela 5.6 - "Resultados Experimentais da Constante de Dissociação do Sistema Acético à 30°C"

C _s	Nº Exp.	C _A	a ₁	fH _{GP} ⁺		-a	V _a		a ₂ x10 ⁻⁵	K _a ' x10 ⁻⁵		pK _a '	
				P/Exp.	Valor		P/Exp.	Valor		P/Exp.	Valor	P/Exp.	Valor
					Médio			Médio			Médio		Médio
0,50	SA7	0,130	0,1160	0,892	7,4890	65,97	1,817	2,037	4,691				
				0,870		65,16		2,036	4,690				
0,50	SA8	0,150	0,1270	0,847	8,2850	65,34	1,723	2,034	4,692				
0,10	SA9	0,124	0,1070	0,863	14,1190	131,71	1,761	2,040	4,690				
				0,862		131,40		2,043	4,690				
0,10	SA10	0,121	0,1040	0,860	13,5940	131,09	1,759	2,045	4,689				
0,20	SA11	0,150	0,1360	0,907	25,4810	187,91	1,870	2,062	4,686				
				0,907		187,68		2,061	4,686				
0,20	SA12	0,150	0,1360	0,907	25,5690	187,45	1,868	2,060	4,686				
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)

Tabela 5.7 - "Resultados Experimentais da Constante de Dissociação do Sistema Acético a 35⁰ C".

C _S	Nº Exp.	C _A	a ₁	fH ⁺ _{sp}		-a	v _a		a ₂ x10 ⁻⁵	K' _a x10 ⁻⁵		pK' _a	
				P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio	P/Exp.	Valor Médio
0,05	SA13	0,124	0,1090	0,879		7,0310	64,62		1,925	2,190		4,660	
					0,878			64,80			2,196		4,659
0,05	SA14	0,130	0,1140	0,877		7,4080	64,98		1,930	2,201		4,657	
0,10	SA15	0,124	0,1110	0,895		14,735	133,35		1,976	2,208		4,656	
					0,878			133,16			2,209		4,656
0,10	SA16	0,121	0,1040	0,860		13,775	132,96		1,901	2,210		4,656	
0,20	SA17	0,110	0,0933	0,848		210,11	225,19		1,881	2,218		4,654	
					0,854			225,11			2,219		4,654
0,20	SA18	0,121	0,1040	0,860		23,469	225,02		1,889	2,220		4,654	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------

Tabela 5.8 - "Resultados Experimentais da Constante de Dissociação do Sistema Acético à 40°C".

C _s	Nº Exp.	C _A	a ₁	fH _{op} ⁺		-a	v _a		a ₂ x10 ⁻⁵	K' _a x10 ⁻⁵		pK' _a	
				P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio		P/Exp.	Valor Médio	P/Exp.	Valor Médio
0,05	SA19	0,121	0,0990	0,818		6,3630	64,94		1,866	2,281		4,642	
					0,798						2,283		4,642
0,05	SA20	0,121	0,0940	0,778		6,1270	65,19		1,777	2,284		4,641	
0,10	SA21	0,121	0,0897	0,741		12,1040	134,94		1,695	2,288		4,641	
					0,754						2,288		4,641
0,10	SA22	0,130	0,0996	0,766		13,4060	134,60		1,752	2,287		4,641	
0,20	SA23	0,112	0,0913	0,815		21,7310	238,01		1,866	2,292		4,640	
					0,816						2,293		4,640
0,20	SA24	0,121	0,0987	0,816		23,4650	237,73		1,872	2,294		4,639	

(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14)

tais parecem ser mais coerentes que os teóricos. A diminuição de pK'_1 com o aumento da temperatura não é linear como alguns autores¹⁰ o supunham. É também mister frisar que não há um grau de grande acuracidade em determinações termodinâmicas e manométricas.

A hipótese de Stadie e Hawes¹⁰ (1928) de que o aumento devido à temperatura é dado por 0,005 unidades/ $^{\circ}$ C não foi verificada.

Com relação ao sistema acético não foi possível se fazer comparações com outros dados teóricos ou experimentais, já que a literatura² cita apenas o valor de $pK'_a = 4,74$ à 25° C.

A diminuição de pK'_a com o aumento da temperatura mostrou também uma função não linear.

(c) Com o emprego do método dos mínimos quadrados⁸, através do programa computacional SPSS, foi possível verificar a validade estatística da correlação de F_1 versus v_x e de F_2 versus v_x , o que resultou num grau de confiabilidade maior que 99% para todos os experimentos realizados.

(d) O objetivo principal desta pesquisa, ou seja, a exposição de um método razoavelmente simples mas de grande acuracidade para determinação de constantes de dissociação de ácidos fracos mono e multipróticos foi cumprido.

A P E N D I C E

APÊNDICE A

Dados experimentais obtidos para a determinação da primeira constante de dissociação do sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$ e da constante de dissociação do sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Neste apêndice são mostradas as seguintes tabelas:

- (i) Tabelas - Dados experimentais de pH_{op} obtidos quando
SC 1 a SC 24 se utilizou o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$.
- (ii) Tabelas - Dados experimentais referentes a determina
SC 1.1 a SC 24.1 ção da Primeira Função de Gran, para o sis
tema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$.
- (iii) Tabelas - Dados experimentais referentes a determina
SC 1.2 a SC 24.2 ção da Segunda Função de Gran para o siste
ma $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$.
- (iv) Tabelas - Dados experimentais de pH_{op} obtidos quando
SA 1 a SA 24 se utilizou o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$.
- (v) Tabelas - Dados experimentais referentes a determina
SA 1.1 a SA 24.1 ção da Primeira Função de Gran, para o sis
tema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.
- (vi) Tabelas - Dados experimentais referentes a determina

SA 1.2 a SA 24.2 - çãõ da Segunda Funçãõ de Gran, para o sistema $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC I

Dados Iniciais: $C_S = 0,025$ moles l^{-1} $C_A = 0,128$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 25^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,36	50,00	3,24
10,00	6,55	50,25	3,13
12,00	6,43	50,50	3,02
14,00	6,34		
18,00	6,15		
20,00	6,15		
22,00	5,97		
25,00	5,93		
30,00	5,72		
40,00	5,28		
45,00	4,90		
48,00	4,36		
48,50	4,25		
48,75	4,10		
49,00	3,94		
49,25	3,78		
49,50	3,62		
49,75	3,43		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 1.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
48,50	248,50	4,25	0,0140
48,75	248,75	4,10	0,0198
49,00	249,00	3,94	0,0286
49,25	249,25	3,78	0,0414
49,50	249,50	3,62	0,0599
49,75	249,75	3,43	0,0928
50,00	250,00	3,24	0,1439
50,25	250,25	3,13	0,1900
50,50	250,50	3,02	0,2392

$$-a_o = 5,497$$

$$a_{1sc} = 0,113$$

$$fH_{op}^+ = 0,883$$

$$V_I = 48,65 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela: SC 1.2

V_x	$V_1 - V_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
12,00	36,65	6,43	0,136
14,00	34,64	6,34	0,158
16,00	32,65	6,22	0,197
18,00	30,65	6,15	0,217
20,00	28,65	6,09	0,223
22,00	26,65	5,97	0,286

$$a_{2sc} = 3,936 \times 10^{-7}$$

$$K_1' = 4,458 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 2

Dados Iniciais: $C_S = 0,025$ moles l^{-1} $C_A = 0,094$ moles l^{-1} $v_O = 200$ ml $T = 25^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,34	50,25	3,14
10,00	6,56	50,50	3,02
12,00	6,42		
14,00	6,36		
16,00	6,22		
18,00	6,14		
20,00	6,10		
22,00	5,98		
25,00	5,92		
30,00	5,73		
40,00	5,31		
45,00	4,99		
48,75	4,11		
49,00	3,94		
49,25	3,78		
49,50	3,60		
49,75	3,43		
50,00	3,24		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 2.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
48,75	248,75	4,11	0,0193
49,00	249,00	3,94	0,02861
49,25	249,25	3,78	0,0414
49,50	249,50	3,60	0,0627
49,75	249,75	3,43	0,0928
50,00	250,00	3,24	0,1439
50,25	250,25	3,14	0,1813
50,50	250,50	3,02	0,2392

$$-a_o = 3,703$$

$$a_{1sc} = 0,076$$

$$fH_{op}^+ = 0,809$$

$$V_1 = 48,72 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 2.2

v_x	$v_I - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
12,00	36,72	6,42	0,140
14,00	34,72	6,36	0,152
16,00	32,72	6,22	0,197
18,00	30,72	6,14	0,223
20,00	28,72	6,10	0,228
22,00	26,72	5,98	0,280

$$a_{2sc} = 3,062 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,453 \times 10^{-7}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 3

Dados Iniciais: $C_S = 0,050$ moles l^{-1} $C_A = 0,094$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 25^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	2,56	140,00	4,55
10,00	7,52	144,00	3,82
20,00	6,97	144,30	3,71
30,00	6,72	144,60	3,61
40,00	6,50	144,90	3,52
50,00	6,34	145,20	3,41
55,00	6,28	145,50	3,31
60,00	6,21	145,80	3,24
65,00	6,17	146,10	3,17
70,00	6,08	146,40	3,11
75,00	6,03	146,70	3,06
80,00	5,95	147,00	3,02
85,00	5,90		
90,00	8,82		
100,00	5,68		
110,00	5,61		
120,00	5,32		
130,00	5,07		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 3.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
140,00	440,00	4,55	0,0124
144,00	444,00	3,82	0,0672
144,30	444,30	3,71	0,0866
144,60	444,60	3,61	0,1092
144,90	449,90	3,52	0,1344
145,20	445,20	3,41	0,1732
145,50	445,50	3,31	0,2180
145,80	445,80	3,24	0,2565
146,10	446,10	3,17	0,3016
146,40	446,40	3,11	0,3465
146,70	446,70	3,06	0,3891
147,00	447,00	3,02	0,4269

$$-a_0 = 8,767$$

$$a_{lsc} = 0,0619$$

$$fH_{op}^+ = 0,659$$

$$v_I = 141,63 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 3.2

v_x	$v_1 - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
40,00	103,63	6,50	0,320
50,00	91,63	6,34	0,420
55,00	86,63	6,28	0,450
60,00	81,63	6,21	0,500
65,00	76,63	6,17	0,520
70,00	71,63	6,08	0,600
75,00	66,63	6,03	0,620
80,00	61,63	5,95	0,690
85,00	56,63	5,90	0,710

$$a_{2sc} = 2,946 \times 10^{-7}$$

$$K_1' = 4,47 \times 10^{-7}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 4

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1} $C_A = 0,094$ moles l^{-1} $v_O = 300$ ml $T = 25^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,58	144,00	4,09
10,00	7,62	144,30	3,94
20,00	7,03	144,60	3,86
30,00	6,74	144,90	3,75
40,00	6,56	145,20	3,65
50,00	6,39	145,50	3,58
55,00	6,33	145,80	3,47
60,00	6,27	146,10	3,33
65,00	6,19	146,40	3,27
70,00	6,14	146,70	3,20
75,00	6,03	147,00	3,13
80,00	6,00	147,30	3,09
90,00	5,86	147,60	3,06
100,00	5,73	147,90	3,01
110,00	5,59		
120,00	5,40		
130,00	5,20		
140,00	4,65		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 4.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
140,00	440,00	4,92	0,0133
144,00	444,00	3,80	0,0704
144,30	444,30	3,70	0,0886
144,60	444,60	3,60	0,1117
144,90	444,90	3,51	0,1375
145,20	445,20	3,42	0,1693
145,50	445,50	3,32	0,2132
145,80	445,80	3,21	0,2749
146,10	446,10	3,15	0,3158
146,40	446,40	3,10	0,3546
146,70	446,70	3,05	0,3981
147,00	447,00	3,00	0,4470

$$-a_o = 9,093$$

$$a_{lsc} = 0,0642$$

$$fH_{op}^+ = 0,683$$

$$V_I = 141,63 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 4.2

V_x	$V_1 - V_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
40,00	101,63	6,50	0,320
50,00	91,63	6,32	0,440
55,00	86,63	6,26	0,480
60,00	81,63	6,19	0,530
65,00	76,63	6,13	0,570
70,00	71,63	6,07	0,610
75,00	66,63	6,01	0,650
80,00	61,63	5,93	0,720

$$a_{2sc} = 3,047 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,461 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 5

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,110$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 25^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,56	180,00	4,98
10,00	7,84	190,00	4,29
20,00	7,23	191,60	4,00
30,00	6,94	192,00	3,89
40,00	6,75	192,50	3,74
50,00	6,61	193,00	3,56
60,00	6,48	193,50	3,29
70,00	6,37	194,00	3,25
80,00	6,27	194,50	3,14
90,00	6,16	195,00	3,05
100,00	6,07	195,50	3,00
110,00	5,97		
120,00	5,89		
130,00	5,78		
140,00	5,68		
150,00	5,58		
160,00	5,42		
170,00	5,26		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 5.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
191,60	391,60	4,00	0,0392
192,00	392,00	3,89	0,0505
192,50	392,50	3,74	0,0714
193,00	393,00	3,56	0,1082
193,50	393,50	3,39	0,1603
194,00	394,00	3,25	0,2216
194,50	394,50	3,14	0,2858
195,00	395,00	3,05	0,3520
195,50	395,50	3,00	0,3950

$$-a_o = 18,642$$

$$a_{lsc} = 0,0972$$

$$fH_{op}^+ = 0,884$$

$$V_I = 191,61 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 5.2

V_x	$V_1 - V_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
70,00	121,61	6,37	0,520
80,00	111,61	6,27	0,600
90,00	101,61	6,16	0,700
100,00	91,61	6,07	0,780
110,00	81,61	5,97	0,870
120,00	71,61	5,89	0,920

$$a_{2sc} = 3,956 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,475 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 6

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,100$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 25^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,52	180,00	4,91
10,00	7,77	190,00	4,18
20,00	7,19	191,00	3,98
30,00	6,90	191,50	3,83
40,00	6,71	192,00	3,68
50,00	6,57	192,50	3,50
60,00	6,45	193,00	3,33
70,00	6,34	193,50	3,20
80,00	6,24	194,00	3,09
90,00	6,14	194,50	2,99
100,00	6,05		
110,00	5,97		
120,00	5,87		
130,00	5,76		
140,00	5,66		
150,00	5,53		
160,00	5,39		
170,00	5,19		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN.

Tabela SC 3.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
190,00	390,00	4,18	0,0258
191,00	391,00	3,98	0,0409
191,50	391,50	3,83	0,0579
192,00	392,00	3,68	0,0819
192,50	392,50	3,50	0,1241
193,00	393,00	3,33	0,1838
193,50	393,50	3,20	0,2483
194,00	394,00	3,09	0,3203
194,50	394,50	2,99	0,4037

$$-a_0 = 16,439$$

$$a_{lsc} = 0,0863$$

$$fH_{op}^+ = 0,863$$

$$V_1 = 190,99 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 6.2

v_x	$v_i - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
70,00	120,99	6,34	0,550
80,00	110,99	6,24	0,640
90,00	100,99	6,14	0,730
100,00	90,99	6,05	0,810
110,00	80,99	5,97	0,860
120,00	70,99	5,87	0,950

$$a_{2sc} = 3,858 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,470 \times 10^{-7}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 7

Dados Iniciais: $C_S = 0,025$ moles l^{-1} $C_A = 0,128$ moles l^{-1} $v_O = 200$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,38	52,75	3,04
10,00	6,59	53,00	2,96
15,00	6,42		
17,50	6,30		
20,00	6,22		
22,50	6,13		
25,00	6,04		
27,50	5,97		
30,00	5,83		
40,00	5,43		
50,00	4,51		
51,00	4,11		
51,25	3,94		
51,50	3,77		
51,75	3,58		
52,00	3,38		
52,25	3,25		
52,50	3,12		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 7.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
51,25	251,25	3,94	0,0288
51,50	251,50	3,77	0,0427
51,75	251,75	3,58	0,0662
52,00	252,00	3,38	0,1051
52,25	252,25	3,25	0,1419
52,50	252,50	3,12	0,1915
52,75	252,75	3,04	0,2305
53,00	253,00	2,96	0,277

$$-a_o = 5,545$$

$$a_{isc} = 0,108$$

$$fH_{op}^+ = 0,844$$

$$V_1 = 51,34 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 7.2

V_x	$V_1 - V_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
15,00	36,34	6,42	0,138
17,50	33,84	6,30	0,170
20,00	31,34	6,22	0,189
22,50	29,84	6,13	0,221
25,00	27,34	6,04	0,249
27,50	25,84	5,97	0,277

$$a_{2sc} = 3,930 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,656 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DE pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 3

Dados Iniciais: $C_S = 0,025$ moles l^{-1} $C_A = 0,128$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,36		
10,00	6,60		
15,00	6,42		
17,50	6,31		
20,00	6,22		
22,50	6,14		
25,00	6,04		
27,50	5,96		
30,00	6,85		
40,00	5,44		
50,00	4,50		
51,00	4,11		
51,50	3,77		
50,00	3,38		
52,50	3,12		
53,00	2,96		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 3.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
51,00	251,00	4,11	0,0195
51,50	251,50	3,77	0,0427
52,00	252,00	3,38	0,1051
52,50	252,50	3,12	0,1925
53,00	253,00	2,96	0,2770

$$-a_o = 5,256$$

$$a_{isc} = 0,103$$

$$fH_{op}^+ = 0,805$$

$$V_1 = 51,03 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 3.2

v_x	$v_1 - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
15,00	36,03	6,42	0,140
17,50	33,53	6,31	0,160
20,00	31,03	6,22	0,190
22,50	28,53	6,14	0,210
25,00	26,03	6,04	0,240
27,50	23,53	5,96	0,260
30,00	21,03	6,85	0,300

$$a_{2sc} = 3,749 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,657 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DO ÁCIDO FORTE

Tabela SC 9

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1} $C_A = 0,121$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,50	140,00	4,72
10,00	7,47	144,00	4,28
20,00	6,97	144,50	4,17
30,00	6,72	145,00	4,06
40,00	6,53	145,30	3,96
50,00	6,39	145,60	3,87
55,00	6,34	145,90	3,76
60,00	6,26	146,20	3,65
65,00	6,20	146,50	3,54
70,00	6,17	146,80	3,44
75,00	6,10	147,10	3,36
80,00	6,04	147,40	3,28
85,00	5,98	147,70	3,22
90,00	5,91	148,00	3,15
100,00	5,77	148,30	3,09
110,00	5,61	148,60	3,04
120,00	5,42	148,90	3,01
130,00	5,18		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 9.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
144,00	444,00	4,28	0,0233
144,30	444,50	4,17	0,0301
145,00	445,00	4,06	0,0388
145,30	445,30	3,96	0,0488
145,60	445,60	3,87	0,0601
145,90	445,90	3,76	0,0775
146,20	446,20	3,65	0,0999
146,50	446,50	3,54	0,1288
146,80	446,80	3,44	0,1622
147,10	447,10	3,36	0,1952
147,40	447,40	3,28	0,2350
147,70	447,70	3,22	0,2698
148,00	448,00	3,15	0,3172
148,30	448,30	3,09	0,3644
148,60	448,60	3,04	0,4091
148,90	448,90	3,01	0,4387

$$-a_0 = 13,2366$$

$$a_{Isc} = 0,0915$$

$$fH_{op}^+ = 0,756$$

$$V_1 = 144,66 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 9.2

v_x	$v_l - v_x$	pH_{op}	$F_{2 \times 10^{-4}}$
50,00	94,66	6,39	0,390
55,00	89,66	6,34	0,410
60,00	85,66	6,26	0,470
65,00	79,66	6,20	0,500
70,00	74,66	6,15	0,530
75,00	69,66	6,10	0,550
80,00	64,66	6,04	0,590
85,00	59,66	5,98	0,620
90,00	54,66	5,91	0,670

$$a_{2sc} = 3,527 \times 10^{-7}$$

$$K_L^* = 3,545 \times 10^{-7}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 10

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1} $C_A = 0,121$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,53	140,00	4,70
10,00	7,49	144,00	4,28
20,00	6,96	144,50	4,17
30,00	6,70	145,00	4,06
40,00	6,52	145,30	3,96
50,00	6,39	145,60	3,87
55,00	6,34	145,90	3,76
60,00	6,26	146,20	3,65
67,00	6,20	146,50	3,54
70,00	6,15	146,80	3,44
75,00	6,10	147,10	3,36
80,00	6,05	147,40	3,28
85,00	5,98	147,70	3,22
90,00	5,90	148,00	3,15
100,00	5,78	148,30	3,09
110,00	5,60	148,60	3,04
120,00	5,42	148,90	3,01
130,00	5,16		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 10.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
144,00	444,00	4,28	0,0233
144,50	444,50	4,17	0,0301
145,00	445,00	4,06	0,0388
145,30	445,30	3,96	0,0488
145,50	445,60	3,87	0,0601
145,90	445,90	3,76	0,0775
146,20	446,20	3,65	0,0999
146,50	446,50	3,54	0,1288
146,80	446,80	3,44	0,1622
147,10	447,10	3,36	0,1952
147,40	447,40	3,28	0,2350
147,70	447,70	3,22	0,2698
148,00	448,00	3,15	0,3172
148,30	448,30	3,09	0,3644
148,50	448,60	3,04	0,4091
148,80	448,90	3,01	0,4387

$$-a_o = 13,236$$

$$a_{isc} = 0,092$$

$$fH_{op}^+ = 0,760$$

$$V_I = 143,87 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC.10.2

v_x	$v_L - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
50,00	93,87	6,39	0,382
55,00	89,87	6,34	0,411
60,00	84,87	6,26	0,466
65,00	79,87	6,20	0,504
70,00	74,87	6,15	0,530
75,00	69,87	6,10	0,555
80,00	64,87	6,05	0,578
85,00	59,87	5,98	0,627
90,00	54,87	5,91	0,675

$$a_{2sc} = 3,545 \times 10^{-7}$$

$$K_a = 4,665 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 11

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,101$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,56	180,00	5,15
10,00	7,91	190,00	4,76
20,00	7,28	195,00	4,30
30,00	6,98	196,00	4,09
40,00	6,79	196,50	3,95
50,00	6,63	197,00	3,83
60,00	6,52	197,50	3,66
70,00	6,42	198,00	3,48
80,00	6,31	198,50	3,33
90,00	6,22	199,00	3,21
100,00	6,13	199,50	3,11
110,00	6,04	200,00	3,03
120,00	5,94		
130,00	5,86		
140,00	5,78		
150,00	5,65		
160,00	5,52		
170,00	5,37		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC II.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
196,00	396,00	4,09	0,0322
196,50	396,50	3,95	0,0445
197,00	397,00	3,83	0,0587
197,50	397,50	3,66	0,0870
198,00	398,00	3,48	0,1318
198,50	398,50	3,33	0,1864
199,00	399,00	3,21	0,2460
199,50	399,50	3,11	0,3101

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC II.2

v_x	$v_l - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
70,00	126,03	6,42	0,470
80,00	116,03	6,31	0,570
90,00	106,03	6,22	0,640
100,00	96,03	6,04	0,710
110,00	86,03	6,04	0,780
120,00	76,03	6,94	0,870

$$a_{2sc} = 3,720 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,667 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DE pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 12

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,104$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,56	180,00	5,13
10,00	7,89	190,00	4,71
20,00	7,28	195,00	4,09
30,00	6,99		4,00
40,00	6,80		3,85
50,00	6,66		3,68
60,00	6,54		3,51
70,00	6,42		3,36
80,00	6,32		3,24
90,00	6,25		3,16
100,00	6,15		3,07
110,00	6,06		
120,00	5,96		
130,00	5,87		
140,00	5,76		
150,00	5,65		
160,00	5,52		
170,00	5,35		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 12.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
195,50		395,50	0,0396
196,00		396,00	0,0559
196,50		396,50	0,0828
197,00		397,00	0,1227
197,50		397,50	0,1735
198,00		398,00	0,2290
198,50		398,50	0,2757
199,00		399,00	0,3396
199,50		399,50	0,3728

$$-a_o = 17,4177$$

$$a_{isc} = 0,0891$$

$$fH_{op}^+ = 0,857$$

$$V_I = 195,49 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 12.2

v_x	$v_1 - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
70,00	125,49	6,42	0,480
80,00	115,49	6,32	0,550
90,00	105,49	6,25	0,590
100,00	95,49	6,15	0,680
110,00	85,49	6,06	0,740
120,00	75,49	5,96	0,830
130,00	65,49	5,87	0,880

$$a_{2sc} = 3,995 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,666 \times 10^{-7}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 13

Dados Iniciais: $C_S = 0,025$ moles l^{-1} $C_A = 0,128$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,53		
10,00	6,67		
15,00	6,40		
20,00	6,19		
22,50	6,10		
25,00	6,00		
30,00	5,83		
40,00	5,41		
50,00	4,38		
51,00	3,83		
51,25	3,44		
52,00	3,18		
52,50	3,02		
53,00	2,90		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 13.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
50,00	250,00	4,38	0,0104
50,00	251,00	3,83	0,0371
51,50	251,50	3,44	0,0913
52,00	252,00	3,18	0,1665
52,50	252,50	3,02	0,2411
53,00	253,00	2,90	0,3185

$$-a_0 = 5,381$$

$$a_{\text{isc}} = 0,106$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,828$$

$$v_1 = 50,34 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 13.2

v_x	$v_I - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
15,00	35,34	6,40	0,140
20,00	30,34	6,19	0,200
22,50	27,84	6,10	0,220
25,00	25,34	6,00	0,290
30,00	20,34	5,83	0,300

$$a_{2sc} = 3,976 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,802 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 14

Dados Iniciais: $C_S = 0,025$ moles l^{-1} $C_A = 0,128$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,50		
10,00	6,63		
15,00	6,36		
17,50	6,27		
20,00	6,16		
22,50	6,07		
25,00	5,95		
27,50	5,89		
30,00	5,83		
40,00	5,40		
50,00	4,17		
50,50	3,83		
51,00	3,45		
51,50	3,19		
52,00	3,05		
52,50	2,90		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 14.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
50,00	250,00	4,17	0,0169
50,50	250,50	3,83	0,0370
51,00	251,00	3,45	0,0890
51,50	251,50	3,19	0,1624
52,00	252,00	3,05	0,2246
52,50	252,50	2,90	0,3178

$$-a_o = 5,110$$

$$a_{lsc} = 0,102$$

$$fH_{op}^+ = 0,797$$

$$V_1 = 50,10 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 14.2

v_x	$v_1 - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
15,00	35,10	6,36	0,150
17,50	32,60	6,27	0,180
20,00	30,10	6,16	0,210
22,50	27,60	6,07	0,230
25,00	25,10	5,95	0,280
27,50	22,60	5,85	0,290

$$a_{2sc} = 3,832 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,802 \times 10^{-7}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DO ÁCIDO FORTE

Tabela SC 15

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1} $C_A = 0,128$ moles l^{-1} $v_O = 300$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,49	140,00	4,73
10,00	7,48	145,00	4,07
20,00	6,97	145,50	3,96
30,00	6,73	145,80	3,88
40,00	6,50	146,10	3,78
50,00	6,35	146,50	3,63
55,00	6,31	146,80	3,55
60,00	6,23	147,10	3,44
65,00	6,18	147,40	3,34
70,00	6,13	147,70	3,27
75,00	6,06	148,00	3,20
80,00	6,00	148,30	3,15
85,00	5,93	148,60	3,09
90,00	5,88	148,90	3,05
100,00	5,76	149,20	3,00
110,00	5,62		
120,00	5,45		
130,00	5,17		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 15.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
145,00	445,00	4,07	0,0379
145,50	445,50	3,96	0,0488
145,80	445,80	3,88	0,0587
146,10	446,10	3,78	0,074
146,50	446,50	3,63	0,1047
146,80	446,80	3,55	0,1259
147,10	447,10	3,44	0,1623
147,40	447,40	3,34	0,2045
147,70	447,70	3,27	0,2404
148,00	448,00	3,20	0,2827
148,30	448,30	3,15	0,3174
148,60	448,60	3,09	0,3646
148,90	448,90	3,05	0,4001
149,20	449,20	3,00	0,4492

$$-a_o = 15,0393$$

$$a_{Isc} = 0,1036$$

$$fH_{op}^+ = 0,809$$

$$V_I = 145,17 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC B5.2

v_x	$v_l - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
50,00	95,17	6,35	0,430
55,00	90,17	6,31	0,440
60,00	85,17	6,23	0,500
65,00	80,17	6,18	0,530
70,00	75,17	6,13	0,560
75,00	70,17	6,06	0,610
80,00	65,17	6,00	0,650
85,00	60,17	5,93	0,710
90,00	55,17	5,88	0,730

$$a_{2sc} = 3,887 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,805 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DO ÁCIDO FORTE

Tabela SC 16

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1} $C_A = 0,128$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	8,49	140,00	4,74
10,00	7,47	145,00	4,09
20,00	6,95	145,50	3,97
30,00	6,75	145,80	3,87
40,00	6,52	146,10	3,79
50,00	6,35	146,50	3,64
55,00	6,33	146,80	3,56
60,00	6,25	147,10	3,44
65,00	6,19	147,40	3,35
70,00	6,15	147,70	3,28
75,00	6,08	148,00	3,21
80,00	6,02	148,30	3,15
85,00	5,94	148,60	3,09
90,00	5,88	148,90	3,04
100,00	5,77		
100,00	5,63		
120,00	5,44		
130,00	5,18		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 16.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
145,00	445,00	4,09	0,0362
145,50	445,50	3,97	0,0477
145,80	445,80	3,87	0,0601
146,10	446,10	3,79	0,0723
146,40	446,40	3,64	0,1023
146,70	446,70	3,56	0,1230
147,00	447,00	3,44	0,1623
147,30	447,30	3,35	0,1998
147,60	447,60	3,28	0,2349
147,90	447,90	3,21	0,2762
148,20	448,20	3,15	0,3173
148,50	448,50	3,09	0,3646
148,80	448,80	3,03	0,4188

$$-a_0 = 15,760$$

$$a_{isc} = 0,104$$

$$fH_{op}^+ = 0,813$$

$$V_I = 145,77 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SC 16.2

V_x	$V_1 - V_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
50,00	95,77	6,38	0,395
55,00	90,77	6,33	0,425
60,00	85,77	6,25	0,482
65,00	80,77	6,19	0,521
70,00	75,77	6,15	0,536
75,00	70,77	6,08	0,589
80,00	65,77	6,02	0,628
85,00	60,77	5,94	0,698
90,00	65,77	5,88	0,867

$$a_{2sc} = 3,908 \times 10^{-7}$$

$$K'_a = 4,807 \times 10^{-7}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SC 17

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,094$ moles l^{-1} $V_O = 200$ ml $T = 35^{\circ}C$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
0,00	8,59	180,00	5,31
10,00	8,00	190,00	5,06
20,00	7,36	200,00	4,81
30,00	7,05	205,00	4,49
40,00	6,85	210,00	3,35
50,00	6,73	210,50	3,23
60,00	6,60	211,00	3,09
70,00	6,49	212,00	3,05
80,00	6,39	212,50	2,98
90,00	6,29		
100,00	6,21		
110,00	6,12		
120,00	6,04		
130,00	5,95		
140,00	5,86		
150,00	5,77		
160,00	5,63		
170,00	5,48		

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 8.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
20,00	45,34	4,90	5,70
25,00	40,34	4,75	7,20
30,00	35,34	4,63	8,50
35,00	30,34	4,50	9,60
40,00	25,34	4,37	10,08
45,00	20,34	4,25	11,40
50,00	15,34	4,11	11,90
55,00	10,34	3,96	11,34
60,00	5,34	3,76	9,28

$$a_2 = 1,723 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,034 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DE pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 9

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,124$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,17	110,00	4,00
10,00	5,76	120,00	3,77
20,00	5,42	130,00	3,41
30,00	5,19	135,00	3,14
40,00	5,02	140,00	2,78
45,00	4,94	145,00	2,51
50,00	4,87	150,00	2,35
55,00	4,79	155,00	2,24
60,00	4,73	160,00	2,16
65,00	4,66	165,00	2,10
70,00	4,59	170,00	2,05
75,00	4,52	175,00	2,02
80,00	4,46	180,00	1,98
85,00	4,39	185,00	1,95
90,00	4,32	190,00	1,92
95,00	4,25		
100,00	4,18		
105,00	4,09		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 9.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
135,00	435,00	3,14	0,3151
140,00	440,00	2,78	0,7302
145,00	445,00	2,51	1,3752
150,00	450,00	2,35	2,0100
155,00	455,00	2,24	2,6183
160,00	460,00	2,16	3,1824
165,00	465,00	2,10	3,6936
170,00	470,00	2,05	4,1888
175,00	475,00	2,02	4,5362
180,00	480,00	1,98	5,0262

$$-a = 14,119$$

$$a_I = 0,107$$

$$f_{H_{op}}^+ = 0,863$$

$$V_a = 131,71 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 9.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_{2 \times 10^{-4}}$
40,00	91,71	5,02	8,80
45,00	86,71	4,94	10,00
50,00	81,71	4,87	11,00
55,00	76,71	4,79	12,50
60,00	71,71	4,73	13,40
65,00	66,71	4,66	14,60
70,00	61,71	4,59	15,90
75,00	56,71	4,52	17,20
80,00	51,71	4,46	18,00
85,00	46,71	4,39	19,10
90,00	41,71	4,32	20,10
95,00	36,71	4,25	20,80
100,00	31,71	4,18	21,10

$$a_2 = 1,761 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,040 \times 10^{-5}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 10

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,121$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,19	110,00	4,00
10,00	5,76	120,00	3,77
20,00	5,42	130,00	3,41
30,00	5,19	135,00	3,15
40,00	5,01	140,00	2,79
45,00	4,94	145,00	2,52
50,00	4,87	150,00	2,35
55,00	4,80	155,00	2,25
60,00	4,73	160,00	2,16
65,00	4,65	165,00	2,11
70,00	4,59	170,00	2,05
75,00	4,52	175,00	2,02
80,00	4,46	180,00	1,99
85,00	4,39		
90,00	4,31		
95,00	4,23		
100,00	4,19		
105,00	4,08		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela Sa 10.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
135,00	435,00	3,15	0,3080
140,00	440,00	2,79	0,7136
145,00	445,00	2,52	1,3439
150,00	450,00	2,35	2,0100
155,00	455,00	2,25	2,5587
160,00	460,00	2,16	3,1824
165,00	465,00	2,11	3,6095
170,00	470,00	2,05	4,1888
175,00	475,00	2,02	4,5362
180,00	480,00	1,99	5,0262

$$-a = 13,594$$

$$a_1 = 0,104$$

$$fH_{op}^+ = 0,860$$

$$v_a = 131,09 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 10.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
40,00	91,09	5,01	8,90
45,00	86,09	4,94	9,88
50,00	81,09	4,87	10,94
55,00	76,09	4,80	12,06
60,00	71,09	4,73	13,24
65,00	66,09	4,65	14,80
70,00	61,09	4,59	15,70
75,00	56,09	4,52	16,94
80,00	51,09	4,46	17,71
85,00	46,09	4,39	18,78
90,00	41,09	4,31	20,13

$$a_2 = 1,759 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,045 \times 10^{-5}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA II

Dados Iniciais: $C_S = 0,20$ moles l^{-1} $C_A = 0,150$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 30^{\circ}C$

(Continua)

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,80	120,00	4,41
10,00	5,98	125,00	4,36
20,00	5,63	130,00	4,31
30,00	5,40	135,00	4,25
40,00	5,25	140,00	4,20
50,00	5,12	150,00	4,08
60,00	5,00	160,00	4,02
65,00	4,94	170,00	3,95
70,00	4,89	180,00	3,78
75,00	4,84	185,00	3,57
80,00	4,79	188,00	3,23
85,00	4,74	191,00	2,95
90,00	4,69	194,00	2,74
95,00	4,64	197,00	2,56
100,00	4,60	200,00	2,42
105,00	4,55	203,00	2,30
110,00	4,50	206,00	2,22
115,00	4,46	209,00	2,15
212,00	2,09		

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA II

Dados Iniciais: $C_S = 0,20$ moles l^{-1} $C_A = 0,150$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 30^{\circ}C$

(Conclusão)

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
215,00	2,05		
218,00	2,01		
221,00	1,97		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA II.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
188,00	388,00	3,23	0,2285
191,00	391,00	2,95	0,4388
194,00	394,00	2,74	0,7170
197,00	397,00	2,56	1,0934
200,00	400,00	2,42	1,5208
203,00	403,00	2,30	2,0198
206,00	406,00	2,22	2,4464
209,00	409,00	2,15	2,8955
212,00	412,00	2,09	3,3489
215,00	415,00	2,05	3,6987
218,00	418,00	2,01	4,0848

$$-a = 25,481$$

$$a_I = 0,136$$

$$fH_{op}^+ = 0,907$$

$$V_A = 187,91 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 11.2

V_x	$V_a - V_x$	pH_{op}	$F_{2 \times 10^{-4}}$
60,00	127,91	5,00	1,219
65,00	122,91	4,94	1,411
70,00	117,91	4,89	1,519
75,00	112,91	4,84	1,632
80,00	107,91	4,79	1,750
90,00	102,91	4,69	2,101
100,00	97,91	4,60	2,459
110,00	92,91	4,50	2,938
120,00	87,91	4,41	3,420
130,00	82,91	4,31	4,061
140,00	77,91	4,20	4,916

$$a_2 = 1,870 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,062 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 12

Dados Iniciais: $C_S = 0,20$ moles l^{-1} $C_A = 0,150$ moles l^{-1} $v_0 = 200$ ml $T = 30^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,79	120,00	4,41
10,00	5,96	125,00	4,36
20,00	5,63	130,00	4,31
30,00	5,41	140,00	4,09
40,00	5,25	150,00	3,96
50,00	5,12	160,00	3,59
60,00	5,00	180,00	3,34
65,00	4,95	188,00	3,06
70,00	4,90	191,00	2,88
75,00	4,84	194,00	2,69
80,00	4,79	197,00	2,52
85,00	4,75	200,00	2,40
90,00	4,69	203,00	2,29
95,00	4,65	206,00	2,22
100,00	4,60	209,00	2,15
105,00	4,55	212,00	2,10
110,00	4,51	215,00	2,05
115,00	4,46	218,00	2,01

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 12.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
188,00	388,00	3,06	0,3379
191,00	391,00	2,88	0,5154
194,00	394,00	2,69	0,8444
197,00	397,00	2,52	1,1990
200,00	400,00	2,40	1,5924
203,00	403,00	2,29	2,0668
206,00	406,00	2,22	2,4464
209,00	409,00	2,15	2,8955
202,00	412,00	2,10	3,2726
215,00	415,00	2,05	3,6987
218,00	418,00	201,00	4,0849
221,00	421,00	1,98	4,4084

$$-a = 25,569$$

$$a_1 = 0,136$$

$$fH_{op}^+ = 0,907$$

$$v_a = 187,45 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 12.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
60,00	127,45	5,00	1,274
65,00	122,45	4,95	1,374
70,00	117,45	4,90	1,479
75,00	112,45	4,84	1,625
80,00	107,45	4,79	1,743
90,00	102,45	4,69	2,092
100,00	97,45	4,60	2,448
110,00	92,45	4,51	2,857
120,00	87,45	4,41	3,402
130,00	82,45	4,31	4,038
140,00	77,45	4,09	6,295

$$a_2 = 1,868 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,060 \times 10^{-5}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 13

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1} $C_A = 0,124$ moles l^{-1} $v_O = 300$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,25	100,00	2,02
10,00	5,53	105,00	1,98
20,00	4,93		
25,00	4,79		
30,00	4,66		
35,00	4,55		
40,00	4,42		
45,00	4,29		
50,00	4,14		
55,00	3,99		
60,00	3,78		
65,00	3,50		
70,00	3,01		
75,00	2,55		
80,00	2,34		
85,00	2,21		
90,00	2,13		
95,00	2,07		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 13.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
65,00	365,00	3,50	0,1154
70,00	370,00	3,01	0,3616
75,00	375,00	2,55	1,0569
80,00	380,00	2,34	1,7369
85,00	385,00	2,21	2,3739
90,00	390,00	2,13	2,8911
95,00	395,00	2,07	3,3620
100,00	400,00	2,02	3,8200
105,00	405,00	1,98	4,2409

$$-a = 7,031$$

$$a_1 = 0,109$$

$$fH_{op}^+ = 0,879$$

$$v_a = 64,62$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela 13.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
10,00	54,62	5,33	2,60
20,00	44,62	4,93	5,20
25,00	39,62	4,79	6,40
30,00	34,62	4,66	7,60
35,00	29,62	4,55	8,30
40,00	24,62	4,42	9,30
45,00	19,62	4,29	10,00
50,00	14,62	4,14	15,00
55,00	9,62	3,99	14,00

$$a_2 = 1,925 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,190 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 14

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1} $C_A = 0,130$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,23	100,00	2,01
10,00	5,34	105,00	1,98
20,00	4,95		
25,00	4,79		
30,00	4,68		
35,00	4,55		
40,00	4,42		
45,00	4,28		
50,00	4,15		
55,00	3,97		
60,00	3,78		
65,00	3,47		
70,00	3,00		
75,00	2,54		
80,00	2,33		
85,00	2,21		
90,00	2,13		
95,00	2,06		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 14.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
65,00	365,00	3,47	0,1237
70,00	370,00	3,00	0,3700
75,00	375,00	2,54	1,0816
80,00	380,00	2,33	1,7740
85,00	385,00	2,21	2,3739
90,00	390,00	2,13	2,8911
95,00	395,00	2,06	3,4403
100,00	400,00	2,01	3,9089
105,00	405,00	1,98	4,2409

$$-a = 7,408$$

$$a_1 = 0,114$$

$$fH_{op}^+ = 0,877$$

$$V_a = 64,98$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 14.2

V_x	$V_a - V_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
10,00	54,98	5,34	2,50
20,00	44,98	4,55	5,00
25,00	39,98	4,79	6,50
30,00	34,98	4,68	7,30
35,00	29,98	4,55	8,40
40,00	24,98	4,42	9,50
45,00	19,98	4,42	10,50
50,00	14,98	4,28	10,60
55,00	9,98	4,15	10,59

$$a_2 = 1,930 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,201 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DE pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 15

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,124$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,44	110,00	4,02
10,00	5,74	120,00	3,80
20,00	5,40	130,00	3,48
30,00	5,18	140,00	2,86
40,00	5,01	145,00	2,56
45,00	4,93	150,00	2,38
50,00	4,86	155,00	2,26
55,00	4,79	160,00	2,18
60,00	4,73	165,00	2,11
65,00	4,66	170,00	2,06
70,00	4,59	175,00	2,02
75,00	4,53	180,00	1,98
80,00	4,46		
85,00	4,40		
90,00	4,33		
95,00	4,26		
100,00	4,18		
105,00	4,10		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 15.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
140,00	440,00	2,86	0,6074
145,00	445,00	2,56	1,2256
150,00	450,00	2,38	1,8759
155,00	455,00	2,26	2,5004
160,00	460,00	2,18	3,0392
165,00	465,00	2,11	3,6095
170,00	470,00	2,06	4,0935
175,00	475,00	2,02	4,5362
180,00	480,00	1,98	5,0262

$$-a = 14,735$$

$$a_1 = 0,111$$

$$fH_{op}^+ = 0,895$$

$$V_a = 133,35 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 15.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_{2 \times 10^{-4}}$
20,00	116,35	5,40	4,60
30,00	106,35	5,18	6,40
40,00	96,35	5,01	9,40
45,00	91,35	4,93	10,70
50,00	86,35	4,86	11,90
55,00	81,35	4,79	13,20
60,00	76,35	4,73	14,20
65,00	71,35	4,66	15,60
70,00	66,35	4,59	17,10
75,00	61,35	4,53	18,10
80,00	56,35	4,46	19,50
85,00	51,35	4,40	20,40
90,00	46,35	4,33	21,70
95,00	41,35	4,26	22,70

$$a_2 = 1,976 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,208 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 16

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,121$ moles l^{-1} $v_O = 300$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,46	110,00	4,03
10,00	5,76	120,00	3,81
20,00	5,43	130,00	3,47
30,00	5,21	135,00	3,19
40,00	5,04	140,00	2,84
45,00	4,96	145,00	2,55
50,00	4,89	150,00	2,38
55,00	4,82	155,00	2,27
60,00	4,75	160,00	2,19
65,00	4,69	165,00	2,13
70,00	4,62	170,00	2,08
75,00	4,55	175,00	2,03
80,00	4,49	180,00	2,00
85,00	4,42		
90,00	4,35		
95,00	4,28		
100,00	4,21		
105,00	4,10		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 16.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
135,00	435,00	3,19	0,2809
140,00	440,00	2,84	0,6360
145,00	445,00	2,55	1,2542
150,00	450,00	2,38	1,8759
155,00	455,00	2,27	2,4435
160,00	460,00	2,19	2,9700
165,00	465,00	2,13	3,4471
170,00	470,00	2,08	3,9093
175,00	475,00	2,03	4,4336
180,00	480,00	2,00	4,8000

$$-a = 13,775$$

$$a_1 = 0,104$$

$$fH_{op}^+ = 0,860$$

$$V_a = 132,96 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 16.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
20,00	112,96	5,43	4,20
30,00	102,96	5,21	6,30
40,00	92,96	5,04	8,04
45,00	87,96	4,96	9,60
50,00	82,96	4,89	10,60
55,00	77,96	4,82	11,70
60,00	72,96	4,75	12,90
65,00	67,96	4,69	13,80
70,00	62,96	4,62	15,00
75,00	57,96	4,55	16,20
80,00	52,96	4,49	17,00
85,00	47,96	4,42	18,00
90,00	42,96	4,35	19,00
95,00	37,96	4,28	19,70

$$a_2 = 1,901 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,210 \times 10^{-5}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 17

Dados Iniciais: $C_S = 0,20$ moles l^{-1} $C_A = 0,110$ moles l^{-1} $v_0 = 250$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,70	180,00	4,17
10,00	6,10	190,00	4,06
20,00	5,78	200,00	3,92
30,00	5,58	210,00	3,76
40,00	5,42	220,00	3,54
50,00	5,30	230,00	3,17
60,00	5,19	235,00	2,92
70,00	5,09	240,00	2,67
80,00	5,00	245,00	2,49
90,00	4,92	250,00	2,37
100,00	4,84	255,00	2,28
110,00	4,76	260,00	2,21
120,00	4,68	265,00	2,15
130,00	4,61	270,00	2,10
140,00	4,53	275,00	2,06
150,00	4,45	280,00	2,03
160,00	4,36	285,00	2,00
170,00	4,28		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 17.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
230,00	480,00	3,17	0,3245
235,00	485,00	2,92	0,5831
240,00	490,00	2,67	1,0476
245,00	495,00	2,49	1,6018
250,00	500,00	2,37	2,1329
255,00	505,00	2,28	2,6503
260,00	510,00	2,21	3,1446
265,00	515,00	2,15	3,6459
270,00	520,00	2,10	4,1305
275,00	525,00	2,06	4,5726
280,00	530,00	2,03	4,9462
285,00	535,00	2,00	5,3500

$$-a = 21,011$$

$$a_1 = 0,0933$$

$$fH_{op}^+ = 0,848$$

$$v_a = 225,19 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 17.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
60,00	185,19	5,19	1,200
70,00	175,19	5,09	1,420
80,00	165,19	5,00	1,650
90,00	155,19	4,92	1,870
100,00	145,19	4,84	2,100
110,00	135,19	4,76	2,350
120,00	125,19	4,68	2,620
130,00	115,19	4,61	2,830
140,00	105,19	4,53	3,100
150,00	95,19	4,45	3,380
160,00	85,19	4,36	3,720

$$a_2 = 1,881 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,218 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 18

Dados Iniciais: $C_S = 0,20$ moles l^{-1} $C_A = 0,121$ moles l^{-1} $v_O = 250$ ml $T = 35^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,66	180,00	4,11
10,00	6,09	190,00	3,99
20,00	5,76	200,00	3,85
30,00	5,57	210,00	3,67
40,00	5,41	220,00	3,41
50,00	5,58	230,00	2,97
60,00	5,18	235,00	2,71
70,00	5,08	240,00	2,51
80,00	4,99	245,00	2,37
90,00	4,90	250,00	2,27
100,00	4,81	255,00	2,19
110,00	4,71	260,00	2,14
120,00	4,64	265,00	2,09
130,00	4,57	270,00	2,05
140,00	4,48	275,00	2,01
150,00	4,40	280,00	1,98
160,00	4,31		
170,00	4,21		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela 18.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
230,00	480,00	2,97	0,5143
235,00	485,00	2,71	0,9457
240,00	490,00	2,51	1,5142
245,00	495,00	2,37	2,1116
250,00	500,00	2,27	2,6852
255,00	505,00	2,19	3,2606
260,00	510,00	2,14	3,6946
265,00	515,00	2,09	4,1961
270,00	520,00	2,05	4,6345
275,00	525,00	2,01	5,1305

$$-a = 23,469$$

$$a_1 = 0,104$$

$$fH_{op}^+ = 0,860$$

$$v_a = 225,02 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 18.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
40,00	185,02	5,41	7,20
50,00	175,02	5,28	9,20
60,00	165,02	5,18	10,90
70,00	155,02	5,08	12,90
80,00	145,02	4,99	14,80
90,00	135,02	4,90	17,00
100,00	125,02	4,81	19,40
110,00	115,02	4,71	22,40
120,00	105,02	4,64	24,10
130,00	95,02	4,57	25,60
140,00	85,02	4,48	28,20
150,00	75,02	4,40	29,90
160,00	65,02	4,31	31,80

$$a_2 = 1,889 \times 10^{-5}$$

$$k'_a = 2,220 \times 10^{-5}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 19

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1}

$C_A = 0,121$ moles l^{-1}

$v_0 = 300$ ml

$T = 40^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,45	100,00	2,05
10,00	5,37	105,00	2,01
20,00	4,57	110,00	1,98
25,00	4,82	115,00	1,95
30,00	4,71		
35,00	4,38		
40,00	4,45		
45,00	4,31		
50,00	4,17		
55,00	4,02		
60,00	3,81		
65,00	3,52		
70,00	3,06		
75,00	2,57		
80,00	2,37		
85,00	2,25		
90,00	2,15		
95,00	2,09		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 19.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
70,00	370,00	3,06	0,3223
75,00	375,00	2,57	1,0100
80,00	380,00	2,37	1,6210
85,00	385,00	2,25	2,1550
90,00	390,00	2,15	2,7510
95,00	395,00	2,09	3,2107
100,00	400,00	2,05	3,5650
105,00	405,00	2,01	3,9578
110,00	410,00	1,98	4,2932

$$-a = 6,363$$

$$a_1 = 0,099$$

$$fH_{op}^+ = 0,818$$

$$v_a = 64,94$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 19.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
10,00	54,94	5,37	2,30
20,00	44,94	4,97	4,80
25,00	39,94	4,82	6,00
30,00	34,94	4,71	6,70
35,00	29,94	4,38	7,70
40,00	24,94	4,45	8,60
45,00	19,94	4,31	9,50
50,00	14,94	4,17	9,70
55,00	9,94	4,02	9,50

$$a_2 = 1,866 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,281 \times 10^{-5}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 20

Dados Iniciais: $C_S = 0,05$ moles l^{-1}

$C_A = 0,121$ moles l^{-1}

$v_0 = 300$ ml

$T = 40^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,47	100,00	2,08
10,00	5,40	105,00	2,04
20,00	5,02	110,00	2,01
25,00	4,87		
30,00	4,74		
35,00	4,62		
40,00	4,49		
45,00	4,36		
50,00	4,22		
55,00	4,06		
60,00	3,86		
65,00	3,58		
70,00	3,12		
75,00	2,66		
80,00	2,42		
85,00	2,28		
90,00	2,20		
95,00	2,13		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 20.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
70,00	370,00	3,12	0,2807
75,00	375,00	2,66	0,8204
80,00	380,00	2,42	1,4447
85,00	385,00	2,28	2,0205
90,00	390,00	2,20	2,4607
95,00	395,00	2,13	2,9282
100,00	400,00	2,08	3,3271
105,00	405,00	2,04	3,6936
110,00	410,00	2,01	4,0067

$$-a = 6,127$$

$$a_1 = 0,094$$

$$fH_{op}^+ = 0,778$$

$$v_a = 65,19$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 20.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
10,00	55,19	5,40	2,20
20,00	45,19	5,02	4,30
25,00	40,19	4,87	5,40
30,00	35,19	4,74	6,40
35,00	30,19	4,62	7,20
40,00	25,19	4,49	8,20
45,00	20,19	4,36	8,80
50,00	15,19	4,22	9,20
55,00	10,19	4,06	8,90

$$a_2 = 1,777 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,284 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 21

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,121$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 40^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,27	110,00	4,17
10,00	5,83	115,00	4,08
20,00	5,49	120,00	3,98
30,00	5,27	130,00	3,36
40,00	5,10	140,00	2,72
45,00	5,02	145,00	2,48
50,00	4,95	150,00	2,35
55,00	4,88	155,00	2,26
60,00	4,82	160,00	2,19
65,00	4,76	165,00	2,14
70,00	4,69	170,00	2,09
75,00	4,64	175,00	2,05
80,00	4,58	180,00	2,02
85,00	4,51	185,00	1,99
90,00	4,45		
95,00	4,38		
100,00	4,31		
105,00	4,25		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 21.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
130,00	430,00	3,36	0,1877
140,00	440,00	2,72	0,8384
145,00	445,00	2,48	1,4735
150,00	450,00	2,35	2,0101
155,00	455,00	2,26	2,5004
160,00	460,00	2,19	2,9700
165,00	465,00	2,14	3,3686
170,00	470,00	2,09	3,8203
175,00	475,00	2,05	4,2334
180,00	480,00	2,02	4,5840
185,00	485,00	1,99	4,9630

$$-a = 12,104$$

$$a_1 = 0,0897$$

$$fH_{op}^+ = 0,741$$

$$v_a = 134,94 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 21.2

V_x	$V_a - V_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
20,00	114,94	5,49	3,72
30,00	104,94	5,27	5,64
40,00	94,94	5,10	7,54
45,00	89,94	5,02	8,59
50,00	84,94	4,95	9,53
55,00	79,94	4,88	10,50
60,00	74,94	4,82	11,30
65,00	69,94	4,76	12,20
70,00	64,94	4,69	13,30
75,00	59,94	4,64	13,70
80,00	54,94	4,58	14,50
85,00	49,94	4,51	15,40
90,00	44,94	4,45	16,00
95,00	39,94	4,38	16,70
100,00	34,94	4,31	17,10

$$a_2 = 1,695 \times 10^{-5}$$

$$K_a' = 2,288 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 22

Dados Iniciais: $C_S = 0,10$ moles l^{-1} $C_A = 0,130$ moles l^{-1} $v_0 = 300$ ml $T = 40^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,27	110,00	4,09
10,00	5,83	115,00	4,01
20,00	5,48	130,00	3,59
30,00	5,25	140,00	3,03
40,00	5,08	145,00	2,69
45,00	5,00	150,00	2,47
50,00	4,93	155,00	2,33
55,00	4,87	160,00	2,24
60,00	4,79	165,00	2,17
65,00	4,74	170,00	2,11
70,00	4,66	175,00	2,07
75,00	4,60	180,00	2,03
80,00	4,53	185,00	2,00
85,00	4,46	190,00	1,97
90,00	4,39		
95,00	4,33		
100,00	4,25		
105,00	4,17		

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 22.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
140,00	440,00	3,03	0,4106
145,00	445,00	2,69	0,9086
150,00	450,00	2,46	1,5248
155,00	455,00	2,33	2,1282
160,00	460,00	2,24	2,5470
165,00	465,00	2,17	3,1438
170,00	470,00	2,11	3,6484
175,00	475,00	2,07	4,0429
180,00	480,00	2,03	4,4796
185,00	485,00	2,00	4,8500

$$-a = 13,406$$

$$a_1 = 0,0996$$

$$fH_{op}^+ = 0,766$$

$$V_a = 134,60 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA.22.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
20,00	114,60	5,43	4,30
30,00	94,60	5,21	5,80
40,00	84,60	5,04	7,70
45,00	79,60	4,96	8,70
50,00	74,60	4,89	9,60
55,00	69,60	4,82	10,50
60,00	64,60	4,75	11,50
65,00	59,60	4,60	12,20
70,00	54,60	4,62	13,10
75,00	49,60	4,55	14,00
80,00	44,60	4,49	14,40
85,00	39,60	4,42	15,10
90,00	34,60	4,35	15,50

$$a_2 = 1,752 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,287 \times 10^{-5}$$

VARIAÇÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 23

Dados Iniciais: $C_S = 0,20$ moles l^{-1} $C_A = 0,112$ moles l^{-1} $v_0 = 250$ ml $T = 40^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,71	180,00	4,26
10,00	6,13	190,00	4,16
20,00	5,81	200,00	4,05
30,00	5,61	210,00	3,92
40,00	5,46	220,00	3,76
50,00	5,38	230,00	3,54
60,00	5,23	240,00	3,20
70,00	5,13	245,00	2,96
80,00	5,05	250,00	2,70
90,00	4,97	255,00	2,54
100,00	4,89	260,00	2,40
110,00	4,81	265,00	2,31
120,00	4,73	270,00	2,24
130,00	4,66	275,00	2,18
140,00	4,59	280,00	2,13
150,00	4,51	285,00	2,09
160,00	4,43	285,00	2,06
170,00	4,35	290,00	2,03

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 23.1

v_x	v_t	pH_{op}	F_1
240,00	490,00	3,20	0,3092
245,00	495,00	2,96	0,5428
250,00	500,00	2,70	0,9976
255,00	505,00	2,54	1,4564
260,00	510,00	2,40	2,0303
265,00	515,00	2,31	2,5224
270,00	520,00	2,24	2,9923
275,00	525,00	2,18	3,4686
280,00	530,00	2,13	3,9289
285,00	535,00	2,09	4,3486
290,00	540,00	2,06	4,7032
295,00	545,00	2,03	6,0862

$$-a = 21,371$$

$$a_1 = 0,0913$$

$$fH_{op}^+ = 0,815$$

$$v_a = 238,01 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 23.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-4}$
40,00	198,01	5,46	6,90
50,00	188,01	5,38	7,80
60,00	178,01	5,23	10,50
70,00	168,01	5,13	12,50
80,00	158,01	5,05	14,10
90,00	148,01	4,97	15,90
100,00	138,01	4,89	17,80
110,00	128,01	4,81	19,80
120,00	118,01	4,73	22,00
130,00	108,01	4,66	23,06
140,00	98,01	4,59	25,20
150,00	88,01	4,51	27,20
160,00	78,01	4,43	29,00
170,00	68,01	4,35	30,40

$$a_2 = 1,866 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,292 \times 10^{-5}$$

VARIACÃO DO pH OPERACIONAL COM A ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

Tabela SA 24

Dados Iniciais: $C_S = 0,20$ moles l^{-1} $C_A = 0,121$ moles l^{-1} $v_0 = 250$ ml $T = 40^{\circ}C$

v_x	pH_{op}	v_x	pH_{op}
0,00	7,70	180,00	4,25
10,00	6,12	190,00	4,15
20,00	5,80	200,00	4,04
30,00	5,60	210,00	3,91
40,00	5,45	220,00	3,74
50,00	5,37	230,00	3,52
60,00	5,21	240,00	3,18
70,00	5,11	245,00	2,94
80,00	5,05	250,00	2,69
90,00	4,95	255,00	2,52
100,00	4,87	260,00	2,38
110,00	4,80	265,00	2,30
120,00	4,72	270,00	2,22
130,00	4,64	275,00	2,16
140,00	4,57	280,00	2,11
150,00	4,50	285,00	2,07
160,00	4,42	290,00	2,04
170,00	4,34	295,00	1,94

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 24.1

V_x	V_t	pH_{op}	F_1
240,00	490,00	3,18	0,3237
245,00	495,00	2,94	0,5683
250,00	500,00	2,69	1,0209
255,00	505,00	2,52	1,5251
260,00	510,00	2,38	2,1260
265,00	515,00	2,30	3,1032
270,00	520,00	2,22	3,5975
275,00	525,00	2,16	3,6321
280,00	530,00	2,11	4,1141
285,00	535,00	2,07	4,5536
290,00	540,00	2,04	4,9249
295,00	545,00	1,98	5,7059

$$-a = 23,465$$

$$a_1 = 0,0987$$

$$fH_{op}^+ = 0,816$$

$$V_a = 237,73 \text{ ml}$$

DETERMINAÇÃO DA SEGUNDA FUNÇÃO DE GRAN

Tabela SA 24.2

v_x	$v_a - v_x$	pH_{op}	$F_{2 \times 10^{-4}}$
40,00	197,73	5,43	7,30
50,00	187,73	5,31	9,20
60,00	177,73	5,20	11,20
70,00	167,73	5,11	13,00
80,00	157,73	5,02	15,10
90,00	147,73	4,94	17,00
100,00	137,73	4,85	19,60
110,00	127,73	4,78	21,20
120,00	117,73	4,71	23,00
130,00	107,73	4,65	24,10
140,00	97,73	4,55	27,50
150,00	87,73	4,47	29,70
160,00	77,73	4,38	32,40

$$a_2 = 1,872 \times 10^{-5}$$

$$K'_a = 2,294 \times 10^{-5}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1976) - "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", Washington, D.C., 14th Ed, 1139 p.
- 2 - CAPRI, M.G., (1972), "pH Control in Anaerobic Digestion Processes" Progress Report, U.C.T., Cape Town south Africa, 5-8 p.
- 3 - CAVACANTI, B.V.H., (1981), "A Determinação da Alcalinidade em Águas de Alta Salinidade, XI CBESA, Fortaleza, Ceará, 14-16 p.
- 4 - CAVACANTI, B.V.H & LOEWENTHAL, R.E. (1981), "Residual Liquid Junction Potentials in Binaries Chloride Systams". Research Report nº W.36, UCT, Cape Town, South Africa, 2.1 a 2.20 p, 2.39 a 2.48 p e 3.3 a 3.5 p.
- 5 - GUIMARÃES, P.P.S. & CAVALCANTI, B.V.H. (1983) - "Determinação da Primeira Constante Aparente de Dissociação em Águas de Alta Fôrça Iônica à 25°C", Tese de Mestrado, UFFb, Campina Grande, Pb.
- 6 - LIESCHING, P. & LOEWENTHAL, R.E. (1979) - "pH and ion

Pairing for the Carbonic system in High Salinity Waters", Research Report, U.C.T., Cape, Town, South Africa.

- 7 - LOEWENTHAL, R.E. & MARAIS, G.V.R. (1976) - "Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory & Application", Ann Arbor Sc., Michigan, U.S.A., 9 a 92 p.
- 8 - SPIEGEL, M.R. (1977), "Estatística" São Paulo, S.P.
- 9 - STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1970), "Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters", Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 79-158 p.
- 10 - UMBRETT, W.W.; BURRIS, R.H. & STAUFFER, J.F. (1972) - "Monometric & Biochemical Techniques", 5th Ed. Burgess Publ. Company, Minnesota, U.S.A. - 20 a 23 p.