

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE APARENTE DE DISSOCIAÇÃO
EM ÁGUAS DE ALTA FORÇA IÔNICA A 25,0 °C

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA
CIVIL

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE APARENTE DE DISSOCIAÇÃO
EM ÁGUAS DE ALTA FORÇA IÔNICA A 25,0°C

PAULO GUIMARÃES PEREIRA DOS SANTOS

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

1983



S237d Santos, Paulo Guimarães Pereira dos.
Determinação da primeira constante aparente de dissociação em águas de alta força iônica a 25,0°C / Paulo Guimarães Pereira dos Santos. - Campina Grande, 1983.
217 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1983.
"Orientação : Profa. Bernadete Cavalcanti Van Haandel".
Referências.

1. Água - Tratamento. 2. Água - Tratamento - Processos Químicos. 3. Força Iônica. 4. Dissertação - Engenharia Civil. I. Haandel, Bernadete Cavalcanti Van. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 628.16(043)

PAULO GUIMARÃES PEREIRA DOS SANTOS

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE APARENTE DE DISSOCIAÇÃO
EM ÁGUAS DE ALTA FORÇA IÔNICA A 25,0 °C

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS - Engenharia Sanitária e Ambiental

ORIENTADORA: Prof^a Bernardete Cavalcanti van Haandel

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

1983

OFERECIMENTO

A minha esposa Thalma Lúbia
pelo incentivo e apoio.

AGRADECIMENTOS

A Professora Bernardete Cavalcanti van Haandel, Professora do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, pelo constante incentivo e total dedicação a orientação deste trabalho.

As senhoras Joana Vieira de Andrade e Terezinha Mírian de Araújo pelo trabalho inicial de datilografia.

A senhorita Maria de Fátima da S. França pelo trabalho de datilografia desta dissertação.

DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE APARENTE DE DISSOCIAÇÃO
EM ÁGUAS DE ALTA FÓRÇA IÔNICA A 25,0°C

PAULO GUINARAES PEREIRA DOS SANTOS

DISSERTAÇÃO APROVADA EM.....

.....
ORIENTADORA
.....
.....

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

1983

SUMÁRIO

	Página
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - TEORIA BÁSICA DA DISSOCIAÇÃO	11
3 - MEDIÇÕES ELETROMÉTRICAS DE pH EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS COM JUNÇÃO LÍQUIDA.	32
4 - MODELAÇÃO DE SISTEMAS TERCIÁRIOS CONSTITUÍDOS POR CLORETOS ASSOCIADOS AO SISTEMA CARBÔNICO.....	49
5 - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DA PRIMEIRA E SEGUNDA FUNÇÕES DE GRAY PARA SISTEMAS TERCIÁRIOS DE CLORETOS ASSOCIADOS AO SISTEMA CARBÔNICO.....	71
6 - METODOLOGIA.....	82
7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
8 - CONCLUSÃO.....	91
9 - BIBLIOGRAFIA.....	94
10 - APÊNDICE.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS

- A = Sistema $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- B = Sistema $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- C = Sistema $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- D = Sistema $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- C_a = Concentração do ácido forte mineral, HCl, em mo
les/l.
- C_s = Concentração do sal em moles/l.
- C_{sc} = Concentração do sistema carbônico em moles/l.
- C_{Ti} = Concentração total da espécie "i" qualquer.
- D_{r1} = Declividade da reta 1, ou seja, aquela obtida pelo
traçado de F_1 versus V_x .
- D_{r2} = Declividade da reta 2, ou seja, aquela obtida pelo
traçado de F_2 versus V_x .
- Exp = Número de ordem das experiências.
- F_1 = Primeira função de Gran.
- F_2 = Segunda função de Gran.
- $f_{H^+}^{op}$ = Coeficiente de atividade operacional do íon hidrog
gênio.
- I = Fôrça iônica.
- K_{1a}'' = Primeira constante aparente de dissociação.
- pK_{1a}'' = $-\log K_{1a}''$

- pH_{op} = pH operacional.
- T = Temperatura
- V_1 = Volume do ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de H_2CO_3^* , em ml.
- V_2 = Volume do ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de HCO_3^- , em ml.
- V_o = Volume total em ml.
- V_x = Volume do ácido forte adicionado em ml.
- v.m. = Valor médio.

RESUMO

A determinação da constante de dissociação de sistemas de ácidos ou bases ou sais realizada através de métodos manométricos e termodinâmicos somente pode ser aplicada para baixa força iônica e à diluição infinita.

Nesta tese, propõe-se determinar à 25°C a primeira constante aparente de dissociação de sistemas terciários de alta força iônica tais que: (A) $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; (B) $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; (C) $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ e (D) $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; ou seja, águas naturais de alta salinidade.

Como método experimental, utilizou-se a Titulação de Gran na faixa de pH em que as duas funções matemáticas de interesse (F_1 e F_2) se aplicam; ou seja, $3.00 \leq \text{pH} \leq 6.35$. Estas funções matemáticas permitiram a obtenção dos seguintes parâmetros: (i) coeficiente de atividade operacional de H^+ , $f_{\text{H}^+}^{\text{op}}$; (ii) volume de ácido forte (HCl) requerido até o ponto de equivalência de H_2CO_3^* , V_1 (ml) e (iii) primeira constante aparente de dissociação do sistema carbônico com espécies livres e complexas, K_{1a}'' , respectivamente.

O pH foi obtido com o uso de célula constituída por eletrodo de vidro acoplado à eletrodo de referência tipo calomelano saturado; ou seja, célula com junção líquida. A calibração do sistema de eletrodos foi feita, antes de

cada experimento com as soluções teste, em uma solução padrão de baixa força iônica. Devido à diferença entre as matrizes iônicas das soluções padrão e teste, o pH foi interpretado em termos do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL). A influência deste fator foi também incorporada ao modelo matemático das funções F_1 e F_2 .

Neste trabalho foi também proposta uma modelação para sistemas terciários de alta salinidade onde se aplicou a teoria de Loewenthal & Marais (10) para o sistema carbônico à baixa força iônica e com certas modificações. Estas se reportam à incorporação dos efeitos de força iônica, do RPJL e da formação de pares iônicos nas equações que definem estes sistemas.

Os resultados obtidos para $f_{H^+}^{op}$ apresentaram valores crescentes com o aumento de força iônica na faixa $0.1 \leq I \leq 3.0$. Uma relação semelhante foi obtida por Cavalcanti, B. v H (4) para sistemas binários de cloretos à 25°C e na mesma faixa de força iônica desta pesquisa.

Os resultados experimentais finais obtidos mostram que a constante K_{1a}'' aumenta com o aumento de força iônica.

SYNOPSIS

The dissociation constant for acids or bases or salts systems obtained by means of manometric or thermodynamic methods is usually determined at low ionic strength and at infinite dilution.

In this thesis it is proposed at 25°C and high ionic strength to estimate the first apparent dissociation constant for ternary systems such as: (A) $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; (B) $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; (C) $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and (D) $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; i.e., high salinity natural waters.

As experimental method it was utilized a Gran titration applied on the pH range at which the two mathematical functions (F_1 and F_2) of direct interest are obtained; i.e., $3.00 \ll \text{pH} \ll 6.35$. These functions were applied for estimating the following parameters: (i) operational activity coefficient for H^+ ; $f_{\text{H}^+}^{\text{op}}$, (ii) volume of strong acid (HCl) that is required to titrate the solution to the H_2CO_3^* equivalence point, V_1 (ml) and (iii) first apparent dissociation constant for the carbonic system with free species and ion pairing; K_{1a}'' , respectively.

Determination of pH was made by electrometric measurements using a glass electrode coupled with a reference saturated calomel electrode; i.e., cell with a liquid junction. The electrode system, prior to each experiment with the test

solutions, was first standardized in a standard solution at low ionic strength. Because of the difference between the ionic matrices of the standard and test solutions, pH was interpreted in terms of the Residual Liquid Junction Potential (RPJL). The influence of this parameter was also included into the model for estimating the Gran functions F_1 and F_2 .

In this monograph, a modelling for high salinity natural waters is also proposed. This modelling is based on that reviewed by Loewenthal & Marais (10) for the carbonic system at low ionic strength and includes certain modifications. These, concern the influence of ionic strength, RPJL and ion pairing on the equations required for complete definition of the system.

The obtained data for $f_{H^+}^{op}$ showed increasing values of this parameter for increase in ionic strength on the range $0.1 \leq I \leq 3.0$.

A similar relationship was obtained by Cavalcanti, B. v H. (4) for binary chloride systems at 25°C and at the same ionic strength range of this thesis.

With regard to estimation of K_{1a}'' , the final experimental data showed that this parameter increases with an increase in ionic strength.

1 - INTRODUÇÃO

Águas naturais além de conter espécies em solução e impurezas possuem também espécies dissolvidas. Estas últimas são decorrentes da presença de sais dissolvidos na água. Portanto, um dos parâmetros de classificação da água se constitui no seu grau de salinidade.

A ocorrência de águas naturais continentais com salinidade elevada se deve essencialmente ao assoreamento de sais de certos tipos de rochas (calcáreas, sedimentares, dolomíticas, etc) pelas águas de enxurrada ou pelo escoamento sub-superficial.

Estas águas são chamadas "naturais" por conterem o sistema carbônico em solução; ou seja, espécie(s) carbônica(s) livre(s) ou associada(s) à outra(s) espécie(s) em solução aquosa. Estas águas formam os mananciais superficiais e lençóis de água subterrâneos (freáticos e artesianos) e são geralmente aproveitadas para o abastecimento público de água. Em alguns casos, águas naturais com elevada salinidade se constituem na única fonte de manancial para o abastecimento público e, portanto, se tornam de importância relevante para a vida e o desenvolvimento da região de sua localização.

O parâmetro salinidade conduz a dois índices inerentes às águas (i) águas com baixa salinidade e baixa força iônica; ou seja, águas naturais com força iônica, I , menor que 0,10; e (ii) águas com alta salinidade e alta força iônica.

nica; ou seja, águas naturais de alta salinidade e cuja força iônica é maior ou igual a 0,10 (10). A alta ou baixa força iônica de águas naturais salinas é decorrente da alta ou baixa concentração do(s) sal(a)is nelas presentes,

Águas naturais de alta salinidade não foram até o presente momento caracterizadas corretamente, isto se deve ao fato de que a teoria básica da Química não pode ser aplicada indistintamente para os dois tipos de águas; ou seja, para águas de alta e baixa salinidade.

Liesching & Loewenthal (8) realizaram estudos sobre águas de alta salinidade. Para realizar as análises desejadas, eles utilizaram dois tipos de água do mar sintética que se diferenciavam pela incorporação, em um dos tipos de água sintética, do sistema sulfato de sódio. Ambos os tipos de água do mar analisados foram considerados como um único sistema. Este procedimento impediu um estudo mais acurado acerca do comportamento de cada um dos sistemas inerentes à cada tipo de água do mar sintética.

Cavalcanti, B. v R. e Loewenthal (4) no trabalho "Residual Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems", utilizaram sistemas binários de cloretos uni-univalentes e alcalino terrosos tais que $NCl + H_2O$ e $MCl_2 + H_2O$ (onde N representa ou o cátion Na^+ ou K^+ e M se refere ou ao cátion Mg^{2+} ou Ca^{2+}). O objetivo desse trabalho foi a determinação do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) que era geralmente interpretado como um erro nas medições de pH em células eletroquímicas com junção líqui

da. Entretanto, o estudo foi realizado somente com sistemas binários de cloretos e a modelação de suas equações de equilíbrio e de balanço de massa não se aplica em sistemas de alta salinidade contendo espécies carbônicas.

No presente trabalho são analisados sistemas terciários constituídos por cloretos uni-univalentes e alcalino terrosos associados ao sistema carbônico. Estes cloretos são encontrados na água do mar e estão presentes também em todas as águas naturais. Portanto, eles são os responsáveis pelo alto ou baixo grau de salinidade destas águas.

A principal característica desta pesquisa é a análise isolada de cada um dos quatro sistemas de cloretos associados ao bicarbonato de sódio e com alta força iônica; ou seja, águas naturais de alta salinidade.

O estudo de qualquer sistema constituído por ácidos, ou bases, ou sais, ou misturas destes, em soluções aquosas, requer que suas equações de equilíbrio e de balanço de massa sejam convenientemente modeladas para a completa definição do sistema.

As equações de equilíbrio são desenvolvidas a partir das respectivas reações de dissociação das espécies constituintes do sistema. Já as equações de balanço de massa (sempre expressas em termos de concentração molar; isto é, em moles/l) são desenvolvidas a partir da definição de certos parâmetros mensuráveis e que sejam expressos em termos das espécies do sistema analisado.

Entretanto, na maioria dos casos práticos, estas equa

ções não são suficientes para a completa definição do sistema. Portanto, é de mister que se proceda à medição de um íon específico do sistema analisado de forma que se possa obter o número de equações requeridas para a definição do sistema. Na prática, o íon hidrogênio é geralmente o íon específico escolhido uma vez que seu parâmetro de medição ; ou seja, pH, apresenta dois fatores de aplicação imediata: (a) uma alta reprodutibilidade e (b) serve como indicador das interações do sistema analisado (3).

Tanto na modelação do sistema sob investigação como no(s) método(s) experimental(ais) utilizado(s) para sua caracterização, é imperativo que sejam incorporados todos os efeitos que possam modificar ou as equações do sistema e/ ou o tipo de medição de parâmetros específicos.

No caso particular de águas naturais de alta salinidade, objetivo deste trabalho, a modelação destas águas e a metodologia experimental devem ser feitos em se considerando a influência dos seguintes efeitos:

(1) Temperatura, sob o ponto de vista das constantes de dissociação dos sistemas carbônico e água.

O efeito da temperatura sobre os parâmetros pK_1 e pK_2 do sistema carbônico e pK_w do sistema água (onde $pK = -\log K$), foi extensivamente analisado por Shedlovsky & McInnes (1935), Harned & Scholes (1941) e Harned & Hamer (1933), respectivamente (10). Os valores destas constantes de dissociação foram determinadas para a diluição infinita (pK^∞). As pesquisas indicaram que o

aumento de temperatura reduz a constante de dissociação de um sistema. Entretanto, a relação não é estritamente linear e, portanto, as equações sugeridas não são de grande confiabilidade. É válido ainda citar que as determinações das constantes de dissociação foram realizadas para sistemas de baixa força iônica e por métodos termodinâmicos e manométricos onde raramente é exigida uma maior precisão de medição (5).

- (2) Força iônica, sob o ponto de vista de atividade ou concentração ativa e das constantes de dissociação do sistema. Um aumento da força iônica reduz a atividade de uma espécie iônica. Consequentemente, as equações de equilíbrio devem ser expressas em termos de atividade (10). Esta, por sua vez, é definida como sendo o produto entre o coeficiente de atividade da espécie iônica em particular e sua concentração molar (moles/l) ou molar (moles/kg). Em medições práticas, se utiliza a concentração molar pois esta permite uma fácil medição. A fim de satisfazer à esta condição, o coeficiente de atividade deve ser transferido para o lado direito da equação de equilíbrio que se lhe corresponde. Tal procedimento implica na incorporação do coeficiente de atividade pela constante de dissociação; isto é, a nova constante de dissociação é dada pelo produto de K e o fator de atividade.

A maior dificuldade encontrada na análise dos efeitos de força iônica, constitui-se na determinação (teórica e experimental) do fator ou coeficiente de atividade.

No caso de águas de alta força iônica, a atividade das espécies além de sofrer os efeitos eletrostáticos (excepcionalmente bem descrito por Debye-Huckel) (5), sofre também os efeitos de hidratação e de volume iônico. Por conseguinte, a teoria de Debye-Huckel ou qualquer uma de suas extensões (Davies, Guntelberg, etc) não pode ser aplicada para a determinação teórica dos coeficientes de atividade verdadeiros das espécies constituintes da água de alta força iônica. Para tal finalidade, é de mister que se empregue equações mais complexas e que levem em consideração os efeitos adicionais de hidratação e de volume iônico (por exemplo, as teorias de Glueckauf, 1955; Stokes & Robinson, 1955 e a de Loewenthal, 1981; respectivamente) (10).

Com relação à influência da força iônica sobre as constantes de dissociação do sistema carbônico, as informações da literatura são bastante escassas. Loewenthal & Marais (10) citam que estas constantes são diretamente proporcionais à força iônica; ou seja, um aumento na força iônica do sistema acarretará um aumento no valor de pK' (onde pK' incorpora o efeito de atividade).

- (3). Formação de Espécies Complexas, sob o ponto de vista das equações de equilíbrio, de balanço de massa e das constantes de dissociação do sistema. A formação de espécies complexas (ou pares iônicos) se deve à associação entre os cátions Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} dos cloretos univalentes e alcalino-terrosos, respectivamente, com

os ânions HCO_3^- e CO_3^{2-} do sistema carbônico e o ânion oxidrila do sistema água (9).

Portanto, as equações de equilíbrio e de balanço de massa devem ser modeladas em se considerando as espécies livre e complexas. Com relação às constantes de dissociação, elas também incorporam os efeitos da formação de pares iônicos. Neste caso, obtém-se uma constante de dissociação denominada de "aparente" e que é igual ao produto da constante de dissociação que incorpora os efeitos de atividade; ou seja, K' , e a constante decorrente da formação de espécies complexas.

- (4) Interpretação do valor de pH obtido quando da utilização de célula eletroquímica com eletrodo de referência tipo calomelano saturado ou seja, célula com junção líquida.

A medição de pH obtida por meio desta célula é denominada de pH operacional (4). Esta medição requer que o sistema de eletrodos (eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência com ponte salina) seja inicialmente calibrado em uma solução padrão ou "buffer" cuja atividade do íon hidrogênio seja conhecida. Após esta calibração, a solução padrão é substituída pela solução sob investigação. Em águas de alta salinidade e alta força iônica, as matrizes iônicas das soluções padrão e teste (solução sob investigação) são bastante diferentes. Portanto, o potencial de junção líquida que se estabelece entre a ponte salina, solução de KCl saturado, do eletrodo de referência e a solução padrão

e aquele entre a ponte salina e a solução teste são também diferentes. A diferença entre estes potenciais é denominada de Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) e se constitui na fonte de erros de interpretação do pH obtido em célula eletroquímica com junção líquida (4).

Pelo exposto acima, (i) a modelação de águas naturais de alta salinidade deve ser feita a partir de uma avaliação acurada da influência dos fatores supra mencionados e, (ii) a medida de pH observada; ou seja, o pH operacional, deve ser convenientemente interpretado na ocorrência do processo de titulação empregado.

Nesta tese, propõe-se inicialmente a modelação de sistemas terciários de cloretos associados ao sistema carbônico, com espécies livres e complexas e considerando-se os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida. Como sistema ideal foi escolhido o de tipo $MCl_2 + NaHCO_3 + H_2O$ (onde M representa ou o cátion Mg^{2+} ou Ca^{2+} de cloretos alcalino-terrosos $MgCl_2$ e $CaCl_2$, respectivamente e N indica o cátion Na^+ do bicarbonato de sódio, $NaHCO_3$). Este sistema foi considerado como ideal para se proceder à modelação tendo em vista que ele apresenta a formação de todos os pares iônicos citados no item 3.

O principal objetivo desta pesquisa é a determinação experimental da primeira constante aparente de dissociação, K_{1a}'' , de sistemas terciários tais que Cloretos + $NaHCO_3 + H_2O$; ou seja, soluções de cloretos 1:1 (NaCl e KCl) e 1:2

(MgCl_2 e CaCl_2) associados ao sistema carbônico. Cada um dos quatro sistemas analisados contém uma concentração traço de ácido clorídrico, HCl^{tr} , a fim de se constituir em um meio iônico constante. A temperatura de 25°C ($298,15^\circ\text{K}$) foi mantida constante para todas as experiências realizadas.

Como método experimental para a determinação de K_{1a}^{II} foi utilizada a Titulação de Gran; isto é, uma titulação baseada no desenvolvimento matemático de duas funções chamadas de Primeira e Segunda Funções de Gran; F_1 e F_2 , respectivamente. A titulação abrangeu a faixa de $\text{pH } 3 \ll \text{pH} \ll 9$ e a faixa de força iônica pesquisada, para cada sistema em particular, abrangeu a faixa de $0,10 \ll I \ll 3,0$.

Para a determinação da primeira constante aparente de dissociação de águas naturais de alta salinidade, é necessário o conhecimento dos seguintes parâmetros: (a) o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, $f_{\text{H}^+}^{\text{op}}$, e (b) o volume de ácido necessário até o ponto de equivalência de H_2CO_3^* , V_1 . Estes parâmetros são obtidos a partir da determinação da Primeira Função de Gran. Para tal finalidade foi utilizada uma solução padrão de baixa salinidade.

A teoria básica da dissociação eletrolítica é apresentada na Seção 2 deste trabalho. A Seção seguinte; isto é, Seção 3, mostra a maneira de se interpretar o pH operacional em águas naturais de alta salinidade; ou seja, o pH medido ou observado quando se utiliza células eletroquí-

micas com junção líquida. A modelação do sistema misto ideal $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ se constitui na essência da Seção 4 e tem por objetivo facilitar a interpretação dos valores experimentais obtidos e apresentados na Seção 7. A titulação de Gran, especificamente, o desenvolvimento das duas funções de interesse neste trabalho, é mostrado na Seção 5 e a metodologia experimental na Seção 6.

Os resultados experimentais finais, obtidos a partir das tabelas anexadas no Apêndice deste trabalho, são apresentados e discutidos na Seção 7. É a conclusão da Seção 7

Todos os dados experimentais foram obtidos através da utilização de um eletrodo de referência tipo calomelano saturado. Portanto, eles são válidos apenas para este tipo de eletrodo de referência. É conveniente afirmar que o procedimento para a modelação de sistemas de alta salinidade pode ser aplicado para outros sistemas com alta força iônica.

2 - TEORIA BÁSICA DA DISSOCIAÇÃO

A condução de eletricidade é realizada por meio de materiais chamados condutores. Quando é acompanhada de transporte de matéria, o condutor é chamado de condutor e letrólítico. Em caso contrário, isto é, quando não há transporte de matéria, o condutor é chamado de condutor e letrônico.

Os condutores eletrolíticos são mais importantes para os estudos físico-químicos do que os condutores eletrônicos. Os condutores eletrolíticos são divididos em dois grupos: (1) aqueles formados por substâncias puras, como os sais fundidos e, (2) aqueles formados por soluções, como as soluções de ácidos, bases e sais em água.

W. Nicholson e A. Carlisle (1800) foram os primeiros a observar a dissociação de um ácido em solução aquosa diluída. A experiência por eles realizada constituiu-se na imersão de eletrodos em solução ácida, sendo que estes eletrodos estavam contactados aos polos de uma bateria voltaica. Eles então observaram nos eletrodos o desprendimento de bolhas de oxigênio e de hidrogênio. (6)

M. Faraday (1831) estudou os fenômenos relacionados com a dissociação eletrolítica. A partir de suas observações experimentais, ele supôs que o fluxo de eletricidade estava associado ao movimento de partículas carregadas eletricamente, as quais foram denominadas de íons. (6).

S. Arrhenius anunciou em 1887 a sua teoria de dissociação eletrolítica, que forma a base do moderno tratamento dado aos eletrólitos. Esta teoria admite a hipótese de que quando um ácido, base ou sal é dissolvido em água, uma parte considerável se dissocia espontaneamente em íons positivos e negativos. (12).

Estes íons se movimentam independentemente e produzem a condução eletrolítica. Arrhenius supôs ainda que: (1) a proporção de moléculas que se dissocia em íons varia com a concentração e (2) que o grau de dissociação, α , isto é, a fração do eletrólito total que se divide em íons, se aproxima da unidade à diluição infinita. Portanto em soluções extremamente diluídas, quase que a totalidade da espécie ácido, base ou sal está dissociada em íons. (12)

A dissociação de um ácido, base ou sal pode ser completa ou parcial dependendo do soluto e do solvente. Para cada soluto o grau de dissociação é relacionado com três fatores: (i) a constante dielétrica do solvente, (ii) a viscosidade e (iii) a influência das moléculas do solvente sobre os íons. (8).

Em soluções aquosas, o processo de dissociação envolve dois fenômenos: (1) uma energia de ativação é requerida para vencer forças eletrostáticas de atração entre os íons com cargas opostas e, (2) simultaneamente à dissociação, ocorre a hidratação, ou seja, a combinação do soluto com uma ou várias moléculas de água. Este fenômeno está relacionado com o tamanho e a carga do íon, (6)

C. M. Goldberg e P. Waage (1864 - 67) estabeleceram a lei de Ação das Massas, que consiste nos seguintes postulados: (1) um sistema químico, à temperatura e pressão constantes, atinge um equilíbrio dinâmico, ou seja, tal equilíbrio ocorre quando não há mais variação de concentrações de espécies com o tempo e, (2) a velocidade da reação química é proporcional às massas ativas das substâncias reativas. (6).

Com a finalidade de ilustrar a aplicação da lei de Ação das Massas, considere-se a seguinte forma geral de uma reação química em equilíbrio:



Analisando esta reação química, verifica-se que: (a) a velocidade de reação direta é proporcional às concentrações ativas de A e B, ou seja:

$$V_d \propto (A)^a \cdot (B)^b \quad (1.2)$$

ou

$$V_d = K_d (A)^a \cdot (B)^b \quad (1.3)$$

onde,

A e B = reagentes

a e b = coeficientes das substâncias reagentes

V_d = velocidade da reação direta

K_d = constante de velocidade para a reação direta

() Indica concentração ativa, ou seja, atividade de espécie.

(b) semelhantemente, a velocidade da reação inversa é proporcional às atividades de C e D, assim:

$$V_i \propto (C)^c \cdot (D)^d \quad (1.4)$$

ou

$$V_i = K_i (C)^c \cdot (D)^d \quad (1.5)$$

onde,

V_i = velocidade da reação inversa

K_i = constante de velocidade da reação inversa.

A condição de equilíbrio dinâmico implica que:

$$V_d = V_i$$

Portanto,

$$K_d (A)^a \cdot (B)^b = K_i (C)^c \cdot (D)^d \quad (1.6)$$

e

$$\frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} = \frac{K_d}{K_i} = K \quad (1.7)$$

onde,

K = constante de equilíbrio termodinâmico da reação para uma determinada temperatura e pressão.

Observando-se as equações de equilíbrio, Eqs.(1.3 e 1.5) verifica-se que as concentrações foram expressas sob forma de atividade. Entretanto, na prática, a expressão para a constante de equilíbrio termodinâmico envolve o rela

cionamento com as concentrações molares das substâncias reativas. Portanto, é de interesse aplicar o conceito de coeficiente de atividade de G. N. Lewis (1901) para se obter a transformação da expressão de atividade em concentração molar, ou seja: (5).

$$(A) = f_A |A| \quad (1.8)$$

onde,

(A) = atividade da espécie A

f_A = coeficiente de atividade da espécie A na escala molar

|A| = concentração molar da espécie A, em moles/l

Aplicando-se esta definição na Eq. (17), obtém-se:

$$\frac{f_C |C|^c \cdot f_D |D|^d}{f_A |A|^a \cdot f_B |B|^b} = K \quad (1.9)$$

ou

$$\frac{|C|^c \cdot |D|^d}{|A|^a \cdot |B|^b} = \frac{f_A \cdot f_B}{f_C \cdot f_D} \cdot K = K' \quad (1.10)$$

onde,

K' = constante aparente de equilíbrio e que incorpora os efeitos de atividade.

A Eq. (1.10) se constitui na expressão geral de todos os sistemas que após algum tempo apresentam equíli

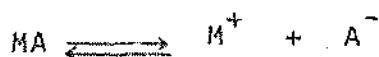
brio dinâmico.

Uma das formas de classificação de substâncias químicas é dada pelo grau de dissociação, α , anteriormente mencionado. Considerando-se este parâmetro de classificação, pode-se afirmar que os eletrólitos são fortes ou fracos. Os eletrólitos fortes são aqueles que apresentam dissociação completa ou quase completa, segundo a reação:



Neste, o grau de dissociação, $\alpha = 1$.

Os eletrólitos fracos são aqueles que apresentam dissociação parcial, segundo a reação:



O grau de dissociação, de eletrólitos fracos é caracterizado por $\alpha \ll 1$.

Para sistemas de ácidos, bases ou sais mono e multipróticos, o grau de dissociação é determinado experimentalmente por medidas de condutância equivalente da espécie em solução aquosa. Esta condutância é definida como sendo a condutância de todos os íons produzidos por um equivalente grama do eletrólito de uma dada solução. As expressões de condutância equivalente, para o caso particular de diluições finitas e infinitas, são dadas respectivamente por:

$$\Lambda = \alpha F (\mu^+ + \mu^-) \quad (1,11)$$

$$\Lambda^0 = F (\mu^{0+} + \mu^{0-}) \quad (1,12)$$

onde,

Λ = condutância equivalente para uma diluição finita em mho/cm².eq.

Λ^0 = condutância equivalente à diluição infinita, em mho/cm².eq.

μ^+ e μ^- = mobilidade iônica à diluição finita, em cm/seg

μ^{0+} e μ^{0-} = mobilidade iônica à diluição infinita, em cm/seg.

F = constante de Faraday

Partindo do pressuposto que a mobilidade dos íons à diluição finita é a mesma daquela à diluição infinita, isto é:

$$(\mu^+ + \mu^-) = (\mu^{0+} + \mu^{0-}) \quad (1.13)$$

Então o grau de dissociação pode ser calculado através da relação entre as duas expressões de condutância equivalente, ou seja, das Eqs. (1.11 e 1.12) vem:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = \frac{\alpha F (\mu^+ + \mu^-)}{F (\mu^{0+} + \mu^{0-})}$$

e,

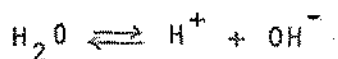
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (1.14)$$

A Eq. (1.14) pode ser aplicada à eletrólitos fortes que são completamente dissociados. Neste caso, a variação da condutância com a concentração é devida somente à atração interiônica. A Eq. (1.14) pode ser aplicada também a eletrólitos fracos desde que para a variação da condutância equivalente seja considerada além da atração interiônica

ca, a dissociação parcial do eletrólito.

Os sistemas de ácidos e bases, mono e multipróticos, assim como os sistemas de sais, são geralmente preparados ou se encontram em soluções aquosas. Portanto, é de interesse analisar a dissociação da água.

A água apresenta a seguinte reação de dissociação:



Isto é, ela se dissocia parcialmente em íons de hidrogênio e oxigênio. A equação de equilíbrio da reação acima é dada por:

$$\frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} = K_a \quad (1.15)$$

onde,

K_a = constante de dissociação para a água = $1,80 \times 10^{-16}$
moles/l à 25°C

Aplicando-se a definição de atividade, Eq. (1.8), na Eq. (1.15), vem que:

$$f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{OH}^-} = K_a \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.16)$$

onde,

f_{H^+} e f_{OH^-} = coeficiente de atividade para o íon hidrogênio e oxidrila, respectivamente.

A massa de H_2O não é ionizada e, portanto, a concentração molar de H_2O pode ser tomada como igual à massa

total de água, ou seja:

$$\begin{aligned} |H_2O| &= \frac{\text{massa de 1 litro de água em grama}}{\text{pêso molecular da água em grama}} \\ &= 1000/18 = 55,5 \text{ moles/l} \end{aligned}$$

Substituindo-se este valor na Eq. (1.16), e considerando-se os coeficientes de atividade como unitários, vem que:

$$f_{H^+} |H^+| \cdot f_{OH^-} |OH^-| = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,5 = 10^{-14} \text{ moles/l} = K_w \quad (1.17)$$

onde,

$$K_w = \text{constante de ionização da água} = 10^{-14} \text{ moles/l a } 25^\circ\text{C.}$$

O valor de K_w é uma função da temperatura e da força iônica (*). Para a água pura, obtém-se:

$$|H^+| = |OH^-|$$

e,

$$|H^+| = |OH^-| = K_w^{1/2} \quad (1.18)$$

ou,

$$|H^+| = |OH^-| = 10^{-7} \text{ moles/l a } 25^\circ\text{C} \quad (1.19)$$

(*) Força iônica é uma medida empírica de todos os íons na solução e que produzem o aumento do desvio do comportamento ideal para o equilíbrio químico. Ela é dada pela seguinte expressão (Lewis e Randall, 1927) $I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2$, onde c_i e z_i indicam a concentração molar e a carga de uma espécie iônica, respectivamente (5).

Neste caso, aplicando-se a definição de Sørensen para pH, vem que:

$$\text{pH} = -\log \text{H}^+ \quad (1.20)$$

ou,

$$\text{pH} = 7.00$$

A análise de sistemas de ácidos, bases e sais em soluções aquosas para todas as espécies que se dissociam quer completamente quer parcialmente, é feita de forma similar ao desenvolvimento do sistema água. No caso particular de um sistema de ácido ou base fraco monoprótico, e cuja força iônica é baixa, e considerando-se a atividade unitária, as reações e equações de equilíbrio são dadas por:



e,

$$\frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{A}^-)}{(\text{HA})} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (1.22)$$

para a base,



$$\frac{(\text{B}^+) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{BOH})} = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = K_b \quad (1.24)$$

onde,

K_a e K_b = constantes de dissociação para o ácido e para a base respectivamente.

Em soluções aquosas, a base pode ser interpretada como um ácido e vice-versa. Assim sendo, a reação é

dada por:



e a equação de equilíbrio,

$$\frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} = K_{ab} \quad (1,26)$$

onde,

K_{ab} = constante de equilíbrio do ácido para a base BOH. Por conveniência utiliza-se comumente o símbolo K_a para expressar K_{ab} .

A interpretação de ácidos, e bases como ácidos, conduz à classificação de três grupos de ácidos. (i) Ácidos fortes, cuja constante de dissociação K_a é maior do que 1, ou seja, ($pK_a < 0$). Estes ácidos estão completamente dissociados na faixa de pH de 0 a 14. (ii) Ácidos fracos com pK_a entre 0 e 14, os quais estão parcialmente dissociados para a faixa de pH de 0 a 14. (iii) Ácidos muito fracos ou bases fortes, cujo pK_a é maior do que 14. Neste grupo, as espécies químicas, bases fortes, são consideradas completamente dissociadas na faixa de pH de 0 a 14. (10).

No processo de dissociação, um ácido ou base pode liberar um ou mais íons de hidrogênio ou hidroxila, respectivamente. Um ácido que ao se dissociar fornece um íon de hidrogênio é chamado de ácido monoprótico e apresenta somente uma constante de dissociação. Contudo, quando na dissociação, o ácido fornece dois íons de hidrogênio este

recebe a denominação de ácido diprótico e tem duas constantes de dissociação, e assim por diante.

Na dissociação de ácidos dipróticos, por exemplo o Ácido Carbônico, H_2CO_3 , que é de interesse relevante neste trabalho, apresenta as seguintes reações de equilíbrio:



e,



As equações de equilíbrio, na escala molar, são respectivamente:

$$\frac{|H^+| \cdot |HCO_3^-|}{|H_2CO_3|} = K_1 \quad (1.29)$$

e,

$$\frac{|H^+| \cdot |CO_3^{2-}|}{|HCO_3^-|} = K_2 \quad (1.30)$$

onde,

K_1 e K_2 = constantes de dissociação do sistema carbônico.

Em se tratando de sistemas de sais em soluções aquosas, a forma de dissociação do sal é completa e dada por:



Na realidade, a medida que vão sendo produzidos os

Íons positivos e negativos, há uma associação de parte desses íons. Desta forma, ocorre uma associação simultânea à dissociação e após algum tempo há o estabelecimento de um equilíbrio dinâmico de uma pequena fração do sal.

Na prática, em tais sistemas, tal efeito é tão pequeno que é desprezível e considera-se a maioria dos sais como substâncias de dissociação completa, $\alpha = 1$.

Os sistemas constituídos por ácidos ou bases fortes e por ácidos fracos e seus sais, são considerados sistemas simples. Aqueles sistemas formados por sais em várias espécies de ácidos e bases, são considerados sistemas mistos.

Os sistemas quer sejam mistos, quer sejam simples, podem ser completamente analisados. Loewenthal e Marais (10) estudaram vários destes sistemas e estabeleceram uma metodologia para a rápida e completa avaliação dos parâmetros que identificam as diversas espécies constituintes de qualquer sistema.

Seja por exemplo um sistema misto, constituído pela espécie NH_4A em água. Este sal ao se dissociar produz dois sistemas de ácidos fracos em água, ou seja, um sistema com as espécies $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ e outro sistema constituído por $\text{A}^- - \text{HA}$.

Segundo Loewenthal e Marais (10) um sistema assim constituído pode ter o parâmetro pH, por exemplo, facilmente estimado desde que a Concentração Total das espécies ,

C_T , de cada sistema seja conhecida. No caso em particular se tem:

$$C_{T1} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (1.32)$$

$$C_{T2} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (1.33)$$

Para a determinação do pH, utiliza-se o diagrama de "pH x log [espécies]" elaborado por Bjerrum e a equação de balanço de próton, segundo procedimento de Loewenthal e Marais (10).

Considere-se, por exemplo, a determinação do pH de um sistema misto constituído pela adição de 0,01 moles/l do sal NH_4A em água.

A equação de balanço de próton é elaborada, ao se levar em consideração os níveis de prótons. Deste modo, o nível de zero próton é definido como a própria espécie antes da variação de níveis de prótons. Este nível também define a solução equivalente, ou seja, para o caso particular em questão, a solução equivalente de NH_4A é aquela que contém 10^{-2} moles/l de NH_4A , a qual fornecerá esta mesma concentração das espécies NH_4^+ e A^- em um litro de água. Após a adição de água, as espécies podem ganhar ou perder prótons de acordo com o esquema seguinte:



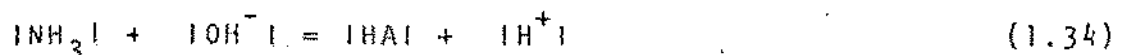
onde,

NZP = nível de zero próton

$E_{fg}1H^+$ = espécies formadas pelo ganho de $1 H^+$

$E_{fp}1H^+$ = espécies formadas pela perda de $1 H^+$

Igualando-se a soma das espécies formadas pelo ganho de $1H^+$ com aquela das espécies formadas pela perda de $1H^+$, ou seja, para compor a equação de eletro-neutralidade da solução, vem que:



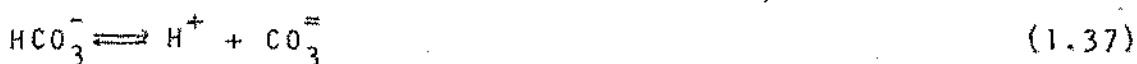
O diagrama "pH x log |espécies|" para este caso é mostrado na Fig. (1) onde as linhas A e B representam os lados esquerdo e direito da Eq. (1.34), respectivamente. A interseção destas linhas define o pH estabelecido; ou seja define o chamado ponto de equivalência do sistema.

Para casos em que os parâmetros pH e C_T são conhecidos, todos os outros parâmetros podem ser facilmente determinados. Entretanto, na prática, C_T geralmente é desconhecido e não pode ser diretamente determinado. Consequentemente, torna-se necessário determinar outros parâmetros facilmente mensuráveis e que sejam relacionados com as espécies da solução. Estes parâmetros são o pH e a Alcalinidade ou Acidez.

No caso particular do presente trabalho, onde há a incorporação do sistema carbônico, é de interesse analisar o equilíbrio iônico destas espécies em água. Loewenthal

e Marais (10) estudaram extensivamente o caso particular de sistemas carbônicos em águas de baixa força iônica, onde os coeficientes de atividade são unitários.

As espécies carbônicas em águas naturais são as seguintes: Anidrido Carbônico, CO_2 ; Ácido Carbônico, H_2CO_3 , íon bicarbonato, HCO_3^- ; e íon carbonato, $\text{CO}_3^{=}$. Estas espécies apresentam as seguintes reações de equilíbrio dinâmico:



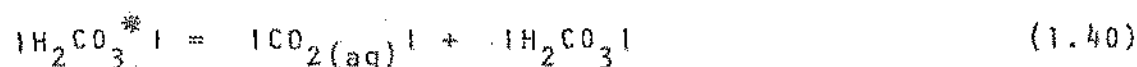
As constantes de dissociação para estas reações de equilíbrio e para a atividade unitária são dadas por:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_1 \quad (1.39)$$

onde,

K_1 = primeira constante de dissociação para o sistema carbônico = $4,45 \times 10^{-7}$ a 25°C .

Considerando que só uma pequena fração (0,25%) de CO_2 total dissolvido é hidrolizado em H_2CO_3 , faz-se a incorporação das concentrações de CO_2 e H_2CO_3 da seguinte forma:



A segunda constante de dissociação é obtida a partir da reação de equilíbrio dinâmico dada pela Eq. (1.37), assim:

$$\frac{[\text{CO}_3^{=}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 \quad (1.41)$$

onde,

K_2 = segunda constante de dissociação para o sistema carbônico = $4,69 \times 10^{-11}$ a 25°C . Para o sistema água, a equação de dissociação é dada pela Eq. (1.38) ou seja,

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w \quad (1.42)$$

A concentração total das espécies carbônicas em solução, C_{Tc} , é dada pela soma da concentração de cada espécie carbônica, isto é:

$$C_{Tc} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{=}] \quad (1.43)$$

Conhecendo-se então a concentração total das espécies, C_{Tc} , do sistema carbônico e o pH, as concentrações de cada espécie carbônica podem ser obtidas a partir das equações de equilíbrio, ou seja:

$$[\text{HCO}_3^-] = C_{Tc}/X \quad (1.44)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+]/k_1 \cdot C_{Tc}/X \quad (1.45)$$

$$[\text{CO}_3^{=}] = K_2/[\text{H}^+] \cdot C_{Tc}/X \quad (1.46)$$

onde,

$$X = [\text{H}^+]/K_1 + K_2/[\text{H}^+] + 1 \quad (1.47)$$

Para o sistema água obtém-se a partir da Eq. (1.17) para atividade unitária:

$$[OH^-] = K_w / [H^+] \quad (1.48)$$

Uma maneira mais fácil e rápida de estimar a concentração de várias espécies envolvidas em um equilíbrio é através da representação gráfica segundo o diagrama de Bjerrum, também chamado diagrama "pH x log espécies!" e aplicado por Loewenthal e Marais para sistemas de ácidos, bases e sais. (10).

Neste diagrama, o logaritmo da concentração das várias espécies em equilíbrio é plotado como linhas retas ou seções destas, contra uma variável principal, o pH, e fornece uma representação gráfica da concentração da espécie desejada.

Para o caso particular das espécies carbônicas, afim de se plotar o diagrama, aplica-se o conceito de logaritmo decimal nas Eqs. (1.44 a 1.46), obtendo-se respectivamente:

$$\log [HCO_3^-] = \log C_{Tc} - \log X \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} \log [H_2CO_3^*] &= \log C_{Tc} - \log X + \log [H^+] - \log K_1 \\ &= \log C_{Tc} - \log X - pH + pK_1 \end{aligned} \quad (1.50)$$

$$\begin{aligned} \log [CO_3^{=}] &= \log C_{Tc} - \log X + \log K_2 - \log [H^+] \\ &= \log C_{Tc} - \log X - pK_2 + pH \end{aligned} \quad (1.51)$$

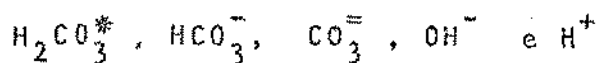
onde,

$$pK_f = - \log K_f \quad (1.52)$$

Para o sistema água; sabendo-se que a concentração da espécie oxidrila é dada pela Eq. (1.17) e aplicando-se o conceito de logaritmo decimal, obtém-se:

$$\log [OH^-] = - 14 + pH \quad (1.53)$$

Um sistema constituído por espécies carbônicas em água, apresenta os seguintes parâmetros desconhecidos:



Para a determinação destes parâmetros é necessário o estabelecimento de cinco equações que os relacione. Tais expressões são obtidas pelas Eqs. (1.20; 1.39; 1.41 e 1.42).

A outra expressão que definirá o sistema de equações pode ser obtida, quer pela medida da Concentração Total das espécies carbônicas, quer pela medida de Alcalinidade ou de Acidez.

A concentração Total das espécies carbônicas, C_T , pode ser medida com o auxílio de um aparelho denominado Analisador de Carbono Inorgânico. Entretanto, este aparelho não é facilmente encontrado nos laboratórios de análise d'água. Resta então determinar a última expressão a partir da Alcalinidade ou Acidez.

Estes parâmetros estão relacionados com os pon

tos de equivalência do sistema de ácido fraco. Em particular, no sistema carbônico, existem três pontos de equivalência e desta forma, três soluções equivalentes. Cada ponto de equivalência está associado a uma espécie carbônica; ou seja, H_2CO_3^* , HCO_3^- e $\text{CO}_3^{=}$, que estão identificados neste trabalho, respectivamente, por: pH_A , pH_B e pH_C . Cada um destes pontos de equivalência está ainda associado a um tipo de Alcalinidade e Acidez. Caso o pH de uma solução de x moles de $\text{CO}_2/1$ em água, ou seja, solução equivalente de H_2CO_3^* , esteja acima do ponto de equivalência de H_2CO_3^* , interpreta-se a composição desta solução como sendo constituída também por uma base forte. A concentração da base forte aumenta o pH do ponto de equivalência até o pH do sistema, e é denominada de Alcalinidade Total ou Alcalinidade de H_2CO_3^* ou Alcalinidade. A expressão de balanço de massa para este parâmetro é dada pela seguinte equação: Loewenthal e Marais (10).

$$\text{Alcalinidade} = 2 [\text{CO}_3^{=}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1.54)$$

Se o pH da solução está abaixo do ponto de equivalência, interpreta-se a solução de forma semelhante àquela descrita para a Alcalinidade. Entretanto, neste caso, a espécie considerada será um ácido forte, o qual diminui o pH do ponto de equivalência para o valor de pH da solução.

A concentração deste ácido forte é denominada Acidez Mineral, e a expressão de balanço de massa para este parâmetro é dada pela seguinte expressão:

$$\text{Acidez Mineral} = -2 [\text{CO}_3^{=}] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] \quad (1.55)$$

De forma semelhante, determina-se as Alcalinidades e Acidez para cada um dos pontos de equivalência, pH_B e pH_C respectivamente, a saber:

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidade \u00e0 Fenolftale\u00edna} &= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - \\ &\quad - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (1.56) \end{aligned}$$

$$\text{Acidez de CO}_2 = - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (1.57)$$

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidade C\u00e1ustica} &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - \\ &\quad - 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (1.58) \end{aligned}$$

$$\text{Acidez Total} = - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (1.59)$$

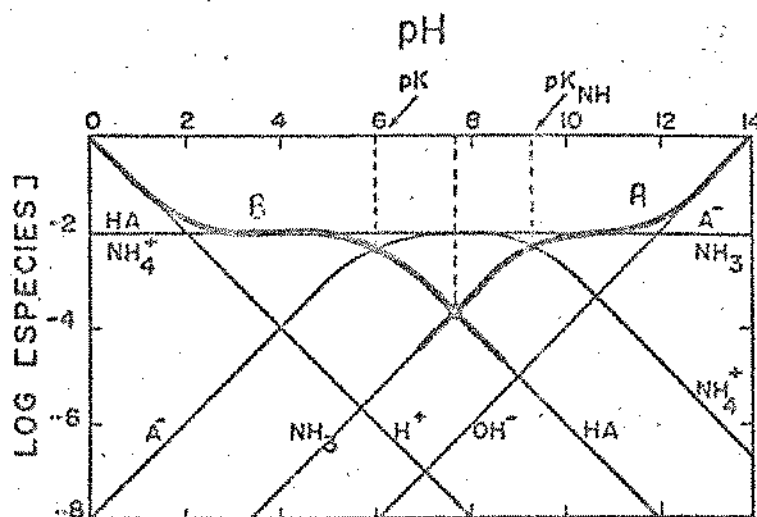


Fig. 1 pH estabelecido pela adiç~ao de 10^{-2} moles/l de NH_4A a ~gua pura, H_2O .

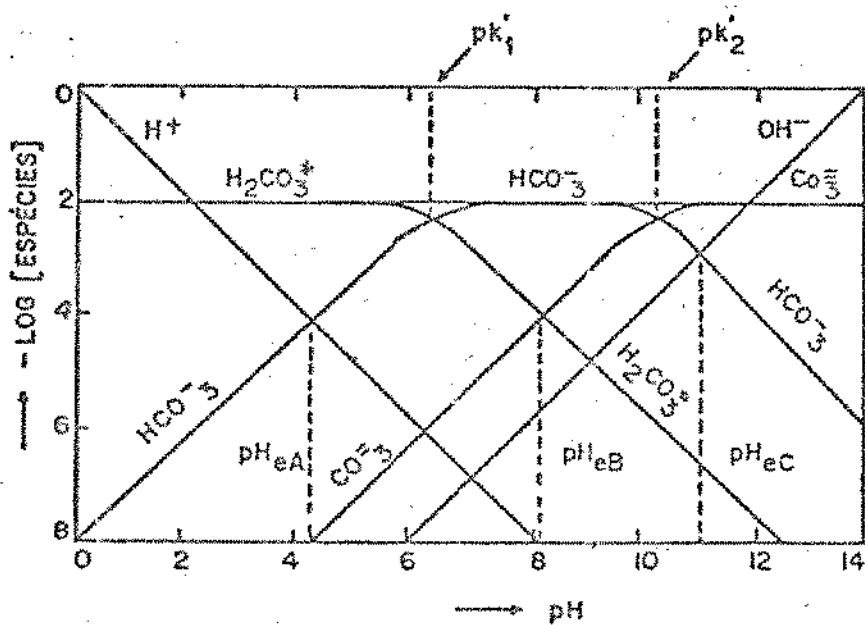


Fig.2 Distribuição das espécies carbônicas com o pH para o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$ onde $C_T = 10^{-2} \text{ moles.l}^{-1}$, $\text{pk}_1 = 6,3$, $\text{pk}_2 = 10,3$, para águas de baixa força iônica (segundo Loeventhal e Parais, 1976)

3 - MEDIÇÕES ELETROMÉTRICAS DE pH EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS COM JUNÇÃO LÍQUIDA.

A concentração do íon hidrogênio é um parâmetro de relevante importância para todos os sistemas constituídos por espécies químicas que envolvem direta ou indiretamente a protonação desta espécie.

A importância da medida da concentração de H^+ , sob a forma de pH, na análise das interações que ocorrem entre as espécies constituintes de um sistema se deve essencialmente a dois fatores de aplicação imediata (3), a saber:

- (i) a alta reprodutibilidade da medida de pH
- (ii) o claro significado do valor numérico obtido em relação à ocorrência da interação.

S.P. Sørensen (1909) definiu o pH ou potencial hidrogênico segundo a expressão:

$$pH = - \log c_{H^+} \quad (2.1)$$

ou

$$pH = - \log m_{H^+} \quad (2.2)$$

onde,

c_{H^+} e m_{H^+} = concentração do íon hidrogênio nas escalas molar (moles. l^{-1}) e molal (moles. kg^{-1}), respectivamente.

Para medir os valores de pH, Sørensen escolheu a segunda célula eletroquímica, diga-se célula tipo A. Bates (2).

Pt; H₂, Solução Teste/Ponte Salina/0,1 M Eletrodo Calomelano (2.3)

a b c d

onde,

a = eletrodo de hidrogênio. Este eletrodo consiste em uma haste de platina exposta à uma corrente de hidrogênio e mergulhada parcialmente em uma solução ácida. A pressão e temperatura são mantidas constantes.

b = solução com concentração do íon H⁺ desconhecido e que se pretende avaliar; ou seja, solução sob investigação.

c = ponte salina constituída por uma solução constante de 0,1 M de cloreto de potássio. Esta solução interna do eletrodo de referência tem por finalidade evitar a mistura das soluções das duas meias-células.

d = eletrodo de referência tipo calomelano. Este eletrodo consiste em uma solução de mercúrio, cloreto mercurioso (calomel) e cloreto de potássio (ponte salina).

/ indica interfaces líquido-líquido.

A fim de determinar a força eletromotriz, f.e.m., da célula tipo A, Sørensen aplicou os conceitos clássicos de Arrhenius e de Nernst. Como decorrência desta aplicação, a diferença $E_1 - E_2$, entre duas células do tipo A foi expressa em termos das concentrações do íon hidrogênio das duas soluções testes utilizadas, ou seja, $c_{H^+ 1}$ e $c_{H^+ 2}$, respectivamente. Esta diferença é dada por:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT \ln 10}{F} \log \frac{c_{H^+ 2}}{c_{H^+ 1}} \quad (2.4)$$

onde,

E_1 e E_2 = f.e.m. das células (1) e (2), com características semelhantes às da célula tipo A, respectivamente.

R = constante dos gases = $8,3143 \text{ joules } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ moles}^{-1}$

T = temperatura absoluta = $(t^\circ\text{C} + 273,15) \text{ } ^\circ\text{K}$

F = constante de Faraday = $96500 \text{ coulombs equiv.}^{-1}$

c_{H^+1} e c_{H^+2} = concentração molar do íon hidrogênio das soluções teste (1) e (2), respectivamente.

Com relação à Eq. (2.4), Sørensen admitiu que a concentração do íon H^+ na solução teste (2) era fixa e igual à unidade. Por conseguinte, para cada temperatura, a f.e.m. da célula (2), ou seja E_2 , teria um valor definido e se constituiria no potencial padrão de células tipo A. (2).

Portanto, a partir da Eq. (2.4) e das observações feitas acima, obtém-se:

$$E_1 = E^{10} + RT \ln 10 / F \cdot \log 1 / c_{\text{H}^+1} \quad (2.5)$$

Aplicando-se a definição de pH da Eq. (2.1) na equação acima, vem que:

$$p_{\text{S}}\text{H} = F \{ E_1 - E^{10} \} / RT \ln 10 \quad (2.6)$$

onde,

$p_{\text{S}}\text{H}$ = unidade de pH de Sørensen

E^{10} = potencial padrão de células tipo A e que também é chamado de "Escala de Sørensen".

A Eq. (2.5) foi empregada por Sørensen para a determinação de pH de soluções desconhecidas (ou soluções testes),

a partir de valores padronizados de E^{10} (Escala de Sørensen).

Com relação à determinação de pH pela Eq. (2.5), é possível citar dois inconvenientes que tornam este método bastante impreciso (2), a saber:

- (i) A aplicação das Eqs. (2.4 e 2.5) só pode ser feita para soluções ideais;
- (ii) O Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) é admitido como sendo zero, ou seja, os dois potenciais de junção líquida inerentes às células tipo A, quando da utilização das soluções testes (1) e (2), são absolutamente iguais.

Pelas razões expostas acima, a definição de $P_s H$ não dá realmente a medida da concentração do íon hidrogênio e nem tampouco a atividade deste íon.

A partir de novos conceitos da termodinâmica e da teoria de soluções eletrolíticas, Sørensen e Linderstrøm-Lang (2) propuseram uma modificação bastante significativa na definição de pH. Esta modificação se constituiu na incorporação do efeito da atividade na espécie iônica H^+ , ou seja, considerou a redução de sua concentração segundo a expressão:

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log f_{H^+} - \log c_{H^+} \quad (2.7)$$

ou

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \gamma_{H^+} - \log m_{H^+} \quad (2.8)$$

onde,

$a_{H^+} (*)$ = atividade do íon hidrogênio
 $f_{H^+} e \gamma_{H^+}$ = coeficiente de atividade do íon hidrogênio nas escalas molar e molal, respectivamente.

De uma forma generalizada, a atividade de uma espécie iônica "i" qualquer em solução é definida pela expressão: (por exemplo, na escala molar):

$$a_i = c_i \cdot f_i \quad (2.9)$$

onde,

c_i e f_i = concentração molar do íon "i" e coeficiente de atividade do íon i na escala molar, respectivamente.

A atividade de uma espécie iônica individual (***) não pode ser medida por meios termodinâmicos. Entretanto, é possível se determinar termodinamicamente a atividade média e o coeficiente médio de atividade de uma espécie iônica. Este último é obtido a partir da expressão:

(*) No desenvolvimento de equações de equilíbrio e de balanço de massa de sistemas constituídos por ácidos ou bases ou sais em solução ou misturas destes sistemas, é conveniente utilizar a simbologia () e l para indicar concentrações ativa e molar, respectivamente. Esta convenção é utilizada em várias seções deste trabalho.

$$f_{\pm}^{\pm} = \left\{ f_{+}^{v_{+}^{\pm}} \cdot f_{-}^{v_{-}^{\pm}} \right\}^{1/v} \quad (2.10)$$

onde,

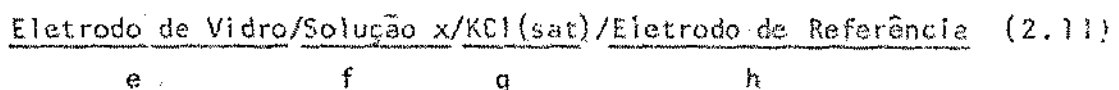
f_{\pm}^{\pm} = coeficiente médio de atividade na escala molar de um ácido ou base ou sal,

f_{+} e f_{-} = coeficiente de atividade do cátion e do ânion do ácido ou base ou sal, respectivamente,

v = número de moles do íon/moles do sal.

A literatura apresenta várias tabelas com dados experimentais para os coeficientes médios de atividade de bases, ácidos e sais. (7).

A avaliação da atividade de um íon em solução pode ser feita por métodos eletrométricos. (2). Caso este íon seja H^{+} , a sua atividade pode ser avaliada através da utilização de uma célula eletroquímica com junção líquida do seguinte tipo (ou seja, célula tipo B):



(*) A atividade de uma espécie iônica individual somente pode ser determinada via teoria, quer seja de efeitos eletrostáticos, teoria de Debye-Huckel e suas extensões para soluções de força iônica baixa (6), quer de hidratação e de fração estatística de volume, teorias de Glueckauf e de Loewenthal (10) e Bates & Robinson (2), respectivamente, para soluções de alta força iônica.

onde,

e = eletrodo constituído por uma membrana de vidro. Este eletrodo se constitui geralmente em uma solução de cloreto de prata na qual existe uma haste de platina. Por razões práticas, ele substitui o eletrodo de hidrogênio nas medições de pH.

f = solução sob investigação e na qual se pretende avaliar a atividade do íon hidrogênio.

g = ponte salina constituída por uma solução saturada de cloreto de potássio e cuja concentração é constante e igual a 3,50 M à 25°.

h = eletrodo de referência tipo calomelano saturado e no qual a solução de KCl está imersa.

/ indica uma interface eletrodo-solução

// indica a existência de junção líquida, ou seja, a junção existente entre duas soluções não similares e pela qual há migração de íons.

A atividade obtida por medições efetuadas em células tipo B é denominada de p (atividade) operacional, (4). No caso particular do íon H^+ , esta medição se chama pH operacional, ou seja, é o pH observado ou medido no pHmetro quando do uso da célula tipo B.

A atividade operacional de H^+ se relaciona com a concentração de H^+ (por exemplo, na escala molar) da seguinte forma:

$$a_{H^+}^{op} = f_{H^+}^{op} \cdot c_{H^+} \quad (2.12)$$

onde,

$f_{H^+}^{op}$ = coeficiente de atividade operacional do íon H^+ na escala molar.

Aplicando-se o logaritmo decimal em ambos os membros da Eq. (2.12) vem que:

$$pH_{op} = -\log a_{H^+}^{op} = -\log f_{H^+}^{op} - \log c_{H^+} \quad (2.13)$$

Portanto,

$$f_{H^+}^{op} \cdot c_{H^+} = 10^{-pH_{op}} \quad (2.14)$$

Antes do desenvolvimento teórico das contribuições dos potenciais que definem a força eletromotriz da célula tipo B, é mister que se faça aqui algumas considerações sobre os fatores que influenciam as medições de p (atividade) operacional, ou seja, em particular, pH operacional.

A medição da atividade operacional do íon hidrogênio é influenciada por três fatores (4), a saber:

(1) A especificidade do eletrodo de vidro que depende de sua própria confecção. Em outras palavras, quanto mais específico for o eletrodo de vidro para H^+ , menor será a interferência de outras espécies catiônicas na medição de pH operacional.

(2) A precisão da atividade da solução padrão. Esta solução ou "buffer", deve ter a atividade de H^+ determinada o mais acuradamente possível, de modo que se possa avaliar

a interferência de outros cátions,

(3) A diferença entre a matriz iônica da solução padrão e aquela da solução teste; Esta diferença conduz a duas fontes de erros na medição de pH operacional da solução teste, ou seja: (i) A influência de outras espécies catiônicas presentes na solução, caso o eletrodo de medição tenha pouca especificidade. Conseqüentemente, uma grande diferença entre a matriz iônica da solução teste e aquela da solução padrão pode afetar a p (atividade) observada na solução teste; e (ii) o aparecimento de um potencial proveniente das diferenças de mobilidade dos íons através da junção líquida existente no eletrodo de referência tipo calomelano saturado. Cavalcanti, B. V. H. & Loewenthal (4).

Este potencial que se estabelece resultará das diferenças nas mobilidades das espécies iônicas em ambas as soluções, da ponte salina e da solução padrão ou da solução teste. Portanto, um potencial de junção líquida será estabelecido quando, ou a solução teste ou a solução padrão for utilizada e estes potenciais são geralmente diferentes (principalmente no caso de águas de alta força iônica) pois as soluções salinas possuem concentrações maiores que aquela da solução padrão. Conseqüentemente, surge o chamado Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) que é dado pela diferença entre o potencial de junção líquida estabelecido quando a solução padrão é utilizada e aquele estabelecido quando a solução teste é utilizada. O RPJL é relacionado com as diferenças de concentração e com os tipos de íons presentes nas soluções padrão e teste. Os potenciais

de junção líquida serão iguais para qualquer eletrodo específico de íon que esteja acoplado com o mesmo eletrodo de referência e quando as soluções padrão e teste utilizadas possuem a mesma matriz iônica ou sejam muito similares. Portanto, neste caso, o RPJL é desprezível e considerado como zero.

Entretanto, no caso de águas de alta salinidade, a diferença é bastante significativa e o RPJL é interpretado como um erro na medição de $p(\text{atividade})$ operacional e calculado teoricamente por meio da equação de Henderson (1903) ou de Planck (1890) (4). Estas fórmulas se mostraram bastante imprecisas quando da comparação com os resultados experimentais obtidos por Cavalcanti, B. v. H., & Loewenthal (4). Portanto, esta barreira pode ser considerada atualmente como vencida e o método experimental proposto por Cavalcanti, B. v. H. & Loewenthal (4) permite a determinação do RPJL inerente às medições de $p(\text{atividade})$ operacional em células do tipo B.

No presente trabalho, utilizou-se a célula eletroquímica tipo B para a medição de pH operacional. Como foi descrito anteriormente, esta célula é caracterizada por conter uma solução saturada de cloreto de potássio imersa no eletrodo de referência tipo calomelano. Esta solução se mantém em contato com a solução padrão ou com a solução teste via uma junção líquida, que permite a migração das espécies iônicas das soluções em contato.

Como não há possibilidade de se eliminar a junção líquida, ela pode ser minimizada. Para tal finalidade, a

ponte salina deve se constituir em uma solução de cloreto de potássio, cuja atividade do íon cloreto seja conhecida, ou seja, a concentração de KCl deve ser constante e conhecida.

A medição de pH operacional consiste essencialmente em duas etapas: (a) inicialmente o sistema de eletrodos é imerso na solução padrão a fim de calibração, o pH lido ou medido no pH metro deve coincidir com o pH da solução "buffer" à temperatura desejada e (b) após a calibração, a solução padrão é substituída pela solução teste e o pH medido é denominado de pH operacional. A determinação teórica do pH quando a solução padrão ou a solução teste é utilizada segue o roteiro descrito em Cavalcanti B. v. H. & Loewenthal (4).

A força eletromotriz da célula tipo B consiste essencialmente de três contribuições, a saber:

(i) o potencial do eletrodo de vidro, E_v ; (ii) o potencial do eletrodo de referência, tipo calomelano saturado, E_c ; (iii) o potencial sobre a junção líquida, E_j .

Considerando-se o caso da utilização da solução padrão, obtêm-se:

(a) Com relação à (i), a expressão da f.e.m. da meia célula:

1a: Eletrodo de vidro/Solução padrão, é dada por:

$$E_v = E_v^0 + \frac{RT \ln 10}{F} + \log a_{H^+} (p) \quad (2.15)$$

onde,

E_v^0 = potencial padrão do eletrodo de vidro para atividade unitária; isto é, para $a_{H^+} (p) = 1$.

Índice (p) indica solução padrão e "v" se refere à eletrodo de vidro.

(b) No caso da meia-célula KCl (sat)/Eletrodo Calomelano saturado, isto é, contribuição (ii), a f.e.m. é dada por:

$$E_c = E_c^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{Cl^-} \quad (2.16)$$

(ps)

onde,

E_c^0 = potencial padrão do eletrodo calomelano saturado

$a_{Cl^-} \text{ (ps)}$ = atividade do íon cloreto na solução de cloreto de potássio saturado.

Índice (ps) se refere à ponte salina e "c" ao eletrodo de referência, tipo calomelano saturado.

(c) Finalmente, a contribuição (iii) que é representada por $E_J \text{ (p)}$ e se refere ao potencial de junção líquida que surge na interface Solução Padrão // KCl (sat); ou seja, entre a ponte salina e a solução padrão.

Portanto, a f.e.m. total da célula tipo B, quando da utilização da solução padrão, é dada por:

$$E_{cel} \text{ (p)} = E_c - E_v + E_J \text{ (p)} \quad (2.17)$$

onde,

$E_{cel} \text{ (p)}$ = f.e.m. da célula tipo B quando a solução padrão é usada.

Substituindo-se as Eqs. (2.15 a 2.16) na Eq. (2.17) vem que:

$$E_{cel} \text{ (p)} = \left\{ E_c^0 + E_J \text{ (p)} \right\} - E_v^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{H^+} \text{ (p)} a_{Cl^-} \text{ (ps)} \quad (2.18)$$

Aplicando-se a definição de pH da Eq. (2.7) na equação acima, obtém-se:

$$\text{pH}(p) = -\log a_{\text{H}^+}(p) = \left\{ E_{\text{cel}}(p) - E_c^0 - E_J(p) - E_v^0 \right\} F/RT \ln 10 + \log a_{\text{Cl}^-}(\text{ps}) \quad (2.19)$$

Substituindo-se a solução padrão pela solução teste (por exemplo, uma solução x onde "x" indica solução sob investigação), o pH da solução teste é dado por:

$$\text{pH}(x) = -\log a_{\text{H}^+}(x) = \left\{ E_{\text{cel}}(x) - E_c^0 - E_J(x) - E_v^0 \right\} F/RT \ln 10 + \log a_{\text{Cl}^-}(\text{ps}) \quad (2.20)$$

onde,

$E_{\text{cel}}(x)$ = f.e.m. da célula tipo B quando a solução teste é usada,

$E_J(x)$ = potencial de junção líquida associado à solução teste.

Subtraindo-se a Eq. (2.19) da Eq. (2.20) vem que:

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(p) + \left\{ E_{\text{cel}}(x) - E_{\text{cel}}(p) \right\} F/RT \ln 10 - \left\{ E_J(x) - E_J(p) \right\} F/RT \ln 10 \quad (2.21)$$

ou seja,

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(p) + \left\{ E_{\text{cel}}(x) - E_{\text{cel}}(p) \right\} F/RT \ln 10 - \Delta E_J \cdot F/RT \ln 10 \quad (2.21a)$$

onde,

ΔE_J = Residual de Potencial de Junção Líquida, em milli volts.

Observa-se, nas equações (2.19 e 2.20), que o efeito da atividade do íon Cl^- é comum em ambas as soluções padrão e teste e, portanto, o pH da solução teste se torna independente deste parâmetro. Entretanto, na Eq. (2.21) observa-se que a introdução do RPJL pode se tornar um grande inconveniente na medição de pH da solução teste. Portanto, é necessário que uma das condições seguintes seja satisfeita, a saber: (i) o potencial de junção líquida associado a ambas as soluções teste e padrão deve ser conhecido; (ii) deve-se proceder à uma correção do potencial associado à solução padrão (iii) o RPJL deve ser desprezível.

No caso de águas de alta salinidade, o RPJL não pode ser desprezível e considerando-se que a aplicação teórica das fórmulas de Henderson e de Planck para o cálculo de $E_j(x)$ e de $E_j(p)$ conduz a erros significativos, resta apenas a opção (ii) (4).

Portanto, o procedimento experimental para a determinação do pH de uma solução teste conduz à uma necessidade de correção do potencial de junção líquida. Tal correção é realizada através da padronização do potenciômetro utilizando-se para tanto uma solução padrão de pH conhecido. Isto implica que ao se colocar os eletrodos de vidro e de referência, a fem. da célula é modificada devido ao potencial do eletrodo de vidro e da junção líquida. O potencial do eletrodo de referência permanece o mesmo. Assim, o pH verdadeiro ou real é dado pela expressão:

$$\text{pH}_r = -\log a_{\text{H}^+} = \text{pH}_{(p)} + \left\{ E_{\text{cel}(x)} - E_{\text{cel}(p)} \right\} \cdot F/RT \ln 10 - \Delta E_j \cdot F/RT \ln 10 \quad (2.23)$$

onde,

$pH_r = pH$ verdadeiro ou real da solução teste.

Entretanto, a utilização da Eq. (2.23) é inconveniente porque nem o potencial de junção líquida associado à solução teste e nem aquele associado à solução padrão são conhecidos. Consequentemente, o pH verdadeiro não pode ser obtido pelas medidas das f.e.ms. Por conseguinte, é necessária a introdução de outro parâmetro que permita relacionar a medida da f.e.m. com o pH (4). Este parâmetro é definido como o pH operacional e sua expressão é dada por:

$$pH_{op} = pH(p) + \left\{ E_{cel(x)} - E_{cel(p)} \right\} \cdot F/RT \ln 10 \quad (2.24)$$

Assim, o pH operacional de uma solução é aquele obtido diretamente da leitura do pHmetro. A diferença entre o pH real e o operacional é determinada pelo residual de potencial de junção líquida, ou seja, subtraindo-se a Eq. (2.24) da Eq. (2.23), vem que:

$$pH_r - pH_{op} = - \Delta E_j \cdot F/RT \ln 10 \quad (2.25)$$

Cavalcanti, B. v H. & Loewenthal (4), definiram o lado direito da Eq. (2.25) da seguinte forma:

$$pK_j = - \log K_j = - \Delta E_j \cdot F/RT \ln 10 \quad (2.26)$$

onde,

pK_j representa os efeitos do RPJL nas medições de pH opera

cional.

Portanto, a Eq. (2.25) pode ser expressa por:

$$pH_{op} = pH_r + pK_J \quad (2.27)$$

Aplicando-se a definição de pH operacional e verdadeiro e de pK das Eqs. (2.7, 2.13 e 2.26) vem que:

$$- \log a_{H_{op}^+} = - \log a_{H_r^+} - \log K_J \quad (2.28)$$

ou seja,

$$a_{H_{op}^+} = a_{H_r^+} \cdot K_J \quad (2.28a)$$

Escrevendo-se o lado direito da Eq. (2.28 a) na escala molar vem que:

$$a_{H_{op}^+} = f_{H_r^+} \cdot K_J \quad (2.29)$$

onde,

$f_{H_r^+}$ = coeficiente de atividade real ou verdadeiro do íon hidrogênio na escala molar

A partir da definição de atividade da Eq. (1.8), obtem-se:

$$a_{H_{op}^+} = f_{H_{op}^+} \cdot c_{H^+} \quad (2.30)$$

onde,

$f_{H_{op}^+}$ = coeficiente de atividade operacional de H^+ na escala molar, ou seja, segundo Cavalcanti, B. v H. & Loewenthal(4).

$$f_{H_{op}^+} = K_J \cdot f_{H_r^+} \quad (2.31)$$

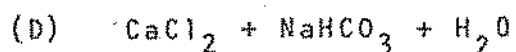
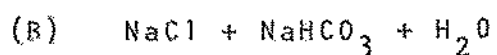
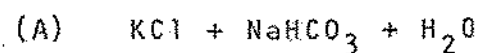
Pelo exposto acima, a determinação de pH operacional deve incorporar os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida.

No caso particular deste trabalho, esta determinação é necessária a fim de se poder estimar a primeira constante de dissociação do sistema carbônico contendo espécies livres e complexas, ou seja, a primeira constante aparente de dissociação, K_{1a}'' . Portanto, é mister que se modele as equações de equilíbrio e de balanço de massa de sistemas terciários constituídos por cloretos associados ao sistema carbônico a fim de se lhes incorporar este efeito. Tal modelação é apresentada na seção seguinte:

4 - MODELAÇÃO DE SISTEMAS TERCIÁRIOS CONSTITUÍDOS POR CLORETOS ASSOCIADOS AO SISTEMA CARBÔNICO.

Em águas naturais de alta salinidade, ou seja, águas com força iônica $I > 0.1$ e com composição semelhante à água do mar, o sistema carbônico é geralmente encontrado sob a forma de íon bicarbonato. Este é o caso particular das quatro soluções desta investigação; isto é, sistemas terciários constituídos por cloretos associados ao sistema carbônico e cuja força iônica se encontra na faixa $0.1 < I < 3.0$.

A saber:



Para que o objetivo desta investigação seja alcançado (especificamente, a determinação da primeira constante de dissociação particular a cada um dos sistemas terciários acima descritos), é necessário que se proceda à sua modelação em termos de equações de equilíbrio e de balanço de massa.

A modelação dos sistemas terciários desta monografia é bastante complexa e tem por base aquela do sistema carbônico aperfeiçoada por Loewenthal & Marais (10) para águas de baixa força iônica. As modificações introduzidas nas equações de equilíbrio e de balanço de massa das espécies

carbônicas dizem respeito às seguintes influências: (Liesching, P. & Loewenthal (8); Cavalcanti, B. v H. & Loewenthal (4).

(i) Formação de espécies complexas ou pares iônicos entre o cátion do sal do sistema terciário analisado e os ânions das espécies do sistema $H_2CO_3 + H_2O$ passíveis de formarem pares iônicos;

(ii) Elevada força iônica do sistema terciário, sob o ponto de vista do coeficiente de atividade das espécies do sistema, quer sejam complexas, quer espécies livres;

(iii) Temperatura sob o ponto de vista da determinação das constantes de equilíbrio;

(iv) Medição de pH com célula eletroquímica tipo B; ou seja,

Eletrodo de Vidro/ Solução Teste//KCl(sat) Eletrodo Calomelano .

Sob o ponto de vista de medição operacional de $p(a)$ (atividade). Em outras palavras, a determinação do pH operacional que é afetado pelo Residual de Potencial de Junção Líquida inerente a este tipo de célula eletroquímica. (Ver Seção 3).

No caso particular de águas naturais de alta salinidade, o sistema carbônico é encontrado sob a forma de íon bicarbonato associado aos cátions dos cloretos uni-univalentes e alcalino terrosos $NaCl$, $MgCl_2$ e $CaCl_2$, respectivamente. Estas associações formam as espécies complexas ou pares iônicos (10) e decorrem de uma ligação temporá

ria entre o cátion do sistema sal com a maioria das espécies do sistema de ácido fraco (ou seja, sistema de ácido fraco (ou seja, sistema carbônico $H_2CO_3 + H_2O$).

Especificamente, a associação dos ânions HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- do sistema carbônico $H_2CO_3 + H_2O$ com os cátions Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} do sistema sal; ou seja, $NaHCO_3^0$, $NaCO_3^-$, $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^0$, $MgOH^+$, $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$ e $CaOH^+$, respectivamente.

Invariavelmente, as concentrações das espécies de ácido fraco são muito menores que aquelas dos cátions. Por conseguinte, o par iônico apresenta um efeito desprezível na concentração do cátion, mas, tem um efeito profundo nas concentrações do ácido fraco.

Desta observação se conclui que:

(i) A força iônica elevada de águas naturais de alta salinidade se deve essencialmente às concentrações elevadas dos cátions dos sais nelas presentes e não aquelas das espécies complexas:

(ii) A modelação das equações de equilíbrio e de balanço de massa das espécies de ácido fraco devem incorporar o efeito de pares iônicos.

Os sistemas terciários classificados no item anterior desta Seção são bastante diversificados quando à formação de pares iônicos. Para contornar esta dificuldade, propõe-se como sistema terciário ideal para o desenvolvimento da modelação de águas naturais de alta salinidade

aquele que proporcione a formação de todas as espécies complexas; ou seja, o sistema terciário tipo $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$. Neste sistema, M^{2+} representa o cátion de cloretos alcalino-terrosos e N^+ o cátion sódio do bicarbonato de sódio, o último se justifica porque uma pequena parcela de Na^+ se associa novamente com os ânions HCO_3^- e CO_3^{2-} para formar a espécie neutra $NaHCO_3^0$ e o par iônico $NaCO_3^-$, respectivamente.

Água natural de alta salinidade tipo $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ apresenta em sua composição os seguintes sistemas:

(1) Sistema Cloreto, cuja expressão de balanço de massa é dada por:

$$C_{T_s} = [M^{2+}]_T + [Cl^-] \quad (3.1)$$

onde,

C_{T_s} = concentração total das espécies livres e complexas do sistema sal, na escala molar.

s indica sistema sal

[] indica concentração molar, moles.l⁻¹

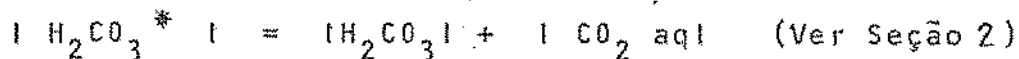
(2) Sistema Carbônico com espécies livres e complexas e cuja equação de balanço de massa, segundo Liesching, P. & Loewenthal (9), é dada por:

$$C_{T_c} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-]_T + [CO_3^{2-}]_T \quad (3.2)$$

onde,

C_{Tc} = concentração total das espécies carbônicas livres e complexas.

c indica sistema carbônico.



(3) Sistema água com espécies livres e complexas e cuja equação de balanço de massa é como se segue:

$$C_{Tw} = |H^+| + |OH^-| \quad (3.3)$$

onde,

C_{Tw} = concentração total das espécies hidrogênio e oxidri-
la livre e complexa

w se refere ao sistema água.

As expressões de balanço de massa das espécies passí-
veis de formarem pares iônicos e pertinentes ao sistema ter-
ciário tipo $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ são as seguintes:

$$|M^{2+}|_T = |M^{2+}|_1 + |MHCO_3^+| + |MCO_3^0| + |MOH^+| \quad (3.4)$$

$$|N^+|_T = |N^+|_1 + |NHCO_3^0| + |NCO_3^-| \quad (3.5)$$

$$|HCO_3^-|_T = |HCO_3^-|_1 + |MHCO_3^+| + |NHCO_3^0| \quad (3.6)$$

$$|CO_3^{=}|_T = |CO_3^{=}|_1 + |MCO_3^0| + |NCO_3^-| \quad (3.7)$$

$$|OH^-|_T = |OH^-|_1 + |MOH^+| \quad (3.8)$$

onde,

o indica espécie neutra.

I_f se refere à concentração molar da espécie livre. Por conveniência esta concentração é indicada apenas por I .

No caso particular de águas de alta salinidade é também válida a aplicação da teoria desenvolvida por Loewenthal & Marais (10) para o sistema carbônico (ver Seção 2) caso se lhe seja incorporada a formação de pares iônicos e a influência da força iônica.

Antes do desenvolvimento das equações de equilíbrio dos sistemas carbônico e água contendo espécies livres e complexas, é mister que se analise inicialmente as equações de equilíbrio das espécies complexas pertinentes ao sistema em particular.

As reações de dissociação dos pares iônicos do sistema misto $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ são as seguintes:



As equações de equilíbrio para as reações dadas pelas Eqs. (3.9 a 3.13) são, respectivamente:

$$(M^{2+}) (HCO_3^-) / (MHCO_3^+) = K_{MHCO_3^+} = K_{p1} \quad (3.14)$$

$$(M^{2+}) (CO_3^{=}) / (MCO_3^0) = K_{MCO_3^0} = K_{p2} \quad (3.15)$$

$$(M^{2+}) (OH^-) / (MOH^+) = K_{MOH^+} = K_{p3} \quad (3.16)$$

$$(N^+) (HCO_3^-) / (NHCO_3^0) = K_{NCO_3^0} = K_{p4} \quad (3.17)$$

$$(N^+) (CO_3^{=}) / (NCO_3^-) = K_{NCO_3^-} = K_{p5} \quad (3.18)$$

onde,

K_p = constante termodinâmica da espécie complexa em particular.

() indica atividade.

Aplicando-se a definição de atividade dada pela equação (1.8) nas equações (3.14 e 3.18), vem que:

$$IM^{2+} I HCO_3^- / IMHCO_3^+ = K_{p1} \times f_{M^{2+}} / f_{MHCO_3^+} \cdot f_{HCO_3^-} = K'_{p1} \quad (3.19)$$

$$IM^{2+} I CO_3^{=} / IMCO_3^0 = K_{p2} \times f_{M^{2+}} / f_{MCO_3^0} \cdot f_{CO_3^{=}} = K'_{p2} \quad (3.20)$$

$$IM^{2+} I OH^- / IMOH^- = K_{p3} \times f_{M^{2+}} / f_{MOH^-} \cdot f_{OH^-} = K'_{p3} \quad (3.21)$$

$$IN^+ I HCO_3^- / INHCO_3^0 = K_{p4} \times f_{N^+} / f_{NHCO_3^0} \cdot f_{HCO_3^-} = K'_{p4} \quad (3.22)$$

$$IN^+ I CO_3^{=} / INCO_3^- = K_{p5} \times f_{N^+} / f_{NCO_3^-} \cdot f_{CO_3^{=}} = K'_{p5} \quad (3.23)$$

onde,

K'_p = constante que incorpora a constante termodinâmica da espécie complexa em particular e os efeitos de atividade.

Substituindo-se, a partir das Eqs. (3.19 a 3.23), as concentrações complexas nas Eqs. (3.4 e 3.5), vem que:

$$IM^{2+} I_T = IM^{2+} I + IM^{2+} I HCO_3^- / K'_{p1} + IM^{2+} I CO_3^{=} / K'_{p2} + IM^{2+} I OH^- / K'_{p3} \quad (3.24)$$

ou seja,

$$IM^{2+}I_T = IM^{2+}I \left\{ 1 + IHCO_3^-I/K'_{p1} + ICO_3^{=}I/K'_{p2} + IOH^-I/K'_{p3} \right\} \quad (3.25)$$

e,

$$IN^+I_T = IN^+I + IN^+I IHCO_3^-I/K'_{p4} + IN^+I ICO_3^{=}I/K'_{p5} \quad (3.26)$$

ou seja,

$$IN^+I_T = IN^+I \left\{ 1 + IHCO_3^-I/K'_{p4} + ICO_3^{=}I/K'_{p5} \right\} \quad (3.27)$$

De forma similar, as concentrações das espécies livres dos sistemas carbônico e água dadas pelas Eqs. (3.6 a 3.8) se transformam em:

$$IHCO_3^-I = IHCO_3^-I_T / \left\{ 1 + IM^{2+}I/K'_{p1} + IN^+I/K'_{p4} \right\} \quad (3.28)$$

$$ICO_3^{=}I = ICO_3^{=}I_T / \left\{ 1 + IM^{2+}I/K'_{p2} + IN^+I/K'_{p5} \right\} \quad (3.29)$$

$$IOH^-I = IOH^-I_T / \left\{ 1 + IM^{2+}I/K'_{p3} \right\} \quad (3.30)$$

A inclusão das equações acima, ou seja, Eqs. (3.28 a 3.30) no desenvolvimento das equações de equilíbrio dos sistemas carbônico e água com espécies livres e complexas, torna-se impraticável. Portanto, é necessário que se proceda à simplificação destas equações de forma que este desenvolvimento se torne mais conveniente. Isto é feito a partir das seguintes considerações: Cavalcanti, B. v H. (4.1):

(i) Segundo Garrels & Thompson, (1962), os cátions que formam pares iônicos com os ânions HCO_3^- , $CO_3^{=}$ e OH^- não

são significativamente complexados. Isto significa que a concentração molar total do cátion em particular (ou seja, a soma das concentrações de suas espécies livres e complexas) pode ser igualada à sua concentração livre caso o íon sulfato não esteja presente.

Portanto, as Eqs. (3.25 e 3.27) podem ser expressas como:

$$[M^{2+}]_T = [M^{2+}] \quad (3.31)$$

$$[N^+]_T = [N^+] \quad (3.32)$$

onde,

$[M^{2+}]$ e $[N^+]$ são concentrações conhecidas, moles/l.

(ii) A aproximação feita acima permite a determinação direta da força iônica. Esta servirá para os cálculos dos valores dos coeficientes de atividade. Por conseguinte, pode-se dizer que os valores dos coeficientes de atividade das espécies livres são fixos, isto é, são determinadas teoricamente, quer seja via extensão da teoria de Debye-Hückel, no caso de soluções de ácido fraco de baixa força iônica ou via a teoria de hidratação de Loewenthal (4) para soluções de alta força iônica. Estes valores são independentes do pH, já que a concentração das espécies de ácido fraco (no caso em particular C_{T_c}) é muito baixa enquanto que as concentrações do cátion e do íon cloreto (sistema C_{T_5}) são altas; isto é, a força iônica é praticamente constante. Por conseguinte, para todos os valores de pH, pode-se admitir que os valores dos coeficientes de atividade

das espécies envolvidas no sistema são constantes.

(iii) Os coeficientes de atividade de espécies complexas neutras são geralmente desconhecidos. Entretanto, estes valores podem ser admitidos ou igual à unidade ou igual ao coeficiente de atividade de CO_2 , por exemplo, via determinação pela teoria de Glueckauf ou de Loewenthal. Portanto, admite-se que:

$$f_{\text{HCO}_3^-}^{\text{neutro}} = f_{\text{MHCO}_3^+} = f_{\text{NHCO}_3^0} = 1 \quad (3.33)$$

$$f_{\text{CO}_3^{=0}}^{\text{neutro}} = f_{\text{MCO}_3^0} = f_{\text{NCO}_3^-} = 1 \quad (3.34)$$

(iv) As constantes de equilíbrio termodinâmicas dos pares iônicos independem do meio iônico do sistema analisado e são determinadas experimentalmente.

As considerações feitas acima permitem que a relação entre as concentrações totais e livres das espécies HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, com os cátions M^{2+} e N^+ formadoras de pares iônicos seja igualada a uma constante.

Portanto, as Eqs. (3.28 a 3.30) podem ser expressas por:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_T / C_1 \quad (3.35)$$

$$[\text{CO}_3^{=}] = [\text{CO}_3^{=}]_T / C_2 \quad (3.36)$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_T / C_3 \quad (3.37)$$

onde,

C_1 , C_2 e C_3 = constantes para o meio iônico estipulado

do sistema em particular. É interessante observar que estas constantes para outro meio iônico seriam ainda constantes mas com valores diferentes.

As simplificações feitas nas Eqs. (3.35 a 3.37) permitem que se defina as equações de equilíbrio do sistema misto em particular, ou seja, $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$.

Como foi visto na Seção 2 deste trabalho, as equações de equilíbrio dos sistemas carbônicos e água, levando-se em consideração o coeficiente de atividade de suas espécies, são dadas por:

$$(H^+) (HCO_3^-) / [H_2CO_3^*] = K_1 \quad (1.29)$$

$$(H^+) (CO_3^{2-}) / (HCO_3^-) = K_2 \quad (1.30)$$

$$(H^+) (OH^-) / (H_2O) = K_w \quad (1.15)$$

Estas equações, para atividade unitária, resultam em um diagrama "pH x logespécies" bastante simples (ver Fig. 2 da Seção 2).

Entretanto, levando-se em consideração que a força iônica reduz a atividade das espécies, as equações de equilíbrio dos sistemas carbônico e água devem ser expressas como:

$$(H^+) [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = K_1 / f_{HCO_3^-} = K_1' \quad (3.38)$$

$$(H^+) [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = K_2 \cdot f_{HCO_3^-} / f_{CO_3^{2-}} = K_2' \quad (3.39)$$

$$(H^+) [OH^-] = K_w \cdot f_{H_2O} / f_{OH^-} = K_w' \quad (3.40)$$

A análise das equações acima, Eqs. (3.38 a 3.40), mostra que a concentração ativa do íon hidrogênio foi mantida. Isto se deve ao fato de que geralmente se usa H^+ como o íon específico de medição de soluções reais, ou seja, sob a forma de pH. Neste caso, a definição de pH de Sørensen e Linderström-Lang (2) é aplicada, isto é, a partir da Eq. (2.7) da Seção 3:

$$pH = -\log (H^+) = -\log f_{H^+} - \log [H^+] \quad (3.41)$$

onde,

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

Aplicando-se as Eqs. (3.35 a 3.37), respectivamente, nas Eqs. (3.38 a 3.40) vem que:

$$(H^+) [HCO_3^-]_T / [H_2CO_3^*] = K'_1 \cdot C_1 = K''_{1a} \quad (3.42)$$

$$(H^+) [CO_3^{2-}]_T / [HCO_3^-]_T = K'_2 \cdot C_2 / C_1 = K''_{2a} \quad (3.43)$$

$$(H^+) [OH^-]_T = K'_w \cdot C_3 = K''_{wa} \quad (3.44)$$

onde,

K''_a = constante de dissociação aparente dos sistemas carbônico e água com espécies livres e complexas.

Em águas de baixa força iônica, o coeficiente de atividade f_{H^+} da Eq. (3.41) pode ser facilmente determinado a partir de equações baseadas na teoria de Debye-Hückel para efeitos eletrostáticos.(5)

Entretanto, em águas de alta salinidade, quando a

medição de pH é feita com eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência tipo calomelano (isto é, com uma ponte salina de KCl saturado e, portanto, célula eletroquímica com junção líquida) obtém-se um pH denominado de pH operacional e cuja definição é dada por (ver Seção 31):

$$pH_{op} = - \log (H^+)_{op} = - \log f_{H^+} \cdot K_J |H^+| \quad (3.45)$$

onde,

K_J = efeito do Residual de Potencial de Junção Líquida, RPJL, que possui um valor constante para um dado sistema.

Cavalcanti, B. v H. & Loewenthal (4), em seu trabalho sobre a determinação do Residual de Potencial de Junção Líquida de sistemas de Cloretos Binários, mostraram que a relação entre os coeficientes de atividade verdadeiro e operacional do íon hidrogênio é dado por:

$$K_J \cdot f_{H^+}_r = f_{H^+}_{op} \quad (3.46)$$

onde,

$f_{H^+}_r$ = coeficiente de atividade verdadeiro do íon hidrogênio

$f_{H^+}_{op}$ = coeficiente de atividade operacional de H^+ .

Portanto, a Eq. (3.45) é expressa por:

$$pH_{op} = - \log f_{H^+}_{op} \cdot |H^+| \quad (3.47)$$

A comparação entre as Eqs. (3.41 e 3.45) mostra que em águas de baixa salinidade, a força iônica das solu

ções tampões ou padrões (onde o sistema de eletrodos é inicialmente imerso para calibração) desenvolvidos pela N.B.S. (National Bureau of Standards) é igual à força iônica da solução sob investigação. Por conseguinte, o efeito do Residual de Potencial de Junção Líquida K_J , é unitário.

Entretanto, em águas de alta salinidade, este efeito é diferente de 1 e, portanto, o pH operacional não se relaciona simplesmente com a concentração molar do hidrogênio, ou seja:

$$pH_{op} \neq pH_r \quad (3.48)$$

onde,

pH_r = pH real ou verdadeiro da solução de alta salinidade sob investigação.

A relação entre o pH real e operacional é obtida pela Eq. (2.27) da Seção 3; ou seja,

$$pH_{op} = pH_r + pK_J \quad (3.49)$$

onde,

$$pK_J = - \log K_J$$

Pelo exposto acima, as equações de equilíbrio do sistema carbônico em águas de alta salinidade devem incorporar o efeito do RPJL quando a medição de pH; ou seja, pH operacional, é obtida pela utilização de célula eletroquímica com junção líquida (célula tipo B, Ver Seção 3).

Dois casos devem ser considerados, a saber:

(i) Quando no sistema de alta força não há formação de espécies complexas e, a partir das Eqs. (3.38 a 3.40), as expressões de equilíbrio expressas em termos de atividade operacional de H^+ são:

$$(H^+)_{op} \cdot [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = K_1' \cdot f_{H^+}_{op} \quad (3.50)$$

$$(H^+)_{op} \cdot [CO_3^{=}] / [HCO_3^-] = K_2' \cdot f_{H^+}_{op} \quad (3.51)$$

$$(H^+)_{op} \cdot [OH^-] = K_w' \cdot f_{H^+}_{op} \quad (3.52)$$

ou seja, aplicando-se a definição de atividade operacional da Eq. (2.12), Secção 3 ,

$$f_{H^+}_{op} \cdot [H^+] \cdot [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = K_{1op}' \quad (3.53)$$

$$f_{H^+}_{op} \cdot [H^+] \cdot [CO_3^{=}] / [HCO_3^-] = K_{2op}' \quad (3.54)$$

$$f_{H^+}_{op} \cdot [H^+] \cdot [OH^-] = K_{wop}' \quad (3.55)$$

onde,

K_{op}' = constante de dissociação que incorpora os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL).

(ii) para o caso de sistemas de alta salinidade com espécies livres e complexas (caso particular deste trabalho), a incorporação dos efeitos do RPJL é feita nas Eqs. (3.42 a 3.44); ou seja:

$$(H^+)_{op} \cdot [HCO_3^-]_T / [H_2CO_3^*] = K_{1a}'' \times f_{H^+}_{op} \quad (3.56)$$

$$(H^+)_{op} \quad |CO_3^{=}|_T / |HCO_3^-|_T = K''_{2a} \times f_{H^+}_{op} \quad (3.57)$$

$$(H^+)_{op} \quad |OH^-|_T = K''_{wa} \times f_{H^+}_{op} \quad (3.58)$$

ou seja,

$$f_{H^+}_{op} \quad |H^+| \quad |HCO_3^-|_T / |H_2CO_3^*| = K''_{1op} \quad (3.59)$$

$$f_{H^+}_{op} \quad |H^+| \quad |CO_3^{=}|_T / |HCO_3^-|_T = K''_{2op} \quad (3.60)$$

$$f_{H^+}_{op} \quad |H^+| \quad |OH^-|_T = K''_{wop} \quad (3.61)$$

onde,

K''_{op} = constante de dissociação operacional que incorpora além dos efeitos da formação de espécies livres e complexas também aqueles decorrentes do Residual de potencial de Junção Líquida.

Considerando-se as equações de equilíbrio do sistema $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ dadas pelas Eqs.(3.56 a 3.58) e as Eqs. (3.35 a 3.37), elas constituem um conjunto de seis equações contendo oito parâmetros desconhecidos, ou seja, a concentração ativa de H^+_{op} e as concentrações molares de OH^- , OH^-_T , $H_2CO_3^*$, HCO_3^- , $HCO_3^-_T$, $CO_3^{=}$ e $CO_3^{=} _T$. A fim de determinar todas estas espécies livres e complexas desconhecidas são necessárias mais duas equações. Estas devem ser obtidas a partir da definição de parâmetros que sejam expressos em termos destas espécies.

Um destes parâmetros já foi definido pela Eq.(3.12), ou seja, a concentração total das espécies carbônicas livres e complexas. O outro parâmetro se constitui no pH operacional que fornecerá a concentração ativa do íon hidrogênio, ou seja, a partir da Eq. (3.47).

Desta forma, o conjunto das oito equações acima de finidas são suficientes para o desenvolvimento teórico do sistema $\text{MCl}_2 + \text{NHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Elas fornecem uma solução geral em termos de pH operacional ou medido, para um determinado valor de C_{Tc} . Para tal finalidade, utilizou-se o diagrama " $\text{pH}_{op} \times \log C_{Tc}$ " que é baseado naquele aperfeiçoado por Loewenthal & Marais (10), isto é, " $\text{pH} \times \log(\text{espécies})$ " para o sistema carbônico. Na elaboração deste diagrama, todas as constantes são supostamente conhecidas, bem como todos os coeficientes de atividade. (Ver Fig. 3).

Entretanto, na grande maioria dos casos práticos, a concentração total das espécies carbônicas livres e complexas ou não é conhecida, ou não há disponibilidade de equipamento sofisticado (analisador de espécies carbônicas) para sua medição. Portanto, torna-se necessária a escolha de outro parâmetro, que além de ser mensurável seja também expresso em termos das espécies carbônicas e espécies do sistema água, livres e complexas.

Este é o caso particular das expressões de balanço de massa que definem os diversos tipos de Alcalinidade e Acidez do sistema carbônico com espécies livres e complexas.

Com a finalidade de interpretar a Alcalinidade e Acidez dos sistemas mistos, tais que, $\text{MCl}_2 + \text{NHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ é aqui seguido o roteiro desenvolvido por Cavalcanti, B.v H. (4) para sistemas tais que Sais Dissolvidos + $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Tres casos devem ser considerados para uma solução, tal que "X" com o seguinte conteúdo:



(i) A adição de x moles. l^{-1} de CO_2 na solução X dada pela Eq. (3.59) com valor de pK_{1a}'' conhecido (no caso desta investigação, pK_{1a}'' é determinado experimentalmente via titulação de Gran), ou seja, uma solução X molar equivalente de H_2CO_3^* .

O pH operacional desta solução depende de C_{Tc} Eq. (3.2), da matriz iônica do sistema (em termos de espécies complexas) e de pK_{1a}'' . Este pH é chamado de ponto de equivalência de H_2CO_3^* ou pH_{e1} na Fig. (3.1).

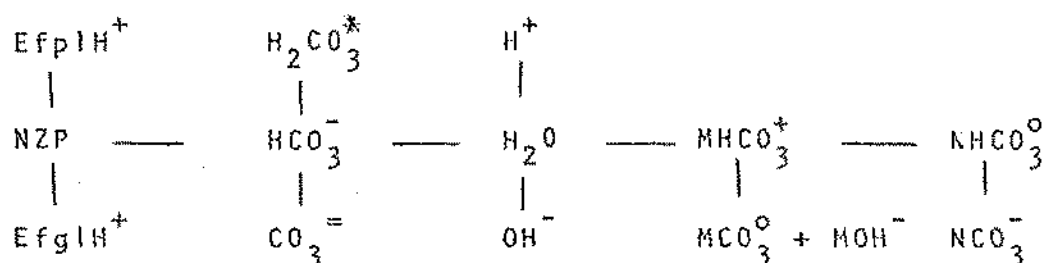
(ii) Adição de x moles. l^{-1} de Ion bicarbonato à solução X, ou seja, uma solução x molar equivalente de HCO_3^- . O pH operacional desta solução é independente de C_{Tc} mas depende de pK_{1a}'' e de pK_{2a}'' uma vez que se encontra entre estes pontos. Em outras palavras, depende das concentrações dos cátions na solução, da temperatura (considerando-se que as constantes de dissociação são dependentes deste parâmetro) e da força iônica do sistema (em termos dos valores de coeficientes de atividade).

(iii) Adição de x moles, l^{-1} de íon carbonato à solução X , isto é, uma solução x molar equivalente de CO_3^{2-} .

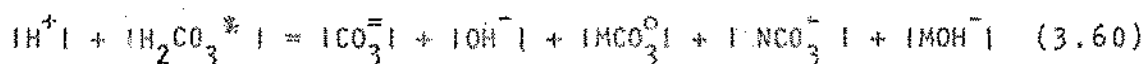
Neste caso, o pH operacional depende de C_T , da temperatura, pK_{2a}'' (e, conseqüentemente, das concentrações catiônicas e força iônica) e das concentrações das espécies complexas tipo MOH^+ .

A determinação destes pontos de equivalência, ou seja, o pH estabelecido pela mistura de sistemas constituídos por cloretos binários e bicarbonato de sódio em soluções aquosas, é bastante difícil e impraticável, via teoria básica da Química. Entretanto, ao se aplicar o conceito de "equação de balanço de próton", definido por Loewenthal & Marais (10), é possível se determinar com acurada precisão o pH verdadeiro resultante da mistura de sistemas com espécies livres e complexas.

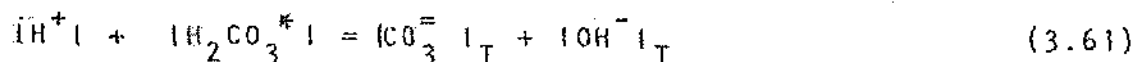
No caso particular do sistema $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$, esta equação é obtida a partir do seguinte esquema:



A equação de balanço de próton, geralmente expressa em termos de concentração molar, é obtida ao se igualar a soma das espécies de H^+ ganhas com a soma daquelas perdidas, ou seja:



Agrupando-se as espécies complexas da Eq. (3.60) vem que:



O pH verdadeiro para este sistema é dado pela interseção dos lados esquerdo e direito da Eq. (3.61). Este pH se constitui no ponto de equivalência de HCO_3^- e é aqui denominado de pH_{e2} .

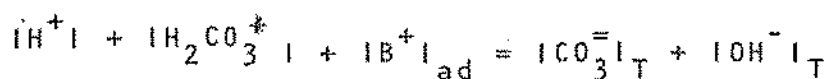
De forma similar, obtêm-se os demais pontos de equivalência que, na Fig. 3, são indicados por pH_{e1} e pH_{e3} .

O pH de águas de alta salinidade tipo $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ ($3,0 \leq pH_{op} \leq 9,0$) geralmente se encontra entre pH_{e1} e pH_{e3} .

Se o pH_{op} está entre os pontos de equivalência pH_{e1} e pH_{e2} , a interpretação da composição destas águas pode ser:

- (a) uma mistura de $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ e uma base forte e
- (b) uma mistura de $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ e um ácido forte.

A adição de uma base forte (por exemplo, BOH) conduz à seguinte equação de balanço de próton:



ou seja,

$$[B^+]_{ad} = -[H^+] - [H_2CO_3^*] + [CO_3^{=}]_T + [OH^-]_T \quad (3.62)$$

onde,

$[B^+]_{ad}$ = concentração molar da base forte adicionada à solu

ção, moles, l^{-1} .

Neste caso, a quantidade de base adicionada é denominada de Alcalinidade de HCO_3^- ou Alcalinidade à Fenolftaleína. Esta Alcalinidade pode ser medida ao se titular a solução com um ácido forte de volta até o ponto de equivalência de HCO_3^- ou pH_{e2} .

Portanto, se o pH está cima de pH_{e2} , a solução pode ser interpretada como uma mistura de $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ e uma base forte. Se o pH está abaixo de pH_{e2} , afirma-se que a solução foi preparada com uma mistura de $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ e um ácido forte. Neste caso, obtém-se uma Alcalinidade negativa que é denominada de Acidez de HCO_3^- ou Acidez de CO_2 livre.

As expressões de balanço de massa que definem os diversos tipos de Alcalinidade e de Acidez associadas à cada ponto de equivalência do sistema $MCl_2 + NHCO_3 + H_2O$ ou às soluções equivalentes deste sistema são:

(1) Com relação ao ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ (pH_{e1}):

$$\text{Alcalinidade} = - [H^+] + [HCO_3^-]_T + 2 [CO_3^{2-}]_T + [OH^-]_T \quad (3.63)$$

$$\text{Acidez Mineral} = [H^+] - [HCO_3^-]_T - 2 [CO_3^{2-}]_T - [OH^-]_T \quad (3.64)$$

(2) Com relação no ponto de equivalência de HCO_3^- (pH_{e2}):

$$\text{Alcalinidade à Fenolftaleína} = + [H^+] - [H_2CO_3^*] + [CO_3^{2-}]_T + [OH^-]_T \quad (3.65)$$

$$\text{Acidez de } CO_2 \text{ livre} = [H^+] + [H_2CO_3^*] - [CO_3^{2-}]_T - [OH^-]_T \quad (3.66)$$

(3) Com relação ao ponto de equivalência de CO_3^{2-} (pH_{e3}):

$$\text{Alcalinidade C\~{a}ustica} = |\text{OH}^-|_T - |\text{H}^+| - |\text{HCO}_3^-|_T - 2|\text{H}_2\text{CO}_3^*| \quad (3.67)$$

$$\text{Acidez Total} = -|\text{OH}^-|_T + |\text{H}^+| + |\text{HCO}_3^-|_T + 2|\text{H}_2\text{CO}_3^*| \quad (3.68)$$

Caso a \u00e1gua de alta salinidade contenha um sistema de \u00e1cido fraco dipr\u00f3tico e os pontos de equival\u00eancia possam ser identificados, \u00e9 poss\u00edvel medir tr\u00eas par\u00e2metros de massa. Se o pH e os tres valores de Alcalinidade ou de Acidez s\u00e3o conhecidos, determina-se as concentra\u00e7\u00f5es de todas as esp\u00e9cies do sistema. De fato, \u00e9 necess\u00e1rio apenas conhecer um par\u00e2metro de massa e o pH, a fim de se determinar estas concentra\u00e7\u00f5es. O inverso \u00e9 tamb\u00e9m verdadeiro: se dois valores dos par\u00e2metros de massa s\u00e3o conhecidos e os valores das constantes de dissocia\u00e7\u00e3o aparente: K''_{1a} e K''_{2a} s\u00e3o conhecidos \u00e9 poss\u00edvel se determinar o pH operacional.

No caso de se utilizar a Alcalinidade ou a Acidez como o par\u00e2metro a ser medido, o ponto final da titula\u00e7\u00e3o deve ser conhecido ou o volume de \u00e1cido forte adicionado at\u00e9 o ponto de equival\u00eancia correspondente. Esta segunda alternativa se constitui na grande vantagem da titula\u00e7\u00e3o desenvolvida por Gran (1952) para sistemas de \u00e1cidos ou bases fracos mono e multipr\u00f3ticos e que pode ser tamb\u00e9m aplicado para o sistema carb\u00f4nico. Esta titula\u00e7\u00e3o fornece exatamente o volume de \u00e1cido forte adicionado at\u00e9 o ponto de equival\u00eancia de interesse sem que haja qualquer informa\u00e7\u00e3o "a priori" deste ponto.

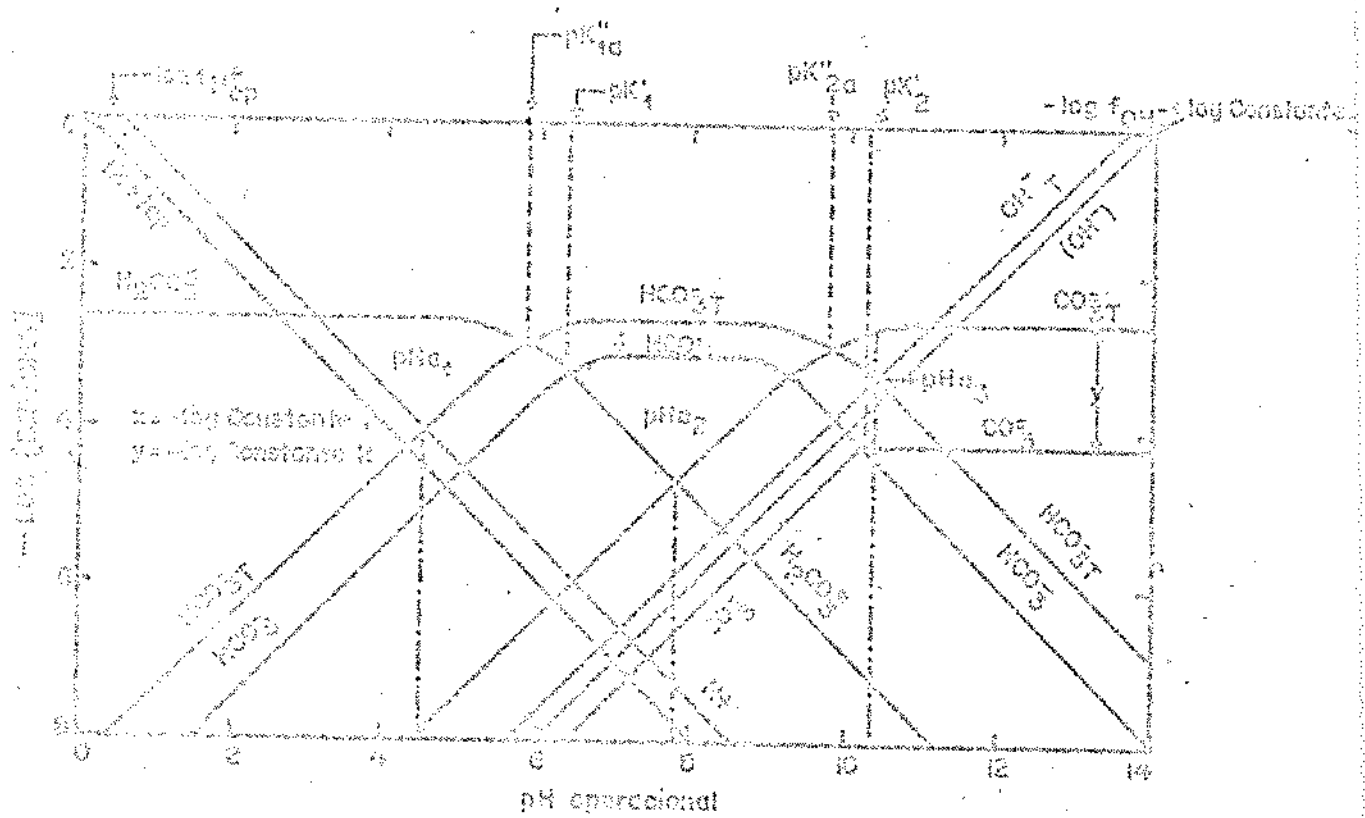


Fig. 3. Distribuição das espécies carbônicas totais e livres com o pH operacional para o sistema $H_2CO_3^* + H_2O + \text{Salis Dissolvidas}$ (Águas de alta salinidade), onde $C_T = 10^{-2}, 6M$, $pk_{1a}^H = 5,9$; $pk_{2a}^H = 9,8$; $pk_1^H = 6,4$ e $pk_2^H = 10,33$.

5 - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DA PRIMEIRA E SEGUNDA FUNÇÕES
DE GRAN PARA SISTEMAS TERCIÁRIOS DE CLORETOS ASSOCIA
DOS AO SISTEMA CARBÔNICO.

G. Gran em 1952 (4) desenvolveu para sistemas de ácidos fracos (ou bases fracas) mono e multipróticos, funções matemáticas que permitem a obtenção de uma relação linear entre o pH medido e o volume de ácido mineral adicionado à solução sob investigação.

As funções matemáticas de Gran possuem tal flexibilidade que podem ser aplicadas tanto em águas de baixa força iônica como em águas de alta salinidade, contanto que certa condição seja satisfeita. Esta condição se reporta à necessidade de que a solução sob investigação se constitua em um meio iônico constante na faixa de pH da titulação. Em outras palavras, os íons principais da matriz iônica da solução teste devem apresentar um valor constante de pH da solução.

No caso particular desta investigação, esta condição é plenamente satisfeita, pois os sistemas terciários constituídos por cloretos associados ao sistema carbônico (ou seja, águas naturais de alta salinidade com força iônica, I , na faixa $0,1 \leq I \leq 3,0$) apresentam valores de pH na faixa $3,00 \leq \text{pH} \leq 9,00$.

A aplicação das funções de Gran possibilita o traçado de gráficos, utilizando-se o volume de ácido forte

adicionado à solução-teste versus os valores destas funções, podendo ser obtidos parâmetros físico-químicos de relevante importância. Estes parâmetros são: (i) os pontos de equivalência da solução sob investigação; (ii) o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio. (iii) as constantes de dissociação aparente e operacional do sistema analisado.

As funções de Gran apresentam ainda duas grandes vantagens, a saber:

(1) Permite a determinação exata do volume de ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de interesse, sem que se saiba "a priori" o ponto final de titulação.

(2) Permite que, no desenvolvimento teórico das funções, seja utilizada, quer a definição de pH na escala molar, quer a definição de pH operacional.

Dentre os parâmetros físico-químicos acima mencionados, aquele de interesse particular à esta pesquisa é a primeira constante de dissociação aparente para cada um dos sistemas Cloretos + $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

A teoria para a estimativa desta constante é de corrente do desenvolvimento das funções matemáticas de Gran para o sistema carbônico com espécies livres e complexas. Em particular, o desenvolvimento da primeira e segunda funções de Gran, F_1 e F_2 , respectivamente; ou seja, para os pontos de equivalência de H_2CO_3^* e HCO_3^- dos sistemas terciários especificados.

No caso particular da determinação da Primeira Função de Gran F_1 , é necessário que a titulação da solução sob investigação seja continuada até que se obtenha valores de pH bem abaixo do ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, que é inicialmente desconhecido. (Ver Fig. 4.1) Portanto, o pH da titulação deve estar na faixa de $3,00 \leq \text{pH} \leq 4,00$, na região de pH onde $[H^+] \gg [HCO_3^-]_T + 2 [CO_3^{2-}]_T + [OH^-]_T$ (ver definição de Alcalinidade de $H_2CO_3^*$, Eq. (3.63), Seção III).

O desenvolvimento teórico da Primeira Função de Gran, F_1 , para sistemas terciários tais que $\text{clóreto} + H_2CO_3^* + H_2O$ é feito como se segue. (Liesching P. & Loewenthal, (8) ; Cavalcanti, B. v H. & Loewenthal (4).

Inicialmente considere-se que um certo volume conhecido da solução teste, ou seja, V_0 , é titulado com um ácido mineral forte (por exemplo, ácido clorídrico, HCl) : A concentração molar deste ácido, C_a , deve ser conhecida e padronizada e o pH é medido para cada adição incremental deste ácido; ou seja, o volume V_x .

A alcalinidade de $H_2CO_3^*$ inicial ou alcalinidade inicial $[Alcl]_i$ é definida por:

$$[Alcl]_0 = V_1 \cdot C_a / V_0 \quad (4.1)$$

onde,

V_1 = volume de ácido forte necessário para titular a solução teste até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$; ou seja, pH_{e1} .

Este volume é inicialmente desconhecido.

C_a = concentração molar do ácido forte adicionado, moles l^{-1} ,

V_o = volume inicial da solução teste em ml.

Durante a titulação em qualquer ponto x , a Alcalinidade é definida por $|Alcl_x|$ e o volume de ácido adicionado é denominado de V_x . Portanto, após a adição deste volume, a equação de Alcalinidade, Eq. (4,1) se transforma em:

$$|Alcl_x| = \frac{\{V_1 - V_x\} C_a}{\{V_o + V_x\}} \quad (4.2)$$

Na faixa de pH da titulação para a obtenção da Primeira Função de Gran; isto é, na região de pH bem abaixo de pH_{e1} ($3,00 \leq pH \leq 4,00$), a soma das concentrações molares das espécies HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- é desprezível em relação à concentração molar do íon hidrogênio. Portanto, nesta faixa particular de pH, a Alcalinidade de $H_2CO_3^*$ é dada por:

$$|Alcl_x| = - |H^+|_x \quad (4.3)$$

Igualando-se as Eqs. (4.2 e 4,3), vem que:

$$\frac{\{V_o + V_x\}}{\{V_x - V_1\}} \cdot |H^+| = C_a \quad (4.4)$$

No caso particular de águas de alta salinidade, os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) devem ser considerados (Ver Seção 3) e o pH observado ou medido (aqui denominado de pH operacional) é o pH lido no pHmetro.

Portanto, a partir das definições de atividade e de

pH, o pH operacional é definido como;

$$\text{pH}_{\text{op}} = -\log (H^+)_{\text{op}} = -\log f_{H^+_{\text{op}}} \cdot |H^+| \quad (3.47)$$

Segundo Cavalcanti, B. v H. e Loewenthal, (4).

$$f_{H^+_{\text{op}}} = K_J f_{H^+} \quad (4.5)$$

$f_{H^+_{\text{op}}}$ = coeficiente de atividade operacional do íon hidrôgênio na escala molar

K_J = efeitos do RPJL

f_{H^+} = coeficiente de atividade verdadeiro de H^+ .

Com a finalidade de incorporar nesta medição os efeitos do RPJL e pelo exposto acima, multiplica-se os membros da Eq (4.4) por $f_{H^+_{\text{op}}}$:

$$\{V_o + V_x\} f_{H^+_{\text{op}}} \cdot |H^+| = \{V_x - V_1\} \cdot Ca f_{H^+_{\text{op}}}$$

ou seja,

$$\{V_o + V_x\} 10^{-\text{pH}_{\text{op}}} = \{V_x - V_1\} f_{H^+_{\text{op}}} \cdot Ca = F_1 \quad (4.6)$$

onde,

F_1 = primeira função de Gran

pH_{op} = pH operacional ou observado, sendo que $f_{H^+_{\text{op}}} \cdot |H^+|_{\text{op}} = 10^{-\text{pH}_{\text{op}}}$.

Ambos os membros da Eq. (4,6) fornecem a Primeira Função de Gran, embora com implicações diferentes; isto é:

$$F_1 = \{V_o + V_x\} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{op}}} \quad (4.7)$$

$$F_1 = \left\{ V_x - V_1 \right\} f_{H_{op}^+} : C_a \quad (4.8)$$

No caso da Eq. (4.7) observa-se que há uma relação linear entre a função F_1 e o volume de ácido forte adicionado, V_x , caso o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio seja constante na faixa de titulação.

A declividade desta reta é igual ao produto da concentração do ácido forte adicionado e o coeficiente de atividade operacional de H^+ (Ver Fig. 4.2) e, portanto, o coeficiente de atividade operacional de H^+ é dado por:

$$f_{H_{op}^+} = \text{declividade da reta, } D_{r1} / C_a. \quad (4.9)$$

A determinação dos efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida, a partir da estimativa do coeficiente de atividade verdadeiro do íon hidrogênio pode ser obtida por meio da Eq. (4.5). A fim de se determinar o volume de ácido forte necessário até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ (ou pH_e) utiliza-se a Eq. (4.8) para $F_1 = 0$ e se obtêm:

$$V_x = V_1$$

O volume V_1 é obtido na Fig. 4.2 ao se prolongar a reta traçada até o eixo de V_x para $F_1 = 0$.

Desta forma, a Alcalinidade de $H_2CO_3^*$ experimental é obtida segundo a utilização da Eq. (4.1).

Para a determinação da Segunda Função de Gran são utilizados dois parâmetros obtidos durante o desenvolvimento da Primeira Função de Gran: ou seja: (1) o volume de ácido forte requerido até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$

(V_1 , em ml) e (2) o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio ($f_{H^+}^{op}$, na escala molar).

No caso particular da Segunda Função de Gran, o desenvolvimento é feito na faixa de pH entre os pontos de equivalência de $H_2CO_3^*$ e HCO_3^- ; ou seja, na faixa ($5,95 \leq pH \leq 6,35$).

A Alcalinidade inicial de HCO_3^- ou Alcalinidade de Fenolftaleína inicial é dada pelo número de moles de ácido forte requerido para titular a solução teste até o ponto de equivalência de HCO_3^- , dividido pelo volume inicial desta solução, ou seja:

$$[Alc HCO_3^-]_T = V_2 \cdot C_a / V_o \quad (4.10)$$

Após a adição de V_x ml de ácido forte, a Eq. (4.10) se transforma em:

$$[Alc HCO_3^-]_T = \{V_2 + V_x\} C_a / \{V_o + V_x\} \quad (4.11)$$

Pelo exposto na Seção 3 desta monografia, a Alcalinidade é dada pela Eq. (3.52) ou seja,

$$[Alc HCO_3^-]_T = - [H^+] - [H_3CO_3] + [CO_3^{=}]_T + [OH^-]_T$$

Entretanto, na faixa de pH de interesse para o desenvolvimento de F_2 , isto é, na região de pH entre V_1 e concentrações das demais espécies da Eq. (3.52), isto é:

$$[H_2CO_3] \gg [CO_3^{=}]_T + [OH^-]_T - [H^+]$$

Portanto, é possível afirmar que a Alcalinidade de bicarbonato com espécies livres e complexas nesta faixa de pH se aproxima de:

$$|\text{Alc } \text{HCO}_3^-|_T \equiv -|\text{H}_2\text{CO}_3^*| \quad (4.12)$$

A fim de se obter a concentração de H_2CO_3^* , utiliza-se a primeira equação de equilíbrio do sistema carbônico com espécies livres e complexas, isto, a partir de Eq. (3.42) da Seção 4; ou seja:

$$|\text{H}_2\text{CO}_3^*| = (\text{H}^+) \cdot |\text{HCO}_3^-|_T / K''_{1a} \quad (4.13)$$

Substituindo-se esta equação na Eq. (4.12) e igualando-se à Eq. (4.12) vem que:

$$-(\text{H}^+) |\text{HCO}_3^-|_T = \{V_2 - V_x\} C_a \cdot K''_{1a} / \{V_o + V_x\} \quad (4.14)$$

A partir da definição da Alcalinidade Total ou Alcalinidade de H_2CO_3^* , Eq. (3.50), observa-se que para um ponto x qualquer na região de pH entre os pontos de equivalência de H_2CO_3^* e HCO_3^- , o valor $2 \{ \text{CO}_3^{2-}|_T + 10\text{H}^-|_T - |\text{H}^+| \}$ é negligível em comparação com a concentração de HCO_3^- . Portanto, para esta faixa de pH, a Alcalinidade se aproxima de:

$$|\text{Alc}|_x \equiv |\text{HCO}_3^-|_T \quad (4.15)$$

Substituindo-se a Eq. (4.2) na equação acima, vem que:

$$\{V_1 - V_x\} C_a / \{V_o + V_x\} = |\text{HCO}_3^-|_T \quad (4.16)$$

Aplicando-se a Eq. (4.16) no primeiro membro da Eq. (4.14) obtêm-se:

$$-(\text{H}^+) \cdot \{V_1 - V_x\} C_a / \{V_o + V_x\} = \{V_2 - V_x\} C_a \cdot K''_{1a} / \{V_o + V_x\} \quad (4.17)$$

ou seja, simplificando-se e trocando o sinal do segundo membro desta equação:

$$(H^+) \{V_1 - V_x\} = \{V_x - V_2\} K''_{1a} \quad (4.18)$$

No caso particular deste trabalho, é mister observar que:

(a) A célula eletroquímica utilizada na Titulação de Gran para a medição de pH é a do tipo B; ou Eq. (2.11) da Seção 3; ou seja, célula com junção líquida.

(b) As soluções testes se constituem em águas de alta salinidade com força iônica I na faixa $0.1 \leq I \leq 3.0$.

(c) A solução padrão ou "buffer" utilizada para a calibração do sistema de eletrodos; ou seja, uma solução 0,25 M de citrato-ácido clorídrico, possui uma matriz iônica bem menor que aquelas das soluções teste.

Pelo exposto acima, os efeitos do Residual do Potencial de Junção Líquida (RPJL) são apreciáveis e, portanto, o pH medido não é mais simplesmente relacionado a (H^+) . Consequentemente, a medição é de p (atividade) operacional; ou melhor, pH operacional e a constante aparente de equilíbrio deve incorporar também os efeitos do RPJL.

Em outras palavras, haverá para cada força iônica do sistema de alta salinidade analisado, um determinado valor de K''_{RPJL} que é função desta composição iônica.

Portanto, a Eq. (4.18) acima deve ser expressa em

termos de (H^+) operacional; ou seja:

$$(H^+)_{op} \{V_1 - V_x\} = \{V_x - V_2\} K''_{1a} \cdot f_{H^+}_{op} \quad (4.19)$$

A partir da definição de atividade operacional dada pela Eq. (2.12) da Seção 3, obtêm-se:

$$f_{H^+}_{op} \cdot (H^+)_{op} \{V_1 - V_x\} = \{V_x - V_2\} K''_{1a} \cdot f_{H^+}_{op} \quad (4.20)$$

ou seja,

$$\{V_1 - V_x\} 10^{-pH_{op}} = \{V_x - V_2\} K''_{1op} \cdot f_{H^+}_{op} = F_2 \quad (4.21)$$

onde,

F_2 = Segunda Função de Gran

$$f_{H^+}_{op} \cdot (H^+)_{op} = 10^{-pH_{op}}$$

A Eq. (4.21) pode ser desmembrada em duas equações, a saber:

$$F_2 = \{V_1 - V_x\} 10^{-pH_{op}} \quad (4.22)$$

e

$$F_2 = \{V_x - V_2\} K''_{1a} \cdot f_{H^+}_{op} \quad (4.23)$$

De forma similar à Eq. (4.8) da Primeira Função de Gran, a Eq. (4.23) mostra que há uma relação linear entre os valores de F_2 e o volume do ácido adicionado à solução sob investigação. A declividade da reta é dada por:

$$\text{Declividade} \cdot D_{r2} = K''_{1a} \cdot f_{H^+}_{op} = K''_{1op} \quad (4.24)$$

onde,

K_{lop}'' = constante de dissociação operacional que incorpora os efeitos da formação de espécies livres e complexas e aqueles decorrentes do Residual de Potencial de Junção Líquida.

O coeficiente de atividade operacional do íon de hidrogênio é obtido a partir do desenvolvimento da Primeira Função de Gran (Ver Eq. 4.19).

Caso se deseje determinar o volume de ácido forte até o ponto de equivalência de HCO_3^- , basta que se utilize a Eq. (4.23) para $F_2 = 0$, isto é

$$V_x = V_2 \quad (4.25)$$

O volume V_2 é obtido na Fig. (4.3) ao se prolongar a reta até o eixo de V_x para $F_2 = 0$.

A Alcalinidade de Fenolftaleína, ou Alcalinidade de HCO_3^- experimental é obtida a partir da Eq. (4.10) sem que haja qualquer informação "a priori" do ponto de equivalência de HCO_3^- .

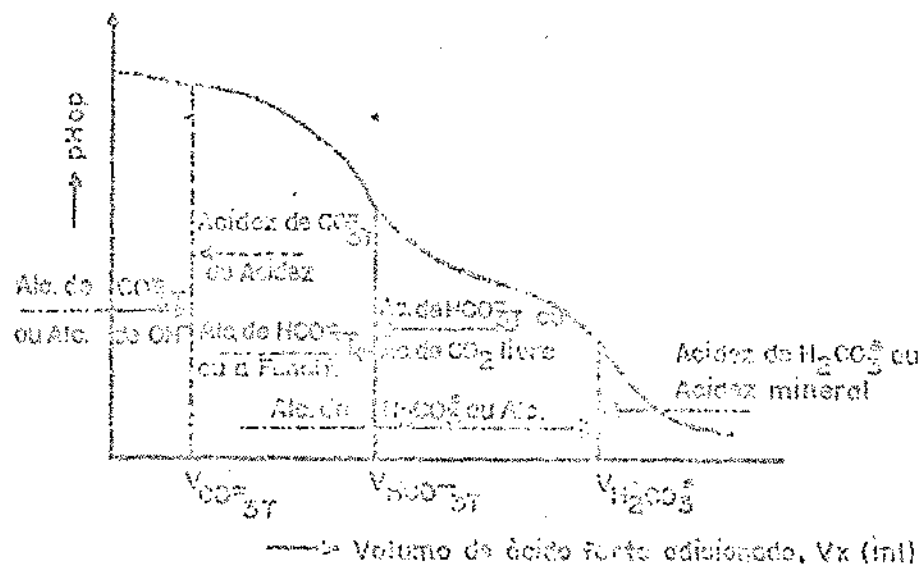


Fig. 4.1. A curva de titulação acidimétrica para o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos}$. (Baseado em Stumm e Morgan, 1970).

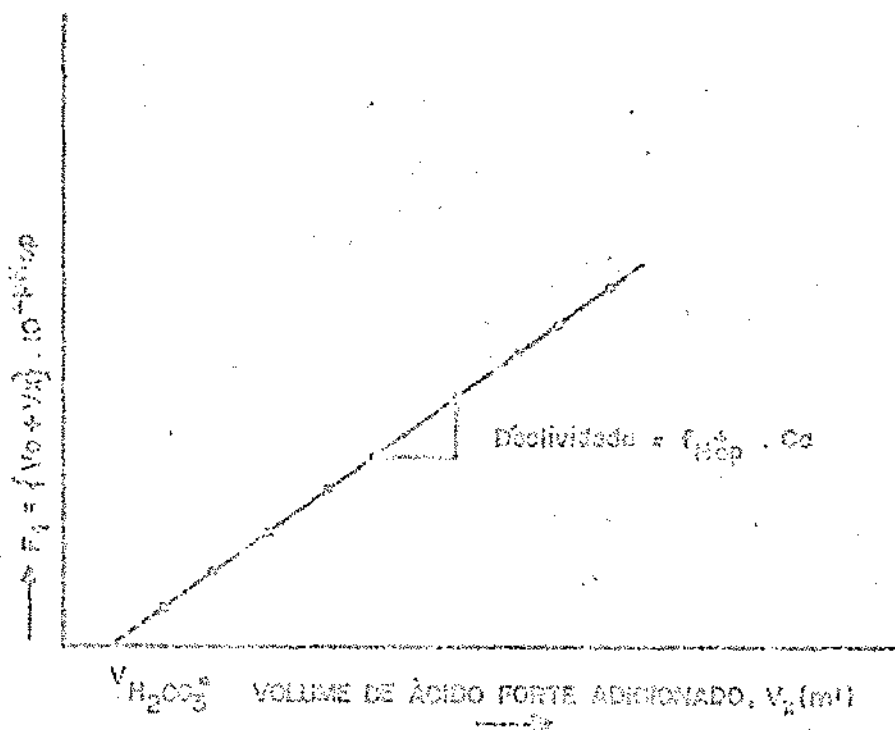


Fig. 4.2 O diagrama para a primeira função de Gran, F_1 , em função do volume de ácido forte adicionado, V_x (ml). (Baseado em Cavalcanti e Joventhal, 1981).

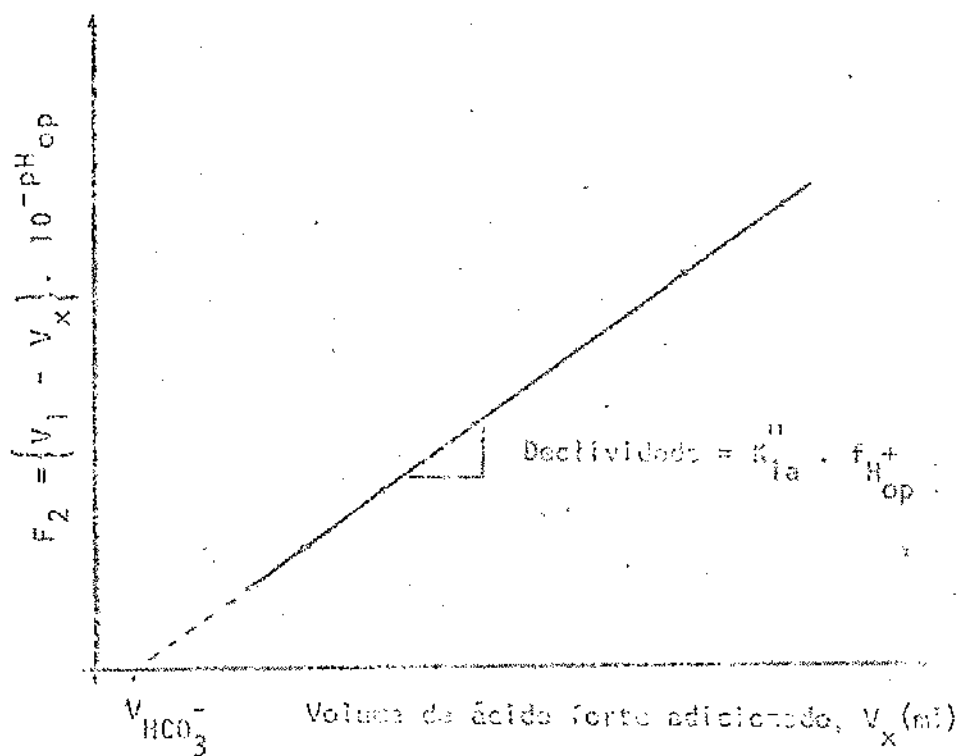
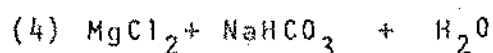
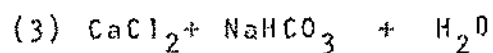
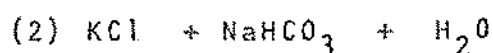
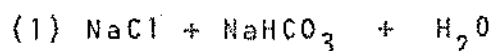


Fig. 4.3 O diagrama para a segunda função de Gran, F_2 , em função do volume de ácido forte adicionado, V_x (ml). (baseado em Cavalcanti & Loewenbol, 1981).

6 - METODOLOGIA

Para a titulação de Gran, foram preparadas soluções de: (1) Cloretos uni-univalentes, tais que: Cloreto de Sódio, NaCl, nas concentrações de 0,50; 1,00; 1,50 e 2,00 moles/l e Cloreto de Potássio, KCl, nas concentrações de 0,10; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00 e 2,00 moles/l; (2) Cloretos alcalino-terrosos, tais que: Cloreto de Cálcio, CaCl₂, nas concentrações de 0,05; 0,10; 0,20; 0,50 e 1,00 moles/l e Cloreto de Magnésio, MgCl₂, nas mesmas concentrações de Cloreto de Cálcio.

Com a finalidade de incorporar o sistema carbônico às soluções salinas, foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO₃), com concentração constante de $2,33 \times 10^{-3}$ moles/l. Portanto, os sistemas titulados foram os seguintes:



Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água destilada e deionizada e todos os reagentes envolvidos nas análises foram produtos para análise, marca Merck.

Os sistemas acima especificados foram titulados com

Ácido Clorídrico, HCl , cuja concentração foi aproximadamente 0,10 moles/l. Este ácido mineral forte, HCl , foi padronizado com Tetraborato de Sódio, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, segundo o procedimento recomendado pelo "Standard Methods for Water and Wastewater" (1) utilizando-se produtos para análise de marca Merck.

O ácido clorídrico padronizado foi colocado no reservatório do dosador automático, marca Metrohm-Heissau, modelo Mult-Dosimat E 415, com precisão de $\pm 0,01$ ml. Este dosador possui um capilar em polietileno, ligeiramente curvado e que tem a finalidade de impedir a difusão de ácido no meio líquido durante os intervalos da titulação.

Um volume de 500 ml de solução teste, constituída por um dos sistemas acima descritos, foi colocado no reator cilíndrico, de acrílico, com capacidade total de 550 ml. Este reator tem sua tampa levemente côncava para auxiliar a remoção de bolhas de ar existentes antes do início da titulação.

No centro da tampa há um tubo de vidro de 3,0 mm de diâmetro que apresenta as seguintes funções: (1) favorecer a remoção de bolhas de ar que se encontrem dentro do reator, (2) manter uma pressão constante no reator durante a titulação e (3) minimizar a possibilidade de troca de CO_2 entre o sistema em estudo e a atmosfera.

Na tampa do reator está localizada uma válvula cilíndrica, em acrílico, com possibilidade de deslocamento

vertical, que tem a finalidade de manter sempre o mesmo nível do líquido no reator após cada adição do ácido durante a titulação. Nesta tampa, encontra-se ainda quatro orifícios de diâmetros variados que são utilizados para a introdução do capilar do dosador automático, do eletrodo de vidro, do eletrodo de referência e do termômetro. Após a colocação destas peças, é realizada uma selagem com massa de modelar de forma a garantir o perfeito isolamento entre o sistema em estudo e o meio ambiente. Após tal procedimento, a tampa é então fixada ao corpo do reator por meio de parafusos.

O reator é então introduzido na cuba do termostato que contém água com temperatura de 25°C . Esta temperatura é mantida constante durante toda a realização dos experimentos por meio de um termostato-criostato, marca Haake, modelo F3, com precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

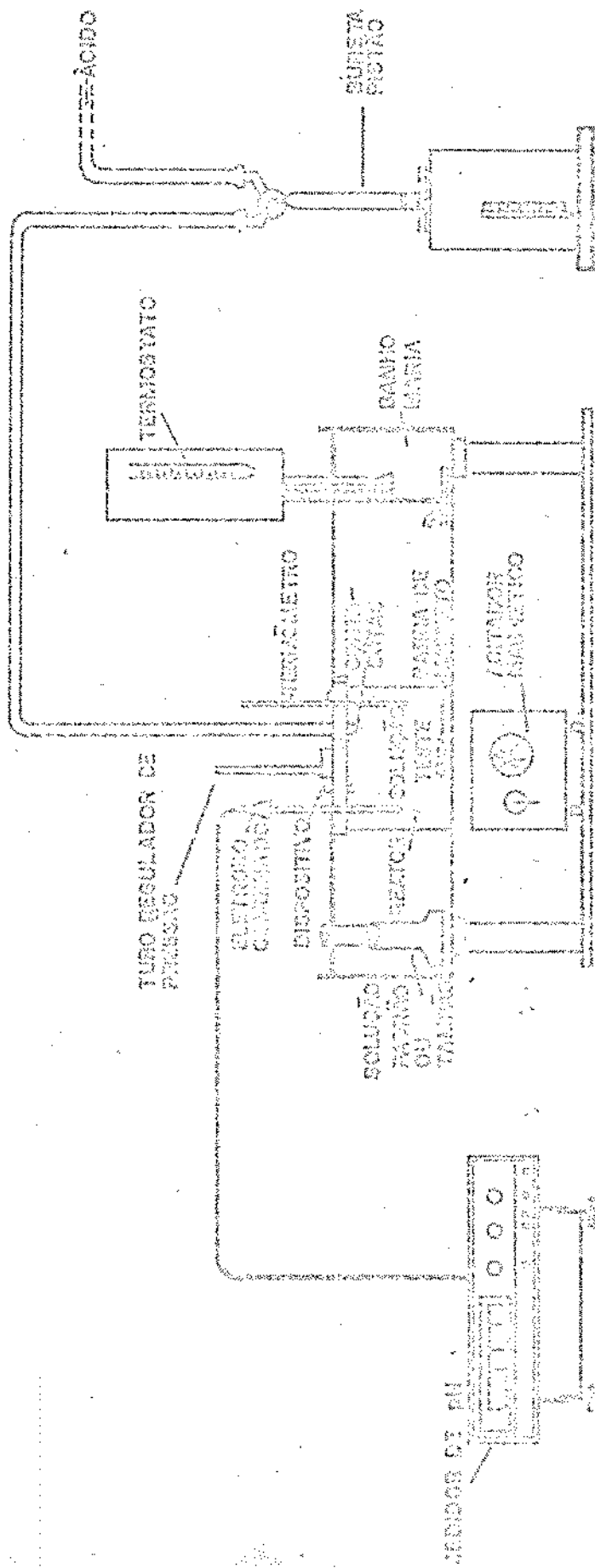
Com a finalidade de se obter rapidamente uma maior homogeneização do sistema em estudo, foi utilizado um agitador magnético, marca Gallenkamp, para acionar uma barra de magneto revestida com teflon que está colocada no reator.

A medição de pH foi realizada por meio de um potenciômetro marca Imbracrios, modelo Analion F2, digital, com precisão $\pm 0,01$ unidade de pH, contendo um eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência tipo calomelano. Este aparelho foi calibrado, antes de cada experiência, com soluções tampões de pH 4,00 (citrato-ácido clorí

drico) e de pH 7,00 (fosfato), ambas da marca Merck.

Após a adição de cada alíquota de ácido forte, esperou-se alguns minutos até a completa estabilização do pH, sendo cada valor registrado convenientemente.

A titulação de Gran foi realizada para todos os sistemas acima especificados e abrangendo desde a faixa de pH próximo ao ponto de equivalência de HCO_3^- até a obtenção de valores de pH abaixo do ponto de equivalência de H_2CO_3^* .



Equipamentos utilizados

7- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas I, II, III e IV estão relacionados os principais parâmetros necessários à caracterização de cada experiência e à determinação da primeira constante aparente de dissociação de águas de alta força iônica.

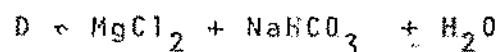
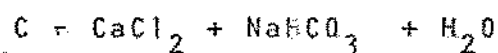
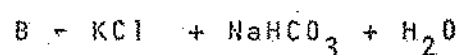
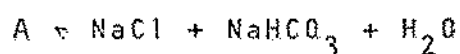
Nestas tabelas estão contidos os valores da primeira constante aparente de dissociação determinadas segundo a utilização do método titulométrico denominado de Titulação de Gran.

As Figuras 7.1 , 7.2 , 7.3 e 7.4 contem os gráficos relativos ao traçado da Primeira Constante Aparente de Dissociação versus a Raiz Quadrada da Força iônica, para os sistemas ternários analisados, ou seja, sistemas constituídos por. $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$; $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$; $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$; $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$.

As Figuras 7.5 , 7.6 , 7.7 e 7.8 apresentam gráficos comparativos dos valores experimentais obtidos por Cavalcanti, B. v H. e daqueles valores experimentais obtidos neste trabalho, e relativos ao traçado do Coeficiente Operacional de Atividade do Ion Hidrogênio versus a Raiz Quadrada da Força iônica, para os sistemas ternários supra mencionados.

Resultados Experimentais

A Titulação de Gran foi realizada para a determinação da Primeira Constante Aparente de Dissociação de Águas de Alta Força Iônica. No caso particular deste trabalho estas águas são representadas por sistemas terciários constituídos por cloretos uni-univalentes e alcalino terrosos e bicarbonato de sódio em água destilada e deionizada, ou seja, os seguintes sistemas terciários:



Estes sistemas foram estudados para uma faixa de força iônica I , tal que: $0,10 \leq I \leq 3,0$. A temperatura foi propositalmente mantida constante durante a realização de todas as experiências e igual a $25,0^\circ\text{C}$.

Os resultados experimentais relativos a todos os sistemas analisados encontram-se nas tabelas 1.1A a 40.3D no Apêndice em anexo.

Os resultados obtidos pertinentes à determinação da Primeira Constante Aparente de Dissociação dos sistemas analisados encontram-se nas Tabelas I, II, III e IV.

Os parâmetros necessários para o cálculo da Primeira Constante Aparente de Dissociação para cada um dos sistemas supra mencionados, foram os seguintes:

1 - Coeficiente Operacional de Atividade do Ion Hidrogênio, $f_{H^+}^{op}$.

Na sexta e sétima colunas das Tabelas I, II, III e IV estão relacionados os valores calculados do Coeficiente Operacional de Atividade do Ion Hidrogênio, para cada experiência realizada na força iônica específica, e o valor médio de $f_{H^+}^{op}$ respectivamente.

O Coeficiente Operacional de Atividade do Ion Hidrogênio para cada experiência, foi obtido através da declividade da reta originada do traçado da Primeira Função de Gran, F_1 , versus o volume do ácido forte mineral adicionado, V_x .

2 - Volume do Ácido Forte Adicionado até o ponto de Equivalência de $H_2CO_3^*$.

Na oitava coluna das tabelas I, II, III e IV encontram-se os valores calculados, através da Titulação de Gran, do volume do ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de H_2CO_3 . Este volume foi calculado a partir do gráfico no qual foi traçado uma reta obtida pela colocação da Primeira Função de Gran versus o Volume de Ácido Forte Adicionado. O prolongamento desta reta até o eixo de V_x e para $F_1 = 0$ fornece o valor do Volume do Ácido Forte Adicionado até o ponto de Equivalência de $H_2CO_3^*$.

3 - Força Iônica

A força iônica, relacionada na segunda coluna das Tabelas supra mencionadas, foi calculada levando-se em consideração que a concentração do ácido forte mineral, HCl são desprezíveis em relação à concentração do cloreto. Des-

ta forma, para os cloretos uni-univalentes, NaCl e KCl, a força iônica foi obtida através da seguinte expressão:

$$I_s = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = C_s$$

E para os cloretos alcalino terrosos, pela expressão :

$$I_s = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = 3 C_s$$

onde,

I_s = força iônica do sistema analisado

C_s = concentração do sal em moles/l

4 - Primeira Constante Aparente de Dissociação.

Nas décima e décima-primeira colunas das Tabelas I, II, III e IV encontram-se os valores obtidos para a Primeira Constante Aparente de Dissociação para os sistemas analisados e relativo a cada concentração do cloreto utilizado, assim como o valor médio para experiências com mesma faixa de força iônica relativas a cada sistema analisado.

A Primeira Constante Aparente de Dissociação, foi obtida com o auxílio dos parâmetros: coeficiente operacional de atividade do íon hidrogênio e o volume do ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, os quais foram obtidos através do cálculo da Primeira Função de Gran. A partir do traçado da reta obtida pela colocação gráfica da Segunda Função de Gran, F_2 , versus a diferença entre V_1 e V_x , foi calculada a declividade da reta. Esta declividade relacionada por meio de divisão com $f_{H^+}_{op}$, for

nece o valor da Primeira Constante Aparente de Dissociação,

Discussão.

Na atualidade é impossível uma comparação direta dos valores obtidos para a Primeira Constante Aparente de Dissociação, K_{1a}'' , devido a inexistência de valores para esta constante na mesma faixa de força iônica em que foram realizadas as experiências constantes neste trabalho, ou seja, 0,10 a 3,0.

Entretanto, duas possibilidades de comparação indireta dos valores de K_{1a}'' , obtidos neste trabalho, são possíveis. Estas possibilidades estão relacionadas à teoria citada por Loewenthal e Marais (10), ou seja:

- a) a verificação das tendências de variação dos valores obtidos de K_{1a}'' com o aumento da força iônica e
- b) a verificação do aumento do coeficiente operacional de atividade do íon hidrogênio com o aumento da força iônica.

Analisando-se os gráficos apresentados nas Figuras 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4 é possível verificar que todos os sistemas terciários analisados a curva dos valores de K_{1a}'' traçada contra a raiz quadrada da força iônica, demonstra uma clara tendência de aumento da Primeira Constante Aparente de Dissociação com o aumento da força iônica. Este fato vem corroborar com a teoria do aumento da constante de dis-

Observando-se os gráficos das Figuras anteriormente citadas, nota-se uma clara tendência para a estabilização do aumento dos valores da Primeira Constante Aparente de Dissociação para o aumento da força iônica, isto é um indicativo de que, possivelmente, existe um limite de força iônica para o qual, além deste valor, a Primeira Constante Aparente de Dissociação pode assumir um valor constante ou variar de forma descontínua, relativa ao crescimento, para forças iônicas maiores do que aquela apresentada como a máxima observada neste trabalho, ou seja $I = 3,0$.

Nos gráficos apresentados nas Figuras 7.5 , 7.6 , 7.7 e 7.8 , observa-se um pequeno aumento de $f_{H^+}^{op}$ com o aumento da força iônica.

No caso particular do sistema constituído por $KCl + NaHCO_3 + H_2O$, possivelmente devido a influência da concentração do sal KCl da ponte salina, observasse variações distintas das observadas nos gráficos relativos aos outros sistemas terciários analisados.

Nos gráficos supra mencionados, foram relacionados os valores experimentais obtidos por Cavalcanti, B. v H. (4) relativos aos sistemas binários de cloretos uni-univalentes e alcalino terrosos, tais que: $NaCl + H_2O$; $KCl + H_2O$; $CaCl_2 + H_2O$ e $MgCl_2 + H_2O$, para a mesma faixa de força iônica deste trabalho, isto é, $0,10 \leq I \leq 3,0$. A temperatura no trabalho de Cavalcanti, B. v H. foi também mantida constante durante a realização de todos os experimentos.

Embora os sistemas analisados por Cayalcanti, B.v H. (4) sejam diferentes daqueles analisados neste trabalho , veuse claramente nas Figuras 7.5 , 7.6 , 7.7 e 7.8 que as tendências para os valores do Coeficiente Operacional de Atividade do Ion Hidrogênio, tanto para o trabalho de Cayalcanti como para o presente trabalho, são semelhantes. Estes valores, encontrados nas figuras supra mencionadas, mostram uma enorme concordância com a teoria citada por Loewenthal e Marais (10) relativa ao pequeno aumento do Coeficiente Operacional de Atividade do Ion Hidrogênio, $f_{H^+}^{op}$, com o aumento da força iônica,

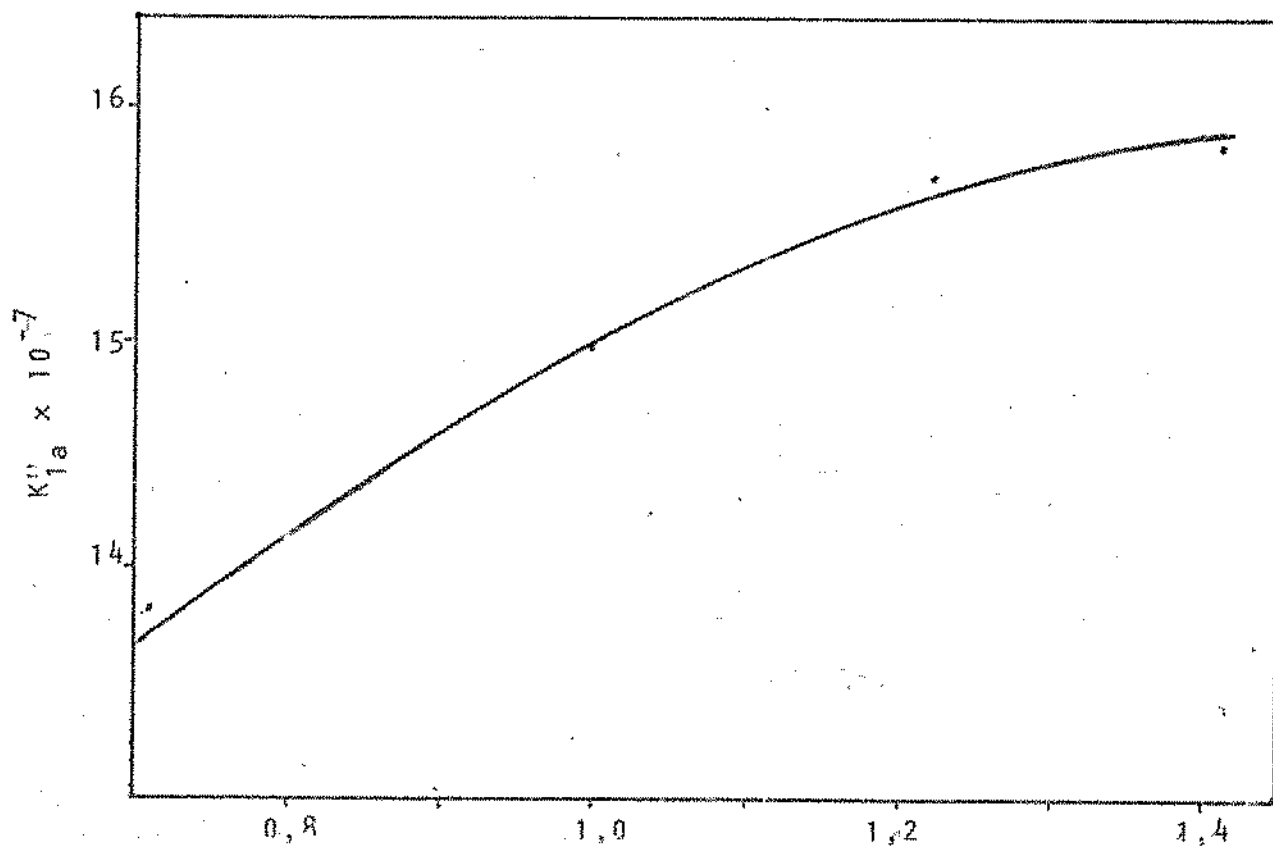


Fig. 7.1 Primeira constante aparente de dissociação versus raiz quadrada da força iônica para o sistema ternário $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C.

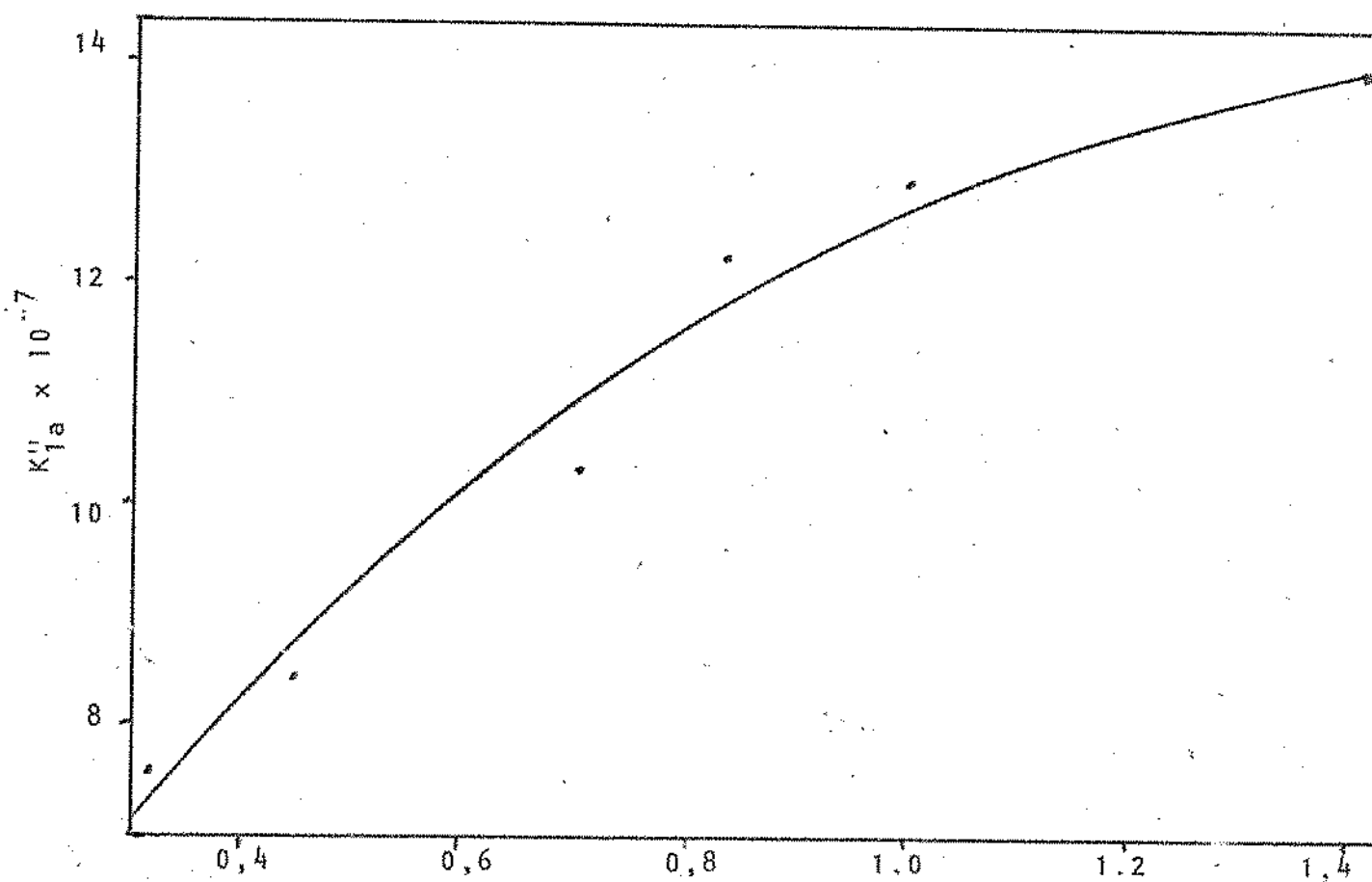


Fig. 7.2 Primeira constante aparente de dissociação versus raiz quadrada da fôrça iônica para o sistema ternário $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C.

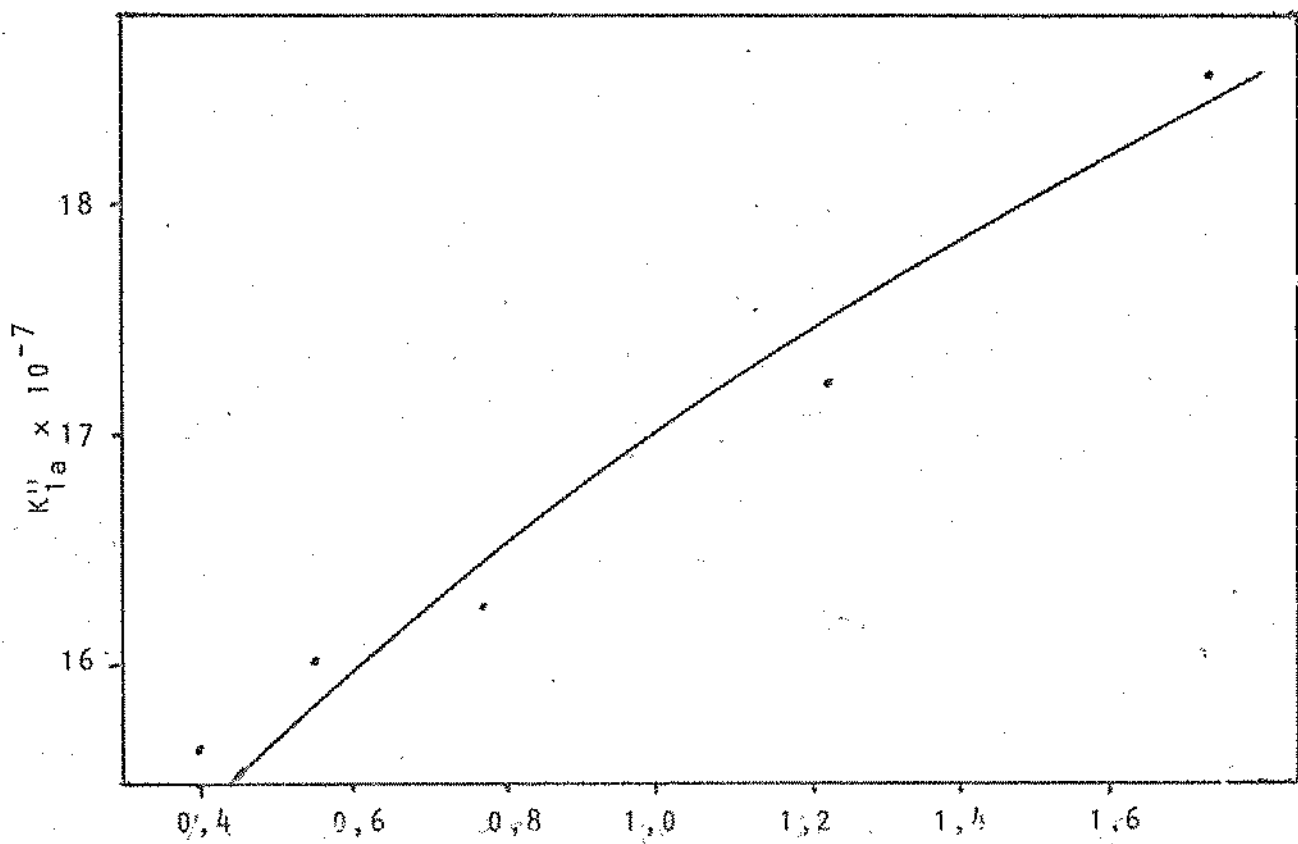


Fig. 7.3 Primeira constante aparente de dissociação versus raiz quadrada da força iônica para o sistema ternário $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C.

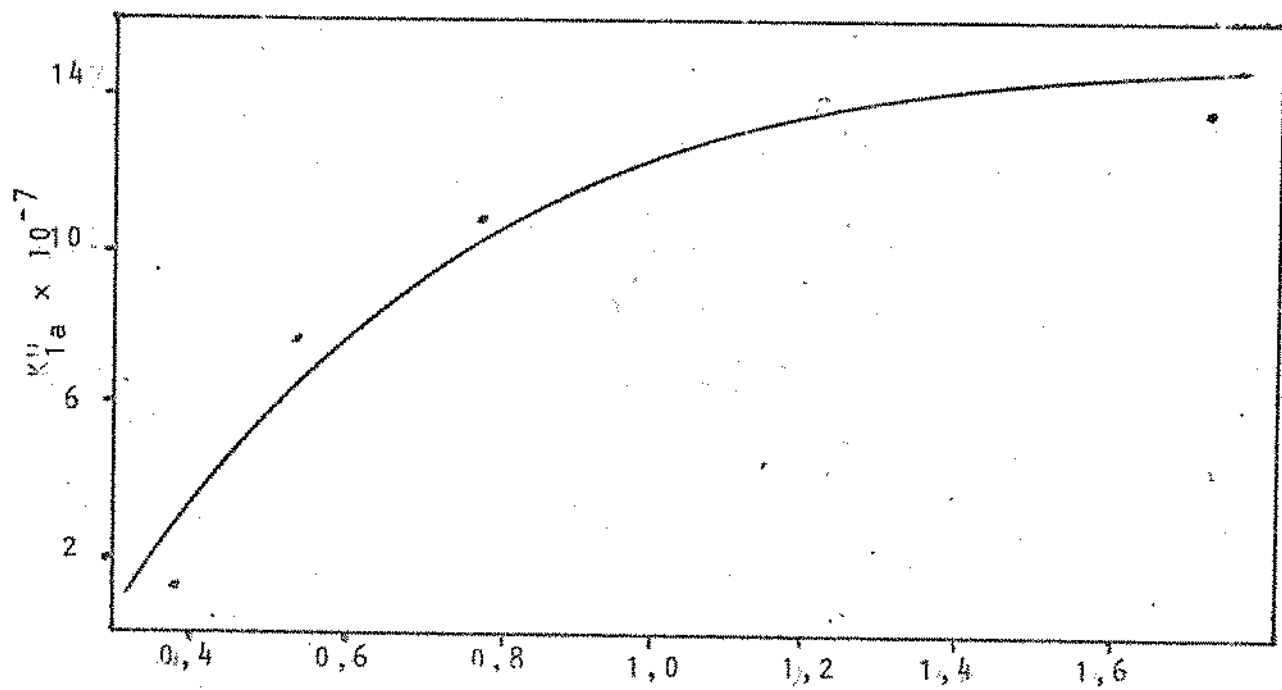


Fig. 7.4 Primeira constante aparente de dissociação versus raiz quadrada fôrça iônica para o sistema ternário $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25.0 °C.

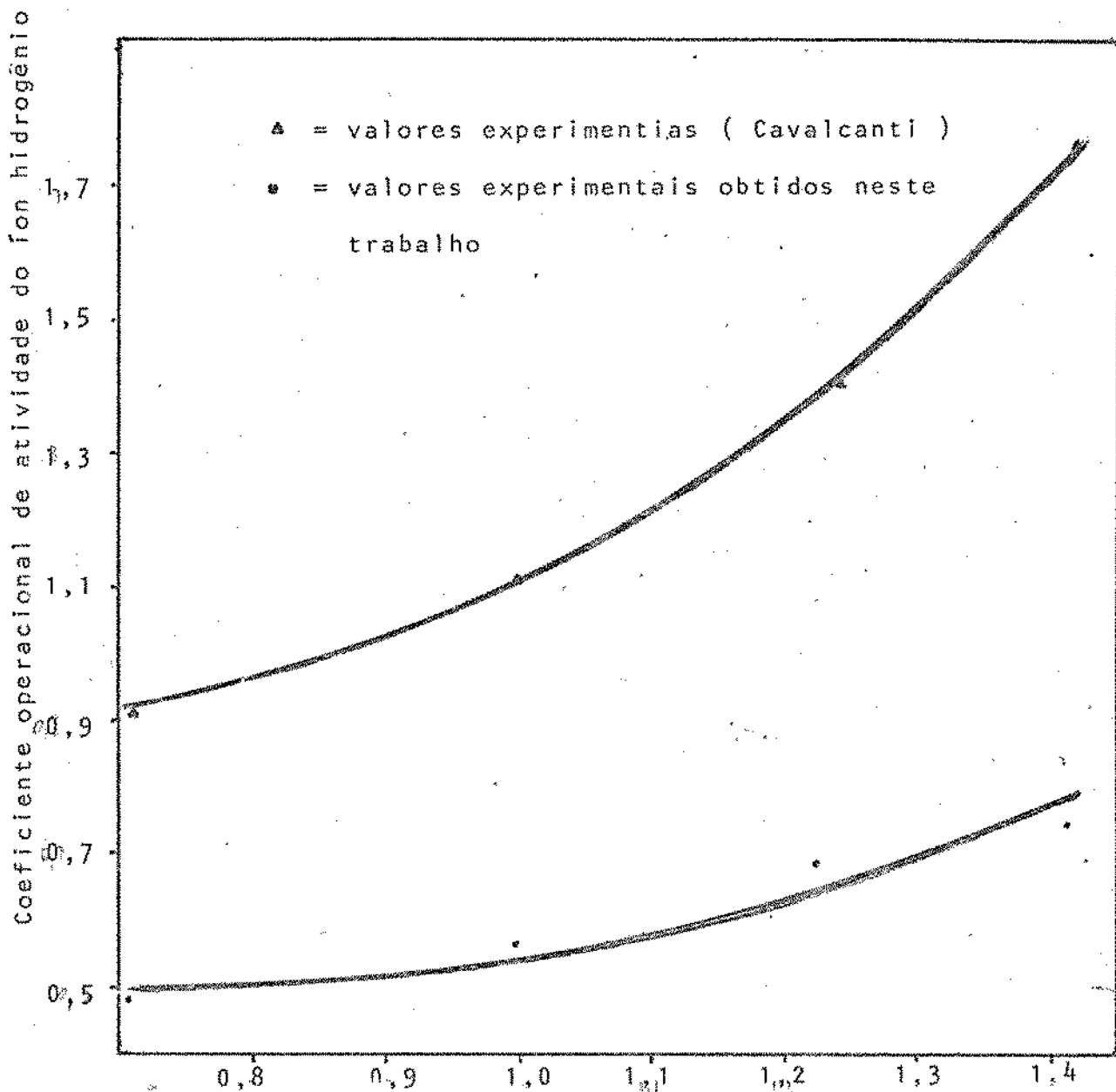


Fig. 7.5 Coeficiente operacional de atividade do íon hidrogênio versus raiz quadrada da força iônica para o sistema ternário $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C.

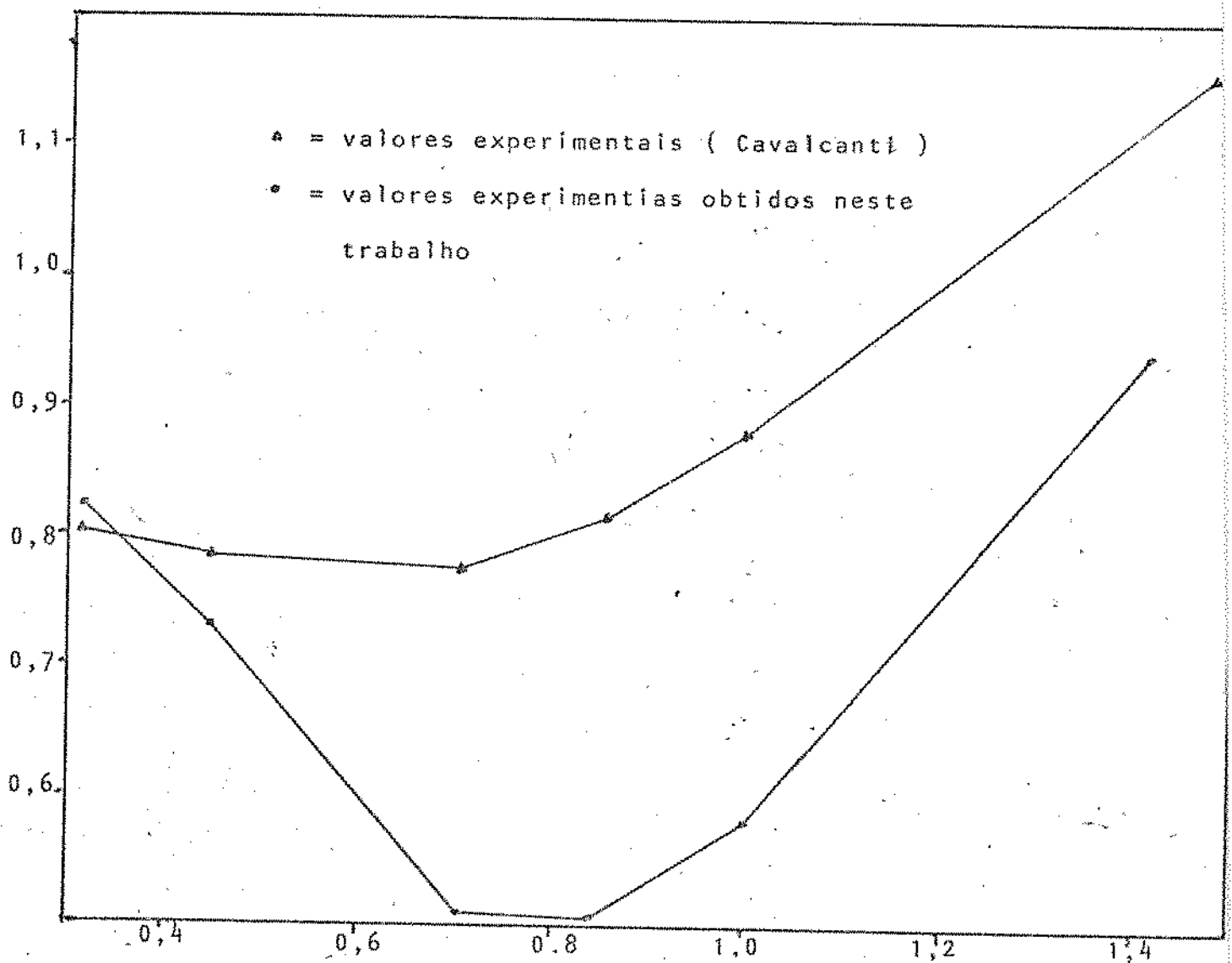


Fig. 7.6 Coeficiente operacional de atividade do íon hidrogênio versus raiz quadrada da força iônica para o sistema $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C.

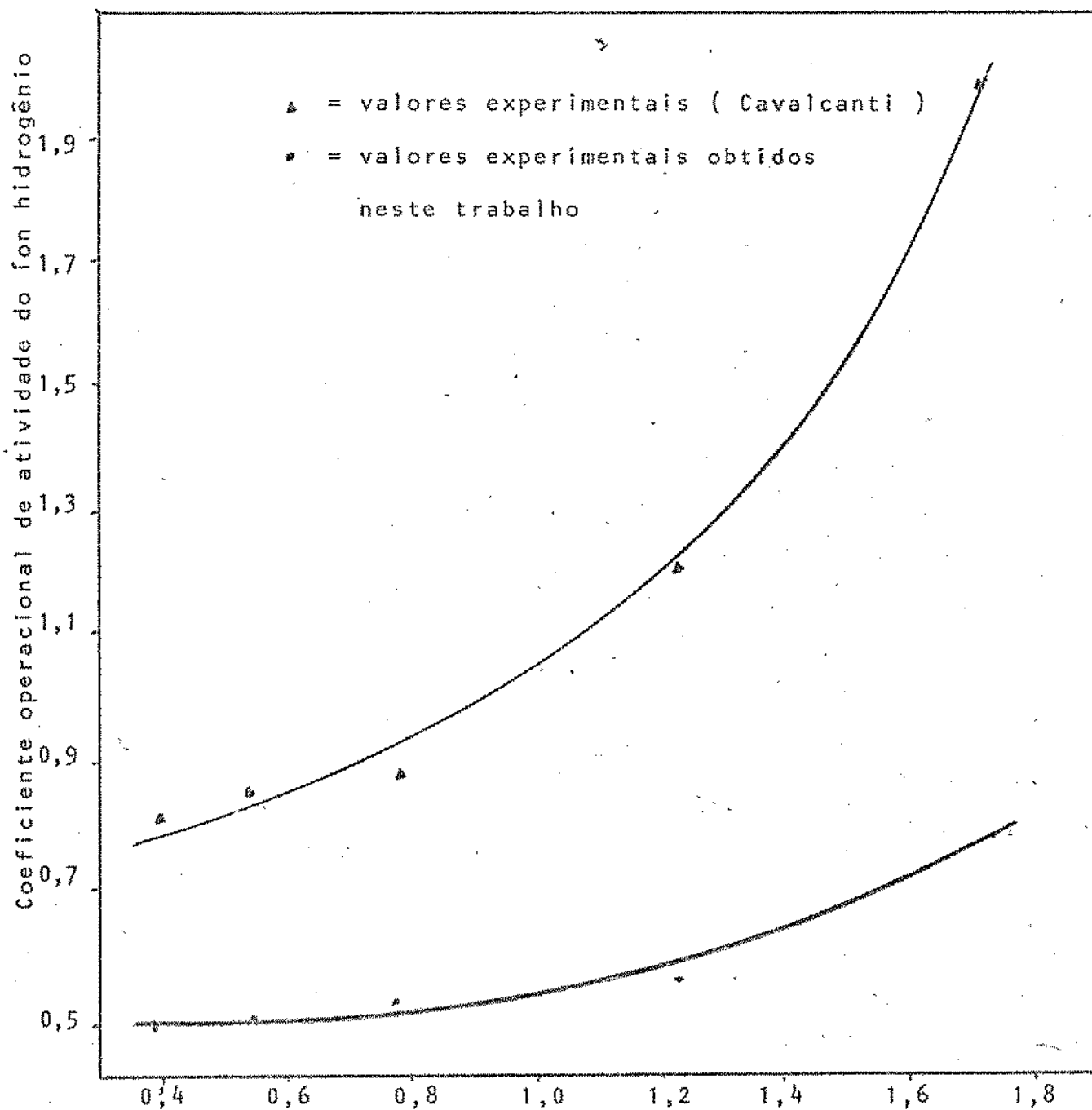


Fig. 7.7 Coeficiente operacional de atividade do íon hidrogênio versus raiz quadrada da força iônica para o sistema terciário $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a $25,0^\circ\text{C}$.

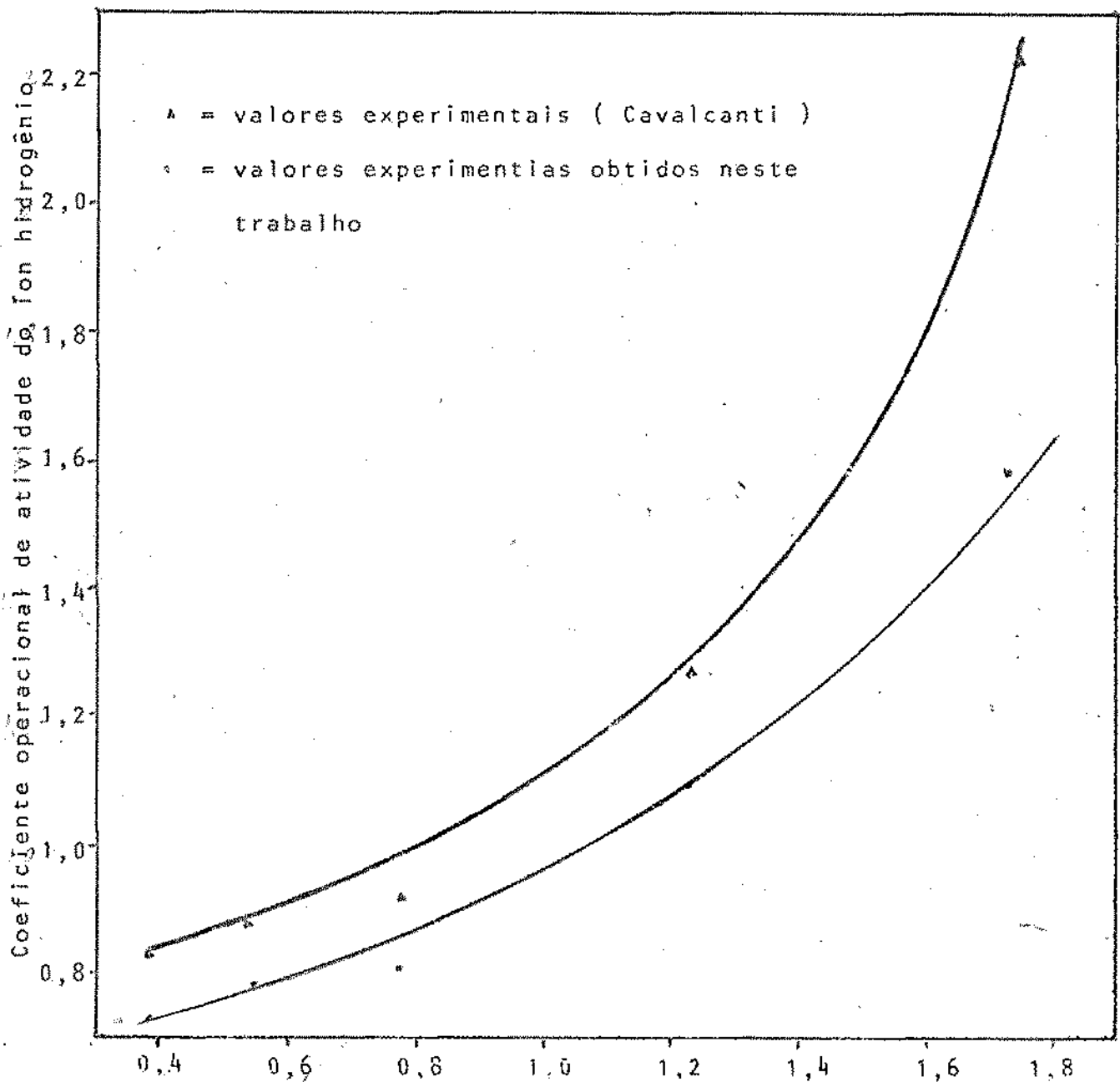


Fig. 7.8 Coeficiente operacional de atividade do ion hidrogênio versus a raiz quadrada da força iônica para o sistema ternário $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a $25,0^\circ\text{C}$.

Tabela I Determinação da primeira constante aparente de dissociação para o sistema $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C

C_s	$I^{1/2}$	Exp	C_a	D_{r1}	$f_{\text{H}^+}^{\text{op}}$		V_1	$D_{r2} \times 10^{-5}$		$K'_{1a} \times 10^{-7}$		pK'_{1a}	
					p/exp	v.m.		p/exp	v.m.	p/exp	v.m.		
0,50	0,707	1.1A	0,097	0,046	0,474	0,489	19,60	0,068	14,35	13,81	5,84	5,86	
		2.1A	0,097	0,049	0,505		19,45	0,067	13,27		5,88		
1,00	1,000	3.1A	0,097	0,054	0,552	0,558	19,19	0,085	15,40	14,97	5,81	5,82	
		4.1A	0,097	0,055	0,564		19,33	0,082	15,54		5,84		
1,50	1,225	5.1A	0,097	0,069	0,707	0,688	19,40	0,108	15,28	15,71	5,82	5,81	
		6.1A	0,100	0,067	0,669		19,65	0,108	16,14		5,79		
2,00	1,414	7.1A	0,100	0,071	0,709	0,714	19,38	0,113	15,94	15,85	5,80	5,80	
		8.1A	0,100	0,072	0,719		19,34	0,113	15,72		5,80		

Tabela II Determinação da primeira constante aparente de dissociação para o sistema $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C.

C_s	$l^{1/2}$	Exp	C_a	D_{r1}	p/exp	$f_{\text{H}^+}^{\text{op}}$ v.m.	V_1	$D_{r2} \times 10^{-5}$	$K_{1a}^{\text{II}} \times 10^{-7}$		$\text{p}K_{1a}^{\text{II}}$	
									p/exp	v.m.	p/exp	v.m.
0,10	0,316	9.1B	0,105	0,086	0,822	0,822	17,92	0,060	7,30	7,55	6,14	6,12
		10.1B	0,105	0,086	0,821		17,81	0,064	7,80		6,11	
0,20	0,447	11.1B	0,099	0,069	0,700	0,730	19,95	0,057	8,14	8,28	6,09	6,08
		12.1B	0,099	0,075	0,760		19,69	0,064	8,42		6,07	
0,50	0,707	13.1B	0,099	0,050	0,510	0,506	19,43	0,046	9,02	10,30	6,04	5,99
		14.1B	0,099	0,049	0,501		19,98	0,058	11,58		5,94	
0,70	0,837	15.1B	0,099	0,048	0,489	0,504	19,92	0,060	12,27	12,21	5,91	5,92
		16.1B	0,099	0,051	0,519		19,85	0,063	12,14		5,92	
1,00	1,000	17.1B	0,099	0,057	0,576	0,579	19,68	0,074	12,84	12,87	5,89	5,89
		18.1B	0,099	0,058	0,582		19,39	0,075	12,89		5,89	
2,00	1,414	19.1B	0,103	0,101	0,981	0,938	20,03	0,138	14,07	13,92	5,85	5,86
		20.1B	0,103	0,092	0,893		18,66	0,123	13,77		5,86	

Tabela III Determinação da primeira constante aparente de dissociação para o sistema $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ a 25,0 °C.

C_s	$I^{1/2}$	Exp	C_a	D_{r1}	$f_{\text{H}^+}^{\text{op}}$		V_1	$D_{r2} \times 10^{-5}$		$K_{1a}^{\text{II}} \times 10^{-7}$		$\text{p}K_{1a}^{\text{II}}$	
					p/exp	v.m.		p/exp	v.m.	p/exp	v.m.		
0,05	0,387	21.1C	0,105	0,047	0,444		31,37	0,084	18,92		5,72		
		22.1C	0,105	0,055	0,520	0,482	19,31	0,066	12,69	15,74	5,90	5,81	
0,10	0,548	23.1C	0,105	0,052	0,495		16,40	0,096	19,35		5,71		
		24.1C	0,105	0,050	0,474	0,485	16,06	0,060	12,67	16,03	5,90	5,80	
0,20	0,775	25.1C	0,105	0,056	0,533		16,26	0,086	16,14		5,79		
		26.1C	0,105	0,052	0,499	0,516	16,24	0,081	16,23	16,19	5,79	5,79	
0,50	1,225	27.1C	0,105	0,057	0,544		16,05	0,096	17,65		5,75		
		28.1C	0,105	0,057	0,544	0,544	19,96	0,091	16,82	17,24	5,77	5,76	
1,00	1,732	29.1C	0,105	0,094	0,897		14,55	0,184	20,54		5,69		
		30.1C	0,105	0,068	0,648	0,773	14,62	0,108	16,67	18,59	5,78	5,73	

Tabela IV Determinação da primeira constante aparente de dissociação para o sistema $MgCl_2 + NaHCO_3 + H_2O + HCl^{tr}$
a 25,0 °C.

C_s	$I^{1/2}$	Exp	C_a	D_{r1}	$f_{H^+}^{op}$ p/exp	v.m.	V_1	$D_{r2} \times 10^{-5}$	$K''_{1a} \times 10^{-7}$ p/exp	v.m.	pK''_{1a} p/exp	v.m.
0,05	0,387	31.1D	0,105	0,078	0,743		23,48	0,006	0,81		7,09	
		32.1D	0,105	0,075	0,714	0,729	18,35	0,006	0,84	0,83	7,08	7,08
0,10	0,548	33.1D	0,099	0,078	0,789		19,29	0,085	10,77		5,97	
		34.1D	0,103	0,080	0,777	0,783	19,75	0,039	5,02	7,90	6,30	6,13
0,20	0,775	35.1D	0,103	0,080	0,776		18,87	0,093	11,98		5,92	
		36.1D	0,103	0,081	0,786	0,781	18,81	0,078	9,92	10,95	6,00	5,96
0,50	1,225	37.1D	0,103	0,112	1,091		18,37	0,150	13,75		5,86	
		38.1D	0,103	0,114	1,102	1,097	18,47	0,157	14,25	14,00	5,85	5,85
1,00	1,732	39.1D	0,103	0,163	1,578		18,07	0,232	14,70		5,83	
		40.1D	0,103	0,165	1,602	1,590	18,24	0,212	13,23	13,97	5,88	5,85

8 - CONCLUSÃO

Conforme objetivo do presente trabalho, foi inicialmente elaborada a modelação de sistemas de águas naturais de alta salinidade constituídos por sistemas de cloretos uni-univalentes e alcalino-terrosos, associados ao bicarbonato de sódio em soluções aquosas. Esta modelação auxiliou sobremaneira à interpretação dos dados obtidos quando da realização da Titulação de Gran. Especificamente, a obtenção dos parâmetros: coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, f_{H^+} , volume de ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, V_1 e primeira constante aparente de dissociação, K_{1a}'' decorrentes do desenvolvimento a Primeira e Segunda Funções de Gran, respectivamente.

Com base nos resultados apresentados nas tabelas I, II, III e IV, conclui-se que os resultados determinados para a primeira constante de dissociação do sistema carbônico com espécies livres e complexas inerentes à cada sistema terciário analisado apresentaram concordância com a teoria citada por Loewenthal e Marais (10). Esta teoria afirma que as constantes de dissociação estão relacionadas diretamente à temperatura e à força iônica. No caso particular desta pesquisa, a temperatura foi mantida constante e a força iônica foi propositalmente aumentada para cada sistema terciário analisado e dentro de um certo limite, ou seja, $0,10 < I \leq 3,0$.

Os resultados da primeira constante aparente de dissociação, K_{1a}'' , estão listados nas tabelas supra mencionadas. Não é possível uma comparação direta com outros valores de K_{1a}'' devido ao fato de que a determinação da primeira constante de dissociação pelo método termodinâmico somente é realizada com confiabilidade para eletrólitos fracos e em sistemas com baixa força iônica.

Entretanto, é possível se fazer as seguintes considerações:

(1) Os sistemas terciários $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, para a faixa de força iônica já mencionada, apresentam valores crescentes de K_{1a}'' e a teoria citada anteriormente foi confirmada experimentalmente.

(2) A afirmação de Loewenthal e Marais (10) de que o coeficiente de atividade de um íon é diretamente proporcional à força iônica, embora com variação relativamente pequena, foi também confirmada. Nas tabelas I, III e IV, ou seja, no caso particular de sistemas terciários de cloretos de sódio, de cálcio ou de magnésio associados ao sistema carbônico, o coeficiente operacional do íon hidrogênio apresenta um pequeno aumento com relação ao aumento da força iônica. Uma relação semelhante foi obtida por Cavalcanti, B. v. H. e Loewenthal (4) para sistemas binários de cloretos à 25°C e na mesma faixa de força iônica desta pesquisa.

- (3) No caso particular do sistema $KCl + NaHCO_3 + H_2O$, a afirmação de Loewenthal e Marais (10) citada no item I, não foi confirmada. A única explicação plausível é a de que a concentração da solução saturada de cloreto de potássio da ponte salina interfere na determinação do pH.
- (4) Não foi possível realizar a determinação da primeira constante de dissociação para os sistemas terciários contendo cloretos uni-univalentes em concentrações maiores de que 2,0 M e para os sistemas terciários contendo cloretos alcalino-terrosos em concentrações superiores a 1,0 M. Este fato se deve possivelmente à pouca especificidade dos eletrodos utilizados, isto é, para concentrações maiores do que aquelas citadas nas tabelas I, II, III e IV, não houve respostas consistentes de valores de pH. Uma das causas possíveis deste comportamento da célula eletroquímica utilizada é a instabilidade na junção líquida, Cavalcanti, B. y H. e Loewenthal (4). Esta instabilidade pode ser atribuída à influência da hidrodinâmica sobre o potencial de junção líquida que surge em soluções salinas com concentrações elevadas.

9 e BIBLIOGRAFIA

1. American Public Health Association, Standard Methods for the Determination of the Water and Wastewater, Washington, D. C. 14^a ed. 1976. 1139 p.
2. BATES, R. G. Determination of pH: Theory and Practice . 2 e. New York, John Willey & Sons, 1973. 479p.
3. BATES, R. G. & MACASKILL, J. B. Acid-Base Methods in Oceanography. Gainesville, 1975.
4. CAVALCANTI, B. v H. e LOEWENTHAL, R. E. Residual-Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems, Research Report UTC, Cape Town, April, 1981.
- 4.1 CAVALCANTI, B. v H. A Determinação da Alcalinidade em Águas de Alta Salinidade, Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Fortaleza, setembro, 1981.
5. GLASSTONE, S. Termodinâmica para Químicos. Madrid, Aguilar s a de Ediciones, 1976. 637 p .
6. Idem, Tratado de Química Física . Madrid, Aguilar s a de Ediciones. 1976 . 1180 p.
7. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 57 e. Cleveland. CRC Press Inc. 1976.
8. LIESCHING, P. & LOEWENTHAL, R. E. pH and Ion Pairing for the Carbonate Systems in High Salinity Waters. Research Report UTC, Cape Town, 1979.

9. LOEWENTHAL, R.E. , BENJAMIN, L. & MARAIS, G, v R. Calcium Carbonate Precipitation Kinetics, Part 2, Effects of Magnesium. Water S A , Cape Town, vol.3 nº 3, July, 1977.
10. LOEWENTHAL, R. E. & MARAIS, G, v R. Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory & Application. Michigan , Ann Arbor Science, 1976 . 433 p.
11. MOORE, W. J. Físico Química. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S. A, , 1968 . 1001 p.

10. APENDICE A

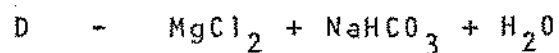
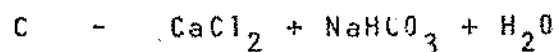
Dados experimentais obtidos para a determinação da primeira constante aparente de dissociação, K_{1a}'' , a 25,0°C utilizando-se a Titulação de Gran (primeira e segunda funções de Gran) para:

- (1) Sistemas terciários de cloretos uni-univalentes associados ao sistema carbônico, tais que



para uma faixa de concentração de 0,50 a 2,0 moles/l para o sistema "A" e 0,10 a 2,0 moles/l para o sistema "B", respectivamente.

- (2) Sistemas terciários de cloretos alcalino terrosos associados ao sistema carbônico, tais que



para uma faixa de concentração de 0,05 a 1,0 moles por litro para os sistemas "C" e "D", respectivamente.

Neste apêndice estão contidas as seguintes tabelas:

- (1) Tabelas 1.1A até 8.3A : Resultados experimentais para o sistema ternário composto por cloreto de sódio associado ao sistema carbônico, ou seja, sistema "A".
- (2) Tabelas 9.1B até 20.3B: Resultados experimentais para o sistema ternário composto por cloreto de potássio associado ao sistema carbônico, ou seja, sistema "B".
- (3) Tabelas 21.1C até 30.3C: Resultados experimentais para o sistema terciário composto por cloreto de cálcio associado ao sistema carbônico, ou seja, sistema "C".
- (4) Tabelas 31.1D até 40.3D: Resultados experimentais para o sistema ternário composto por cloreto de magnésio associado ao sistema carbônico, ou seja, sistema "D".

Tabela 1.1A Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$\begin{aligned}
 C_s &= 0,50 \text{ M de NaCl} \\
 C_a &= 0,097 \text{ M de HCl} \\
 C_{sc} &= 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3 \\
 V_o &= 500 \text{ ml} \\
 T &= 25,0 \text{ }^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,11	19,00	4,79
2,00	7,19	20,00	4,17
4,00	6,82	21,00	3,89
6,00	6,54	21,50	3,77
8,00	6,34	22,50	3,59
8,50	6,29	23,00	3,52
9,00	6,25	23,50	3,46
9,50	6,20	24,00	3,41
10,00	6,16	25,00	3,33
10,50	6,11	26,00	3,25
11,00	6,07	27,00	3,19
11,50	6,02	28,00	3,14
12,00	5,98	29,00	3,09
13,00	5,88	30,00	3,04
15,00	5,66	31,00	3,00
17,00	5,37	32,00	2,97

Tabela 1.2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
21,00	521,00	3,89	0,0671
21,50	521,50	3,77	0,0886
22,50	522,50	3,59	0,1343
23,00	523,00	3,52	0,1579
23,50	523,50	3,46	0,1815
24,00	524,00	3,41	0,2039
25,00	525,00	3,33	0,2456
26,00	526,00	3,25	0,2958
27,00	527,00	3,19	0,3403
28,00	528,00	3,14	0,3825
29,00	529,00	3,09	0,4299
30,00	530,00	3,04	0,4834
31,00	531,00	3,00	0,5310

$$\text{Declividade} = 0,046$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,474$$

$$V_1 = 19,60 \text{ ml}$$

Tabela 1.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
8,00	11,60	6,34	0,5302
8,50	11,10	6,29	0,5698
9,00	10,60	6,25	0,5961
9,50	10,10	6,20	0,6373
10,00	9,60	6,16	0,6642
10,50	9,10	6,11	0,7064
11,00	8,60	6,07	0,7320
11,50	8,10	6,02	0,7735
12,00	7,60	5,98	0,7958

$$\text{Declividade} = 0,068 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 14,35 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,84$$

Tabela 2.1A Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,50 \text{ M de NaCl}$$

$$C_a = 0,097 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,13	17,00	5,34
4,00	6,77	20,00	4,22
6,00	6,52	21,00	3,85
7,00	6,42	21,50	3,66
7,50	6,37	22,00	3,63
8,00	6,32	22,50	3,56
8,50	6,28	23,00	3,48
9,00	6,23	24,00	3,38
9,50	6,19	25,00	3,28
10,00	6,14	26,00	3,22
10,50	6,10	27,00	3,15
11,00	6,05	28,00	3,10
11,50	6,01	29,00	3,05
12,00	5,96	30,00	3,00
13,00	5,86	31,00	2,96
15,00	5,65	32,00	2,90

Tabela 2,2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
21,00	521,00	3,85	0,0736
21,50	521,50	3,66	0,1142
22,00	522,00	3,63	0,1224
22,50	522,50	3,56	0,1439
23,00	523,00	3,48	0,1732
24,00	524,00	3,38	0,2184
25,00	525,00	3,28	0,2755
26,00	526,00	3,22	0,3169
27,00	527,00	3,15	0,3731
28,00	528,00	3,10	0,4194
29,00	529,00	3,05	0,4715
30,00	530,00	3,00	0,5300

$$\text{Declividade} = 0,049$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,505$$

$$V_1 = 19,45 \text{ ml}$$

Tabela 2.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
8,00	11,45	6,32	0,5480
8,50	10,95	6,28	0,5747
9,00	10,45	6,23	0,6153
9,50	9,95	6,19	0,6424
10,00	9,45	6,14	0,6846
10,50	8,95	6,10	0,7109
11,00	8,45	6,05	0,7531
11,50	7,95	6,01	0,7769
12,00	7,45	5,96	0,8169

$$\text{Declividade} = 0,067 \times 10^{-5}$$

$$K_{1e}'' = 13,27 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1e}'' = 5,88$$

Tabela 3.1A Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,0 \text{ M de NaCl}$$

$$C_a = 0,097 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,98	18,00	4,95
4,00	6,68	20,50	3,85
6,00	6,43	21,00	3,73
6,50	6,38	21,50	3,62
7,00	6,33	22,00	3,54
7,50	6,29	22,50	3,47
8,00	6,23	23,00	3,41
8,50	6,18	24,00	3,31
9,00	6,14	25,00	3,22
9,50	6,09	26,00	3,16
10,10	6,04	27,00	3,10
10,50	6,00	28,00	3,05
11,00	5,95	29,00	3,00
12,00	5,86	30,00	2,96
14,00	5,65	31,00	2,92
16,00	5,39	32,00	2,85

Tabela 3.2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,85	0,0735
21,00	521,00	3,73	0,0970
21,50	521,50	3,62	0,1251
22,00	522,00	3,54	0,1505
22,50	522,50	3,47	0,1770
23,00	523,00	3,41	0,2035
24,00	524,00	3,31	0,2566
25,00	525,00	3,22	0,3163
26,00	526,00	3,16	0,3639
27,00	527,00	3,10	0,4186
28,00	528,00	3,05	0,4706
29,00	529,00	3,00	0,5290

$$\text{Declividade} = 0,054$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,552$$

$$V_1 = 19,19 \text{ ml}$$

Tabela 3.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
7,00	12,19	6,33	0,5702
7,50	11,69	6,29	0,5995
8,00	11,19	6,23	0,6589
8,50	10,69	6,18	0,7063
9,00	10,19	6,14	0,7382
9,50	9,69	6,09	0,7876
10,10	9,09	6,04	0,8290
10,50	8,69	6,00	0,8690
11,00	8,19	5,95	0,9189

$$\text{Declividade} = 0,085 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 15,40 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K''_{1a} = 5,81$$

Tabela 4.1A Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,0 \text{ M de NaCl}$$

$$C_a = 0,097 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,98	18,00	4,98
4,00	6,68	20,50	3,88
6,00	6,43	21,00	3,74
6,50	6,38	21,50	3,64
7,00	6,33	22,00	3,55
7,50	6,28	22,50	3,48
8,00	6,23	23,00	3,41
8,50	6,18	24,00	3,31
9,00	6,14	25,00	3,23
9,50	6,09	26,00	3,16
10,00	6,05	27,00	3,10
10,50	6,00	28,00	3,04
11,00	5,96	29,00	3,00
12,00	5,86	30,00	2,96
14,00	5,66	31,00	2,92

Tabela 4,2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,88	0,0686
21,00	521,00	3,74	0,0948
21,50	521,50	3,64	0,1195
22,00	522,00	3,55	0,1471
22,50	522,50	3,48	0,1730
23,00	523,00	3,41	0,2035
24,00	524,00	3,31	0,2566
25,00	525,00	3,23	0,3091
26,00	526,00	3,16	0,3639
27,00	527,00	3,10	0,4186
28,00	528,00	3,04	0,4815
29,00	529,00	3,00	0,5290

$$\text{Declividade} = 0,055$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,564$$

$$V_1 = 19,33 \text{ ml}$$

Tabela 4.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
7,00	12,33	6,33	0,5767
7,50	11,83	6,28	0,6208
8,00	11,33	6,23	0,6673
8,50	10,83	6,18	0,7155
9,00	10,33	6,14	0,7483
9,50	9,83	6,09	0,7990
10,00	9,33	6,05	0,8315
10,50	8,83	6,00	0,8830
11,00	8,33	5,96	0,9134

$$\text{Declividade} = 0,082 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 14,54 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K''_{1a} = 5,84$$

Tabela 5.1A Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,5 \text{ M de NaCl}$$

$$C_a = 0,097 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,85	18,00	4,90
4,00	6,58	20,50	3,81
5,50	6,38	21,00	3,68
6,00	6,33	21,50	3,56
6,50	6,28	22,00	3,48
7,00	6,23	22,50	3,39
7,50	6,18	23,00	3,32
8,00	6,13	23,50	3,27
8,50	6,08	24,00	3,23
9,00	6,04	24,50	3,18
9,50	6,00	25,00	3,14
9,80	5,97	25,50	3,08
10,00	5,95	26,00	3,06
11,00	5,86	27,00	3,00
14,00	5,56	28,00	2,94
16,00	5,31	30,00	2,84

Tabela 5.2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,81	0,0806
21,00	521,00	3,68	0,1088
21,50	521,50	3,56	0,1436
22,00	522,00	3,48	0,1729
22,50	522,50	3,39	0,2129
23,00	523,00	3,32	0,2503
23,50	523,50	3,27	0,2811
24,00	524,00	3,23	0,3086
24,50	524,50	3,18	0,3465
25,00	525,00	3,14	0,3803
25,50	525,50	3,08	0,4371
26,00	526,00	3,06	0,4581
27,00	527,00	3,00	0,5270

Declividade = 0,069

 $f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,707$ $V_1 = 19,40 \text{ ml}$

Tabela 5.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
6,00	13,40	6,33	0,6278
6,50	12,90	6,28	0,6770
7,00	12,40	6,23	0,7302
7,50	11,90	6,18	0,7862
8,00	11,40	6,13	0,8451
8,50	10,90	6,08	0,9066
9,00	10,40	6,04	0,9485
9,50	9,90	6,00	0,9899
9,80	9,60	5,97	1,0287

$$\text{Declividade} = 0,108 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 15,28 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,82$$

Tabela 6.1A Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,5 \text{ M de NaCl}$$

$$C_a = 0,100 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,87	20,00	4,13
2,00	6,97	20,50	3,90
4,00	6,59	21,00	3,74
6,00	6,34	21,50	3,62
6,50	6,29	22,00	3,52
7,00	6,24	22,50	3,44
7,50	6,19	23,00	3,37
8,00	6,14	23,50	3,31
8,50	6,10	24,00	3,26
9,00	6,05	25,00	3,17
9,50	6,01	26,00	3,09
10,00	5,97	27,00	3,03
11,00	5,88	28,00	2,98
15,00	5,47	29,00	2,93
19,00	4,64	31,00	2,82

Tabela 6.2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,90	0,0655
21,00	521,00	3,74	0,0948
21,50	521,50	3,62	0,1251
22,00	522,00	3,52	0,1576
22,50	522,50	3,44	0,1897
23,00	523,00	3,37	0,2231
23,50	523,50	3,31	0,2564
24,00	524,00	3,26	0,2880
25,00	525,00	3,17	0,3549
26,00	526,00	3,09	0,4275
27,00	527,00	3,03	0,4918

$$\text{Declividade} = 0,067$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,669$$

$$V_1 = 19,65 \text{ ml}$$

Tabela 6.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
6,00	13,65	6,34	0,6239
6,50	13,15	6,29	0,6744
7,00	12,65	6,24	0,7279
7,50	12,15	6,19	0,7844
8,00	11,65	6,14	0,8440
8,50	11,15	6,10	0,8856
9,00	10,65	6,05	0,9492
9,50	10,15	6,01	0,9919
10,00	9,65	5,97	1,0340

$$\text{Declividade} = 0,108 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 16,14 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,79$$

Tabela 7,1A Variação do pH com a adição do ácido

Dades iniciais:

$$C_s = 2,0 \text{ M de NaCl}$$

$$C_a = 0,100 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,90	17,00	5,13
2,00	6,98	19,00	4,51
4,00	6,59	20,00	3,99
6,00	6,33	20,50	3,79
6,50	6,29	21,00	3,66
7,00	6,23	21,50	3,54
7,50	6,18	22,00	3,45
8,00	6,13	23,00	3,31
9,00	6,04	24,00	3,21
9,50	5,99	25,00	3,12
10,00	5,95	26,00	3,05
10,50	5,90	27,00	2,99
11,00	5,85	29,00	2,89
15,00	5,44	31,00	2,81

Tabela 7.2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,00	520,00	3,99	0,0532
20,50	520,50	3,79	0,0844
21,00	521,00	3,66	0,1140
21,50	521,50	3,54	0,1504
22,00	522,00	3,45	0,1852
23,00	523,00	3,31	0,2562
24,00	524,00	3,21	0,3231
25,00	525,00	3,12	0,3983
26,00	526,00	3,05	0,4688

Declividade = 0,071

 $f_{H^+_{op}}$ = 0,709 V_1 = 19,38 ml

Tabela 7.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
6,00	13,38	6,33	0,6258
6,50	12,88	6,29	0,6606
7,00	12,38	6,23	0,7290
7,50	11,88	6,18	0,7849
8,00	11,38	6,13	0,8436
9,00	10,38	6,04	0,9466
9,50	9,88	5,99	1,0110
10,00	9,38	5,95	1,0525

$$\text{Declividade} = 0,113 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 15,94 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,80$$

Tabela 8.1A Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 2,0 \text{ M de NaCl}$$

$$C_a = 0,100 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
	7,91	15,00	5,45
2,00	6,99	17,00	5,13
4,00	6,34	19,00	4,52
6,00	6,34	20,00	3,99
6,50	6,29	20,50	3,79
7,00	6,24	21,00	3,65
7,50	6,19	21,50	3,53
8,00	6,13	22,00	3,45
8,50	6,08	22,50	3,37
9,00	6,04	23,00	3,30
9,50	6,00	24,00	3,20
10,00	5,95	25,00	3,11
10,50	5,91	26,00	3,04
11,00	5,87	27,00	2,98
13,00	5,67	29,00	2,88

Tabela 8.2A Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,00	520,00	3,99	0,0532
20,50	520,50	3,79	0,0844
21,00	521,00	3,65	0,1166
21,50	521,50	3,53	0,1539
22,00	522,00	3,45	0,1852
22,50	522,50	3,37	0,2229
23,00	523,00	3,30	0,2621
24,00	524,00	3,20	0,3306
25,00	525,00	3,11	0,4075
26,00	526,00	3,04	0,4797

Declividade = 0,072

 $f_{H^+_{op}}$ = 0,719 V_1 = 19,34 ml

Tabela 8.3A Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
6,00	13,34	6,34	0,6098
6,50	12,84	6,29	0,6585
7,00	12,34	6,24	0,7101
7,50	11,84	6,19	0,7645
8,00	11,34	6,13	0,8406
8,50	10,84	6,08	0,9016
9,00	10,34	6,04	0,9430
9,50	9,84	6,00	0,9840
10,00	9,34	5,95	1,0480

$$\text{Declividade} = 0,113$$

$$K''_{1a} = 15,72 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,80$$

Tabela 9.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,1 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,50	16,00	5,26
2,00	7,25	18,00	4,23
4,00	6,83	18,60	3,88
6,00	6,60	19,00	3,72
8,00	6,34	19,50	3,58
8,50	6,29	20,00	3,46
9,00	6,24	20,50	3,37
9,60	6,18	21,00	3,30
10,00	6,14	21,50	3,23
10,50	6,08	22,00	3,18
11,00	6,03	22,50	3,12
11,50	5,98	23,00	3,05
12,00	5,92	23,50	3,02
14,00	5,65	24,00	2,98

Tabela 9.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
18,60	518,60	3,88	0,0684
19,00	519,00	3,72	0,0989
19,50	519,50	3,58	0,1366
20,00	520,00	3,46	0,1803
20,50	520,50	3,37	0,2220
21,00	521,00	3,30	0,2611
21,50	521,50	3,23	0,3071
22,00	522,00	3,18	0,3449
22,50	522,50	3,12	0,3964
23,00	523,00	3,05	0,4661
23,50	523,50	3,02	0,4999

Declividade = 0,086

 $f_{H^+_{op}}$ = 0,822 V_{1-} = 17,92 ml

Tabela 9.3B

Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
8,00	9,92	6,34	0,4534
8,50	9,42	6,29	0,4831
9,00	8,92	6,24	0,5133
9,60	8,32	6,18	0,5497
10,00	7,92	6,14	0,5738
10,50	7,32	6,08	0,6089
11,00	6,92	6,03	0,6458
11,50	6,42	5,98	0,6618

$$\text{Declividade} = 0,060 \times 10^{-5}$$

$$K'_{1a} = 7,30 \times 10^{-7}$$

$$pK'_{1a} = 6,14$$

Tabela 10.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,1 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,42	14,00	5,68
2,00	7,24	16,00	5,28
4,00	6,80	18,00	4,29
6,00	6,53	18,50	3,93
7,60	6,33	19,00	3,72
8,00	6,31	19,50	3,55
8,50	6,35	20,00	3,45
9,00	6,28	20,50	3,35
9,50	6,23	21,00	3,28
10,00	6,19	21,50	3,22
10,60	6,13	22,00	3,16
11,00	6,05	22,50	3,11
11,50	6,00	23,00	3,06
12,00	5,95	23,50	3,02

Tabela 10.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
18,50	518,50	3,93	0,0609
19,00	519,00	3,72	0,0989
19,50	519,50	3,55	0,1464
20,00	520,00	3,45	0,1845
20,50	520,50	3,35	0,2325
21,00	521,00	3,28	0,2734
21,50	521,50	3,22	0,3142
22,00	522,00	3,16	0,3611
22,50	522,50	3,11	0,4056
23,00	523,00	3,06	0,4555
23,50	523,50	3,02	0,4999

$$\text{Declividade} = 0,086$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,821$$

$$V_1 = 17,81 \text{ ml}$$

Tabela 10.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
7,60	10,20	6,33	0,4771
8,00	9,80	6,31	0,4799
8,50	9,30	6,35	0,4154
9,00	8,80	6,28	0,4618
9,50	8,30	6,23	0,4887
10,00	7,80	6,19	0,5036
10,60	7,20	6,13	0,5337
11,00	6,80	6,05	0,6061
11,50	6,30	6,00	0,6300
12,00	5,80	5,95	0,6508

$$\text{Declividade} = 0,064 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 7,80 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 6,11$$

Tabela 11.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,2 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,34	17,00	5,45
3,00	7,07	20,00	4,27
6,00	6,65	21,00	3,82
8,00	6,45	21,50	3,68
9,00	6,35	22,00	3,57
9,50	6,31	22,50	3,49
10,00	6,27	23,00	3,41
10,50	6,22	23,50	3,35
11,00	6,18	24,00	3,26
11,50	6,13	24,50	3,22
12,00	6,09	25,00	3,17
12,50	6,04	25,50	3,14
13,00	5,99	26,00	3,02
14,00	5,86	27,00	3,00

Tabela 11.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
21,00	521,00	3,82	0,0789
21,50	521,50	3,68	0,1089
22,00	522,00	3,57	0,1405
22,50	522,50	3,49	0,1691
23,00	523,00	3,41	0,2035
23,50	523,50	3,35	0,2338
24,00	524,00	3,26	0,2880
24,50	524,50	3,22	0,3160
25,00	525,00	3,17	0,3549
25,50	525,50	3,14	0,3807
26,00	526,00	3,05	0,4688
26,50	526,50	3,02	0,5028
27,00	527,00	3,00	0,5270

Declividade = 0,069

 $f_{H_{op}}^+$ = 0,700 V_1 = 19,95 ml

Tabela 11.38 Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
9,00	10,94	6,35	0,4887
9,50	10,44	6,31	0,5113
10,00	9,94	6,27	0,5334
10,50	9,44	6,22	0,5688
11,00	8,94	6,18	0,5907
11,50	8,44	6,13	0,6257
12,00	7,94	6,09	0,6454
12,50	7,44	6,04	0,6785
13,00	6,94	5,99	0,7101

$$\text{Declividade} = 0,057 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 8,14 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K_{1a}'' = 6,09$$

Tabela 12.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,2 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,24	20,00	4,03
3,00	7,02	20,50	3,82
6,00	6,65	21,00	3,72
8,50	6,37	21,50	3,58
9,00	6,32	22,00	3,48
9,50	6,22	22,50	3,42
10,00	6,18	23,00	3,32
10,50	6,15	23,50	3,24
11,00	6,16	24,00	3,19
11,50	6,11	24,50	3,16
12,00	6,05	25,00	3,12
12,50	6,01	25,50	3,08
13,00	5,92	26,00	3,03
16,00	5,53	26,50	3,00

Tabela 12.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,82	0,0788
21,00	521,00	3,72	0,0993
21,50	521,50	3,58	0,1372
22,00	522,00	3,48	0,1729
22,50	522,50	3,42	0,1986
23,00	523,00	3,32	0,2506
23,50	523,50	3,24	0,3012
24,00	524,00	3,19	0,3383
24,50	524,50	3,16	0,3629
25,00	525,00	3,12	0,3983
25,50	525,50	3,08	0,4371
26,00	526,00	3,03	0,4909
26,50	526,50	3,00	0,5255

$$\text{Declividade} = 0,075$$

$$f_{H_{op}^+} = 0,760$$

$$V_1 = 19,69 \text{ ml}$$

Tabela 12.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{OP}	$F_2 \times 10^5$
9,00	10,69	6,32	0,5117
9,50	10,19	6,22	0,6140
10,00	9,69	6,18	0,6402
10,50	9,19	6,15	0,6506
11,00	8,69	6,16	0,6012
11,50	8,19	6,11	0,6357
12,00	7,69	6,05	0,6854
12,50	7,19	6,01	0,7026

$$\text{Declividade} = 0,064 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 8,42 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 6,07$$

Tabela 13.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,5 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,45	21,50	3,80
4,00	7,03	22,00	3,72
8,00	6,52	22,50	3,62
10,00	6,32	23,00	3,55
10,50	6,21	23,50	3,51
11,00	6,22	24,00	3,42
11,50	6,21	24,50	3,35
12,00	6,18	25,00	3,32
12,50	6,15	25,50	3,26
13,00	6,11	26,00	3,24
13,50	6,02	27,00	3,18
14,00	5,95	28,00	3,16
18,00	5,24	29,00	3,12
20,00	4,25	30,00	3,04
21,00	3,92	31,00	3,02
		32,00	2,98

Tabela 13.2B

Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
21,00	521,00	3,92	0,0626
21,50	521,50	3,80	0,0827
22,00	522,00	3,72	0,0995
22,50	522,50	3,62	0,1253
23,00	523,00	3,55	0,1474
23,50	523,50	3,51	0,1618
24,00	524,00	3,42	0,1992
24,50	524,50	3,35	0,2343
25,00	525,00	3,32	0,2513
25,50	525,50	3,26	0,2888
26,00	526,00	3,24	0,3027
27,00	527,00	3,18	0,3482
28,00	528,00	3,16	0,3653
29,00	529,00	3,12	0,4012
30,00	530,00	3,04	0,4834
31,00	531,00	3,02	0,5071

Declividade = 0,049

 $f_{H^+_{op}}$ = 0,501 V_J = 19,98 ml

Tabela 13.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	F_1
10,00	9,98	6,32	0,4777
10,50	9,48	6,27	0,5091
11,00	8,98	6,22	0,5411
11,50	8,48	6,21	0,5229
12,00	7,98	6,18	0,5272
12,50	7,48	6,15	0,5295
13,00	6,98	6,11	0,5418
13,50	6,48	6,02	0,6188
14,00	5,98	5,95	0,6710

$$\text{Declividade} = 0,058 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 11,58 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K_{1a}'' = 5,94$$

Tabela 14.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,5 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH _{op}	V_x	pH _{op}
-	8,46	18,00	5,17
4,00	6,98	20,00	4,14
8,00	6,52	20,50	3,92
10,00	6,35	21,00	3,80
10,50	6,30	21,50	3,72
11,00	6,24	22,00	3,60
11,50	6,20	22,50	3,54
12,00	6,16	23,00	3,48
12,60	6,12	23,50	3,42
13,00	6,05	24,00	3,35
13,50	5,99	25,00	3,28
14,00	5,95	26,00	3,20
15,00	5,77	27,00	3,17
16,00	5,53	28,00	3,09
17,00	5,22	29,00	3,02

Tabela 14.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,92	0,0625
21,00	521,00	3,80	0,0826
21,50	521,50	3,72	0,0994
22,00	522,00	3,60	0,1311
22,50	522,50	3,54	0,1507
23,00	523,00	3,48	0,1732
23,50	523,50	3,42	0,1990
24,00	524,00	3,35	0,2341
25,00	525,00	3,28	0,2755
26,00	526,00	3,20	0,3319
27,00	527,00	3,17	0,3563
28,00	528,00	3,09	0,4292
29,00	529,00	3,02	0,5052

Declividade = 0,050

 $f_{H_{op}}^+$ = 0,510 $V_{1/2}$ = 19,43 ml

Tabela 14.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
10,00	9,43	6,35	0,4212
10,50	8,93	6,30	0,4476
11,00	8,43	6,24	0,4831
11,50	8,93	6,20	0,5003
12,00	7,43	6,16	0,5140
12,60	6,83	6,12	0,5181
13,00	6,43	6,05	0,5731
13,50	5,93	5,99	0,6068
14,00	5,43	5,95	0,6093

$$\text{Declividade} = 0,046 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}^H = 9,02 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}^H = 6,04$$

Tabela 15.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,7 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH _{op}	V_x	pH _{op}
-	8,39	20,00	4,26
4,00	6,95	21,00	3,85
8,00	6,41	21,50	3,75
9,00	6,33	22,00	3,65
9,50	6,29	22,50	3,57
10,00	6,25	23,00	3,50
10,50	6,20	23,50	3,44
11,00	6,15	24,00	3,36
11,50	6,11	24,50	3,32
12,20	6,04	25,00	3,28
13,00	5,96	26,00	3,20
13,50	5,91	27,00	3,14
14,00	5,85	28,00	3,07
17,00	4,82	29,00	3,01

Tabela 15.2B

Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
21,00	521,00	3,85	0,0736
21,50	521,50	3,75	0,0927
22,00	522,00	3,65	0,1169
22,50	522,50	3,57	0,1406
23,00	523,00	3,50	0,1654
23,50	523,50	3,44	0,1901
24,00	524,00	3,36	0,2287
24,50	524,50	3,32	0,2510
25,00	525,00	3,28	0,2755
26,00	526,00	3,20	0,3319
27,00	527,00	3,14	0,3818
28,00	528,00	3,07	0,4494
29,00	529,00	3,01	0,5170

$$\text{Declividade} = 0,048$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,489$$

$$V_1 = 19,92 \text{ ml}$$

Tabela 15.3B

Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
9,00	10,92	6,33	0,5107
9,50	10,42	6,29	0,5344
10,00	9,92	6,25	0,5578
10,50	9,42	6,20	0,5944
11,00	8,92	6,15	0,6315
11,50	8,42	6,11	0,6536
12,20	7,72	6,04	0,7041
12,50	7,42	6,01	0,7251
13,00	6,92	5,96	0,7588

$$\text{Declividade} = 0,060 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 12,27 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,91$$

Tabela 16.18 Variação do pH com a adição do ácido

Dados Iniciais:

$$C_s = 0,7 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,32	21,00	3,91
5,00	6,78	21,50	3,78
8,50	6,37	22,00	3,67
9,00	6,32	22,50	3,59
9,50	6,28	23,00	3,52
10,00	6,22	23,50	3,45
10,50	6,19	24,00	3,39
11,00	6,15	24,50	3,34
11,50	6,08	25,00	3,30
12,00	6,05	26,00	3,22
12,50	5,98	27,00	3,16
13,00	5,98	28,00	3,10
18,00	5,20	29,00	3,05
20,00	4,32	30,00	3,00

Tabela 16.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
21,00	521,00	3,91	0,0641
21,50	521,50	3,78	0,0865
22,00	522,00	3,67	0,1116
22,50	522,50	3,59	0,1343
23,00	523,00	3,52	0,1579
23,50	523,50	3,45	0,1857
24,00	524,00	3,39	0,2135
24,50	524,50	3,34	0,2397
25,00	525,00	3,30	0,2631
26,00	526,00	3,22	0,3169
27,00	527,00	3,16	0,3646
28,00	528,00	3,10	0,4194
29,00	529,00	3,05	0,4715
30,00	530,00	3,00	0,5300

$$\text{Declividade} = 0,051$$

$$f_{H_{op}}^+ = 0,519$$

$$V_{1-} = 19,85 \text{ ml}$$

Tabela 16.3B

Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
9,00	10,84	6,32	0,5188
9,50	10,34	6,28	0,5427
10,00	9,84	6,22	0,5929
10,50	9,34	6,19	0,6030
11,00	8,84	6,15	0,6258
11,50	8,34	6,08	0,6937
12,00	7,84	6,05	0,6987
12,50	7,34	5,98	0,7686
13,00	6,84	5,95	0,7675

$$\text{Declividade} = 0,063 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 12,14 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K_{1a}'' = 5,92$$

Tabela 17.18 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,0 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,41	20,50	3,96
4,00	6,88	21,00	3,81
8,00	6,40	21,50	3,69
8,50	6,35	22,00	3,60
9,00	6,30	22,50	3,52
9,50	6,26	23,00	3,44
10,00	6,21	23,50	3,38
10,50	6,17	24,00	3,38
11,00	6,12	24,50	3,33
11,50	6,07	25,00	3,24
12,00	6,02	26,00	3,16
12,50	5,97	27,00	3,10
13,00	5,92	28,00	3,04
18,00	5,09	29,00	2,99
20,00	3,96	30,00	2,92

Tabela 17.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,96	0,0571
21,00	521,00	3,81	0,0807
21,50	521,50	3,69	0,1065
22,00	522,00	3,60	0,1311
22,50	522,50	3,52	0,1578
23,00	523,00	3,44	0,1899
23,50	523,50	3,38	0,2182
24,00	524,00	3,33	0,2451
24,50	524,50	3,28	0,2753
25,00	525,00	3,24	0,3021
26,00	526,00	3,16	0,3639
27,00	527,00	3,10	0,4186
28,00	528,00	3,04	0,4815

Declividade = 0,057

 $f_{H_{op}}^+$ = 0,576 V_1 = 19,68 ml

Tabela 17.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
8,50	11,18	6,35	0,4994
9,00	10,68	6,30	0,5353
9,50	10,18	6,26	0,5594
10,00	9,68	6,21	0,5969
10,50	9,18	6,17	0,6206
11,00	8,68	6,12	0,6584
11,50	8,18	6,07	0,6962
12,00	7,68	6,02	0,7334
12,50	7,18	5,97	0,7694

$$\text{Declividade} = 0,074 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 12,84 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,89$$

Tabela 18.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,0 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,39	20,50	3,85
4,00	6,85	21,00	3,73
8,00	6,38	21,50	3,62
8,50	6,33	22,00	3,54
9,00	6,28	22,50	3,47
9,50	6,23	23,00	3,41
10,00	6,18	23,50	3,35
10,50	6,14	24,00	3,30
11,00	6,08	24,50	3,25
11,50	6,04	25,00	3,21
12,00	5,98	26,00	3,14
12,50	5,94	27,00	3,08
16,00	5,50	28,00	3,02
20,00	4,04	29,00	2,97

Tabela 18.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,85	0,0735
21,00	521,00	3,73	0,0970
21,50	521,50	3,62	0,1251
22,00	522,00	3,54	0,1505
22,50	522,50	3,47	0,1770
23,00	523,00	3,41	0,2035
23,50	523,50	3,35	0,2338
24,00	524,00	3,30	0,2626
24,50	524,50	3,25	0,2949
25,00	525,00	3,21	0,3237
26,00	526,00	3,14	0,3811
27,00	527,00	3,08	0,4383
28,00	528,00	3,02	0,5042

Declividade = 0,058

 $f_{H^+_{op}}$ = 0,582 $V_{J.}$ = 19,39 ml

Tabela 18.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	$-V_b$	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
8,50	10,89	6,33	0,5094
9,00	10,39	6,28	0,5453
9,50	9,89	6,23	0,5824
10,00	9,39	6,18	0,6204
10,50	8,89	6,14	0,6440
11,00	8,39	6,08	0,6978
11,50	7,89	6,04	0,7196
12,00	7,39	5,98	0,7738

$$\text{Declividade} = 0,075 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 12,89 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,89$$

Tabela 19.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 2,0 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,22	20,00	4,17
5,00	6,62	20,30	3,95
7,50	6,34	20,50	3,85
7,80	6,32	21,00	3,73
8,00	6,31	21,50	3,57
8,50	6,26	22,00	3,44
9,00	6,20	22,50	3,35
9,50	6,12	23,00	3,24
10,00	6,04	23,50	3,16
10,50	6,00	24,00	3,13
11,00	5,95	25,00	3,02
15,00	5,51	25,50	2,98

Tabela 19.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,30	520,30	3,95	0,0584
20,50	520,50	3,85	0,0735
21,00	521,00	3,73	0,0970
21,50	521,50	3,57	0,1404
22,00	522,00	3,44	0,1895
22,50	522,50	3,35	0,2334
23,00	523,00	3,24	0,3001
23,50	523,50	3,26	0,3622
24,00	524,00	3,13	0,3884
25,00	525,00	3,02	0,5014

Declividade = 0,101

 $f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,981$ $V_{10} = 20,03 \text{ ml}$

Tabela 19.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
7,50	12,53	6,34	0,5727
7,80	12,23	6,32	0,5854
8,00	12,03	6,31	0,5892
8,50	11,53	6,26	0,6336
9,00	11,03	6,20	0,6959
9,50	10,53	6,12	0,7988
10,00	10,03	6,04	0,9148
10,50	9,53	6,00	0,9523
11,00	9,03	5,95	1,0132

$$\text{Declividade} = 0,138 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 14,07 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,85$$

Tabela 20.1B Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 2,0 \text{ M de KCl}$$

$$C_a = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,17	19,50	3,82
5,00	6,48	20,00	3,62
6,60	6,30	20,50	3,51
7,00	6,25	21,00	3,42
7,50	6,20	21,50	3,30
8,00	6,17	22,00	3,23
8,50	6,12	22,50	3,18
9,00	6,03	23,00	3,14
9,50	5,98	23,50	3,05
10,00	5,95	24,00	3,02
15,00	5,39	24,50	2,97
19,20	3,95	25,00	2,95

Tabela 20.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
19,20	519,20	3,93	0,0610
19,50	519,50	3,82	0,0786
20,00	520,00	3,62	0,1247
20,50	520,50	3,51	0,1608
21,00	521,00	3,41	0,2027
21,50	521,50	3,30	0,2614
22,00	522,00	3,23	0,3074
22,50	522,50	3,18	0,3452
23,00	523,00	3,14	0,3789
23,50	523,50	3,05	0,4666
24,00	524,00	3,02	0,5004

$$\text{Declividade} = 0,092$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,893$$

$$V_{1-} = 18,66 \text{ ml}$$

Tabela 20.3B Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	F_1
6,60	12,02	6,30	0,6024
7,00	11,66	6,25	0,6557
7,50	11,16	6,20	0,7041
8,00	10,66	6,17	0,7707
8,50	10,16	6,12	0,7207
9,00	9,66	6,03	0,9015
9,50	9,16	5,98	0,9592
10,00	8,66	5,95	0,9716

$$\text{Declividade} = 0,123 \times 10^{-5}$$

$$K'_{1a} = 13,77 \times 10^{-7}$$

$$pK'_{1a} = 5,86$$

Tabela 21.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,05 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	6,96	30,00	4,68
3,00	6,62	33,00	3,80
6,00	6,41	33,50	3,72
7,00	6,37	34,00	3,64
8,00	6,31	34,50	3,57
9,00	6,25	35,00	3,51
10,00	6,19	36,00	3,40
11,00	6,14	37,00	3,32
12,00	6,09	38,50	3,21
13,00	6,05	40,00	3,12
14,00	5,99	41,00	3,07
15,00	5,93	42,00	3,02
20,00	5,78	43,00	2,98
25,00	5,45	45,00	2,91

Tabela 21.2C Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
33,00	533,00	3,80	0,0845
33,50	533,50	3,72	0,1017
34,00	534,00	3,64	0,1223
34,50	534,50	3,57	0,1439
35,00	535,00	3,51	0,1653
36,00	536,00	3,40	0,2134
37,00	537,00	3,32	0,2570
38,50	538,50	3,21	0,3320
40,00	540,00	3,12	0,4096
41,00	541,00	3,07	0,4605
42,00	542,00	3,02	0,5176

$$\text{Declividade} = 0,047$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,444$$

$$V_J = 31,37 \text{ ml}$$

Tabela 21.3C

Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
7,00	24,37	6,37	1,0396
8,00	23,37	6,31	1,1446
9,00	22,37	6,25	1,2580
10,00	21,37	6,19	1,3797
11,00	20,37	6,14	1,4757
12,00	19,37	6,09	1,5745
13,00	18,37	6,05	1,6372
14,00	17,37	5,99	1,7775

$$\text{Declividade} = 0,084 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 18,92 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,72$$

Tabela 22.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,05 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,04	15,50	5,39
4,10	6,40	19,50	4,05
4,50	6,37	20,00	3,82
5,00	6,32	21,00	3,76
5,50	6,30	21,50	3,62
6,00	6,29	22,00	3,56
6,80	6,20	22,50	3,48
7,00	6,19	23,00	3,42
7,50	6,13	23,50	3,35
8,00	6,09	24,00	3,28
8,50	6,11	25,00	3,22
9,00	6,06	26,00	3,17
9,50	6,01	27,00	3,04
10,00	5,98	28,00	3,00
10,50	5,94	29,00	2,98

Tabela 22.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,00	520,00	3,82	0,0787
21,00	521,00	3,76	0,0905
21,50	521,50	3,62	0,1251
22,00	522,00	3,56	0,1438
22,50	522,50	3,48	0,1730
23,00	523,00	3,42	0,1988
23,50	523,50	3,35	0,2338
24,00	524,00	3,28	0,2750
25,00	525,00	3,22	0,3163
26,00	526,00	3,17	0,3556
27,00	527,00	3,04	0,4806
28,00	528,00	3,00	0,5280

$$\text{Declividade} = 0,055$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,520$$

$$V_{\text{op}} = 19,32 \text{ ml}$$

Tabela 22.3C Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
4,50	14,82	6,37	0,6322
5,00	14,32	6,32	0,6854
5,50	13,82	6,30	0,6926
6,00	13,32	6,29	0,6831
6,80	12,52	6,20	0,7899
7,00	12,32	6,19	0,7954
7,50	11,82	6,13	0,8762
8,00	11,52	6,09	0,9201
8,50	10,82	6,11	0,8399
9,00	10,32	6,06	0,8988
9,50	9,82	6,01	0,9596
10,00	9,32	5,98	0,9759

$$\text{Declividade} = 0,066 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 12,69 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,90$$

Tabela 23.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,1 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,05	17,00	3,95
3,50	6,35	17,50	3,81
4,00	6,31	18,00	3,66
4,50	6,26	18,50	3,62
5,00	6,20	19,00	3,55
5,50	6,15	19,50	3,49
6,00	6,12	20,00	3,44
6,50	6,07	21,00	3,34
7,00	6,07	22,00	3,25
7,50	6,03	23,00	3,18
8,00	5,98	24,00	3,12
8,50	5,95	25,00	3,06
12,00	5,45	27,00	2,98
16,00	4,20	28,00	2,95

Tabela 23.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
17,00	517,00	3,95	0,0580
17,50	517,50	3,81	0,0802
18,00	518,00	3,66	0,1133
18,50	518,50	3,62	0,1244
19,00	519,00	3,55	0,1463
19,50	519,50	3,49	0,1681
20,00	520,00	3,44	0,1888
21,00	521,00	3,34	0,2381
22,00	522,00	3,25	0,2935
23,00	523,00	3,18	0,3455
24,00	524,00	3,12	0,3975
25,00	525,00	3,06	0,4573

$$\text{Declividade} = 0,050$$

$$f_{H_{op}}^+ = 0,474$$

$$V_{\downarrow} = 16,06 \text{ ml}$$

Tabela 23.3C Determinação da segunda função de Gran

V_x	$-V_b$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
3,50	12,56	6,35	0,5610
4,00	12,06	6,31	0,5907
4,50	11,56	6,26	0,6353
5,00	11,06	6,20	0,6978
5,50	10,56	6,15	0,7476
6,00	10,06	6,12	0,7631
6,50	9,56	6,07	0,8137
7,00	9,06	6,07	0,7711
7,50	8,56	6,03	0,7989
8,00	8,06	5,98	0,8440
8,50	7,56	5,95	0,8482

$$\text{Declividade} = 0,060 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 12,67 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,90$$

Tabela 24.10 Variação do pH com a adição de ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,1 \text{ M de } \text{CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{\text{ec}} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,15	17,50	3,88
3,00	6,41	18,00	3,78
3,50	6,35	18,50	3,68
4,00	6,29	19,00	3,58
4,50	6,24	19,50	3,52
5,00	6,18	20,00	3,45
5,50	6,14	21,00	3,35
6,00	6,11	22,00	3,26
6,50	6,06	23,00	3,19
7,00	6,03	24,00	3,13
7,50	5,97	25,00	3,07
10,00	5,64	26,00	3,02
15,00	4,88	27,00	2,98
17,20	3,98	28,00	2,94

Tabela 24.2C Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
17,20	517,20	3,98	0,0542
17,50	517,50	3,88	0,0682
18,00	518,00	3,78	0,0860
18,50	518,50	3,68	0,1083
19,00	519,00	3,58	0,1365
19,50	519,50	3,52	0,1569
20,00	520,00	3,45	0,1845
21,00	521,00	3,35	0,2327
22,00	522,00	3,26	0,2869
23,00	523,00	3,19	0,3377
24,00	524,00	3,13	0,3884
25,00	525,00	3,07	0,4468
26,00	526,00	3,02	0,5023

Declividade = 0,052

 $f_{H^+_{op}}$ = 0,495 V_1 = 16,40 ml

Tabela 24.30 Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
3,50	12,90	6,35	0,5762
4,00	12,40	6,29	0,6359
4,50	11,90	6,24	0,6848
5,00	11,40	6,18	0,7532
5,50	10,90	6,14	0,7893
6,00	10,40	6,11	0,8073
6,50	9,90	6,06	0,8623
7,00	9,40	6,03	0,8773
7,50	8,90	5,97	0,9537

$$\text{Declividade} = 0,896 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 19,39 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,71$$

Tabela 25.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,2 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	6,88	17,00	3,95
3,00	6,37	17,50	3,82
3,50	6,30	18,00	3,70
4,00	6,26	18,50	3,61
4,50	6,21	19,00	3,53
5,00	6,17	19,50	3,46
5,50	6,14	20,00	3,40
6,00	6,11	21,00	3,30
6,50	6,07	22,00	3,22
7,00	6,03	23,00	3,15
7,50	6,01	24,00	3,09
8,00	5,96	25,00	3,03
10,00	5,51	26,00	2,98
16,00	4,09	27,00	2,94

Tabela 25.2C

Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
17,00	517,00	3,95	0,0580
17,50	517,50	3,82	0,0783
18,00	518,00	3,70	0,1034
18,50	518,50	3,61	0,1273
19,00	519,00	3,53	0,1532
19,50	519,50	3,46	0,1801
20,00	520,00	3,40	0,2070
21,00	521,00	3,30	0,2611
22,00	522,00	3,22	0,3145
23,00	523,00	3,15	0,3703
24,00	524,00	3,09	0,4259
25,00	525,00	3,03	0,4899

Declividade = 0,056

 $f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,533$ $V_1 = 16,26 \text{ ml}$

Tabela 25.3C Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
3,00	13,26	6,37	0,5656
3,50	12,76	6,30	0,6395
4,00	12,26	6,26	0,6737
4,50	11,76	6,21	0,7251
5,00	11,26	6,17	0,7613
5,50	10,76	6,14	0,7795
6,00	10,26	6,11	0,7964
6,50	9,76	6,07	0,8307
7,00	9,26	6,03	0,8642
7,50	8,76	6,01	0,8561
8,00	8,26	5,96	0,9057

$$\text{Declividade} = 0,086 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 16,14 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,79$$

Tabela 26.10 Variação do pH com a adição de ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,2 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH _{op}	V_x	pH _{op}
-	6,85	9,50	6,08
2,00	6,42	10,00	6,02
2,50	6,39	10,50	5,87
3,00	6,44	15,50	4,34
3,50	6,42	17,00	3,97
4,00	6,39	17,50	3,85
4,50	6,44	18,00	3,75
5,00	6,36	18,50	3,66
5,50	6,35	19,00	3,58
6,00	6,35	20,00	3,45
6,50	6,39	21,00	3,35
7,00	6,38	22,00	3,26
7,50	6,30	23,00	3,17
8,00	6,28	24,00	3,11
8,50	6,22	25,00	3,04
9,00	6,15	26,00	3,00

Tabela 26.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
17,00	517,00	3,97	0,0554
17,50	517,50	3,88	0,0682
18,00	518,00	3,75	0,0921
18,50	518,50	3,66	0,1134
19,00	519,00	3,58	0,1365
20,00	520,00	3,45	0,1845
21,00	521,00	3,35	0,2327
22,00	522,00	3,26	0,2869
23,00	523,00	3,17	0,3536
24,00	524,00	3,11	0,4068
25,00	525,00	3,04	0,4738
26,00	526,00	3,00	0,5260

$$\text{Declividade} = 0,052$$

$$f_{H_{op}}^+ = 0,499$$

$$V_{\frac{1}{2}} = 16,24 \text{ ml}$$

Tabela 26.3C

Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
6,50	9,74	6,39	0,3968
7,00	9,24	6,38	0,3852
7,50	8,74	6,30	0,4380
8,00	8,24	6,28	0,4324
8,50	7,74	6,22	0,4664
9,00	7,24	6,15	0,5126
9,50	6,74	6,08	0,5606
10,00	6,24	6,02	0,5959

$$\text{Declividade} = 0,081 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 16,23 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,79$$

Tabela 27.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,5 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	6,56	10,00	6,02
3,00	6,37	10,50	5,88
3,50	6,33	15,50	4,20
4,00	6,37	16,00	4,16
4,50	6,35	16,50	3,94
5,00	6,32	17,00	3,88
5,50	6,31	17,50	3,78
6,00	6,32	18,00	3,67
6,50	6,27	18,50	3,65
7,00	6,30	19,00	3,55
7,50	6,24	20,00	3,37
8,00	6,21	21,00	3,25
8,50	6,42	22,00	3,20
9,00	6,29	23,00	3,12
9,50	6,18	24,00	3,04

Tabela 27.2C Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
16,50	516,50	3,94	0,0593
17,00	517,00	3,88	0,0682
17,50	517,50	3,78	0,0859
18,00	518,00	3,67	0,1107
18,50	518,50	3,65	0,1161
19,00	519,00	3,55	0,1463
20,00	520,00	3,37	0,2218
21,00	521,00	3,25	0,2930
22,00	522,00	3,20	0,3294
23,00	523,00	3,12	0,3967
24,00	524,00	3,04	0,4779

$$\text{Declividade} = 0,057$$

$$f_{\text{H}^+}^{\text{op}} = 0,544$$

$$V_1 = 16,05 \text{ ml}$$

Tabela 27.3C Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
4,50	11,55	6,35	0,5159
5,00	11,05	6,32	0,5289
5,50	10,55	6,31	0,5167
6,00	10,05	6,32	0,4810
6,50	9,55	6,27	0,5129
7,00	9,05	6,30	0,4536
7,50	8,55	6,24	0,4920
8,00	8,05	6,21	0,4964
8,50	7,55	6,24	0,2870
9,00	7,05	6,29	0,3616
9,50	6,55	6,18	0,4328
10,00	6,05	6,02	0,5778

$$\text{Declividade} = 0,096 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 17,65 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,75$$

Tabela 28.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados Iniciais:

$$C_s = 0,5 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
	6,53	17,00	4,01
4,00	6,40	17,50	3,96
5,00	6,34	18,00	3,88
5,50	6,32	18,50	3,78
6,00	6,36	19,00	3,68
6,50	6,36	19,50	3,59
7,00	6,32	20,00	3,52
7,50	6,27	21,00	3,39
8,00	6,23	22,00	3,29
8,50	6,18	23,00	3,21
9,00	6,11	24,00	3,13
9,50	6,05	25,00	3,07
10,00	5,96	26,00	3,02
15,00	4,47	27,00	2,96
16,50	4,05	28,00	2,92

Tabela 28.2c

Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
17,50	517,50	3,96	0,0567
18,00	518,00	3,88	0,0683
18,50	518,50	3,78	0,0860
19,00	519,00	3,68	0,1084
19,50	519,50	3,59	0,1335
20,00	520,00	3,52	0,1570
21,00	521,00	3,39	0,2127
23,00	523,00	3,21	0,3225
24,00	524,00	3,13	0,3884
25,00	525,00	3,07	0,4468
26,00	526,00	3,02	0,5023

$$\text{Declividade} = 0,057$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,541$$

$$V_{I_1} = 19,96 \text{ ml}$$

Tabela 28.3C

Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
6,50	13,46	6,36	0,5876
7,00	12,96	6,32	0,6203
7,50	12,46	6,27	0,6691
8,00	11,96	6,23	0,7043
8,50	11,46	6,18	0,7572
9,00	10,96	6,11	0,8508
9,50	10,46	6,05	0,9322
10,00	9,96	5,96	1,0921

$$\text{Declividade} = 0,091 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 16,82 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,77$$

Tabela 29.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,0 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	6,23	15,50	3,72
0,10	6,35	16,00	3,57
0,30	6,31	16,50	3,48
0,60	6,35	17,00	3,35
1,00	6,31	17,50	3,26
1,50	6,22	18,30	3,18
2,00	6,17	18,60	3,13
2,50	6,14	19,00	3,06
3,00	6,05	19,50	3,03
3,50	5,96	20,00	2,98
10,12	5,05	21,00	2,96
15,00	3,82	22,00	2,93

Tabela 29.2C

Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
15,00	515,00	3,82	0,0779
15,50	515,50	3,72	0,0982
16,00	516,00	3,57	0,1389
16,50	516,50	3,48	0,1710
17,00	517,00	3,35	0,2309
17,50	517,50	3,26	0,2849
18,30	518,30	3,18	0,3424
18,60	518,60	3,13	0,3844
19,00	519,00	3,06	0,4520
19,50	519,50	3,03	0,4848

$$\text{Declividade} = 0,094$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,897$$

$$V_1 = 14,55 \text{ ml}$$

Tabela 29.3C

Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
0,66	13,95	6,35	0,6231
1,00	13,55	6,31	0,6637
1,50	13,05	6,22	0,7863
2,00	12,55	6,17	0,8485
2,50	12,05	6,14	0,8729
3,00	11,55	6,05	1,0294
3,30	11,25	5,98	1,1780
3,50	11,05	5,96	1,2116

$$\text{Declividade} = 0,184 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 20,51 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,69$$

Tabela 30.1C Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,0 \text{ M de CaCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	6,43	10,00	5,19
0,50	6,37	15,00	3,88
1,00	6,32	15,50	3,79
1,30	6,25	16,00	3,70
1,50	6,22	16,50	3,61
2,00	6,16	17,00	3,54
2,50	6,12	17,50	3,46
3,00	6,14	18,00	3,39
3,50	6,23	19,00	3,26
4,00	6,16	20,00	3,16
4,50	6,13	21,00	3,08
5,00	6,07	22,00	3,01
5,50	6,03	23,00	2,94
6,00	5,97	24,00	2,91

Tabela 30.2C Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
15,00	515,00	3,88	0,0679
15,50	515,50	3,79	0,0836
16,00	516,00	3,70	0,1030
16,50	516,50	3,61	0,1268
17,00	517,00	3,54	0,1491
17,50	517,50	3,46	0,1793
18,00	518,00	3,39	0,2112
19,00	519,00	3,26	0,2852
20,00	520,00	3,16	0,3598
21,00	521,00	3,08	0,4333
22,00	522,00	3,01	0,5101

$$\text{Declividade} = 0,068$$

$$f_{H_{op}^+} = 0,648$$

$$V_{1,2} = 14,62 \text{ ml}$$

Tabela 30.30 Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
1,00	13,62	6,32	0,6519
1,30	13,32	6,25	0,7490
1,50	13,12	6,22	0,7906
2,00	12,62	6,16	0,8731
2,50	12,12	6,12	0,9194
3,00	11,62	6,14	0,8418
3,50	11,12	6,23	0,6548
4,00	10,62	6,16	0,7347
4,50	10,12	6,13	0,7502
5,00	9,62	6,07	0,8189
5,50	9,12	6,03	0,8511
6,00	8,62	5,97	0,9236

$$\text{Declividade} = 0,108 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 16,67 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,78$$

Tabela 31.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,05 \text{ M de } \text{MgCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,16	24,50	3,78
6,00	6,75	25,00	3,64
9,00	6,42	25,50	3,52
10,00	6,34	26,00	3,43
11,00	6,32	26,50	3,35
12,00	6,29	27,00	3,29
13,00	6,27	27,50	3,23
14,00	6,24	28,00	3,18
15,00	6,17	28,50	3,13
16,00	6,12	29,00	3,09
17,00	6,08	29,50	3,05
18,00	5,98	30,00	3,02
20,00	5,58	31,00	2,96

Tabela 31.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	$V_{T=}$	pH_{op}	$F_{T=}$
24,50	524,50	3,78	0,0870
25,00	525,00	3,64	0,1203
25,50	525,50	3,52	0,1587
26,00	526,00	3,47	0,1954
26,50	526,50	3,35	0,2352
27,00	527,00	3,29	0,2703
27,50	527,50	3,23	0,3106
28,00	528,00	3,18	0,3488
28,50	528,50	3,13	0,3818
29,00	529,00	3,09	0,4304
29,50	529,50	3,05	0,4719
30,00	530,00	3,02	0,5061

$$\text{Declividade} = 0,078$$

$$f_{H_{op}^+} = 0,743$$

$$V_1 = 23,48 \text{ ml}$$

Tabela 31,3D Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_B	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
10,00	13,48	6,34	0,6162
11,00	12,48	6,32	0,5973
12,00	11,48	6,29	0,5888
13,00	10,48	6,27	0,5628
14,00	9,48	6,24	0,5455
15,00	8,48	6,17	0,5733
16,00	7,48	6,12	0,5674
17,00	6,48	6,08	0,5390
18,00	5,48	5,98	0,5738

$$\text{Declividade} = 0,006 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 0,808 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 7,09$$

Tabela 32.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,05 \text{ M de } \text{MgCl}_2$$

$$C_a = 0,105 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,35 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH _{op}	V_x	pH _{op}
-	7,92	20,00	3,56
4,00	6,81	20,50	3,52
7,50	6,32	21,00	3,44
8,00	6,37	21,50	3,44
9,00	6,32	22,00	3,27
10,00	6,26	22,50	3,21
12,00	6,13	23,00	3,17
13,00	6,11	23,50	3,12
14,00	5,98	24,00	3,06
19,00	3,87	24,50	3,02
19,50	3,71	25,00	2,99

Tabela 32.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_j
19,00	519,00	3,87	0,0700
19,50	519,50	3,71	0,1013
20,00	520,00	3,56	0,1422
20,50	520,50	3,52	0,1572
21,00	521,00	3,44	0,1892
21,50	521,50	3,34	0,2384
22,00	522,00	3,27	0,2803
22,50	522,50	3,21	0,3221
23,00	523,00	3,17	0,3536
23,50	523,50	3,12	0,3971
24,00	524,00	3,06	0,4564
24,50	524,50	3,02	0,5009

$$\text{Declividade} = 0,075$$

$$f_{H_{op}}^+ = 0,714$$

$$V_j = 18,35 \text{ ml}$$

Tabela 32.3D Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
9,00	9,35	6,32	0,4475
10,00	8,35	6,26	0,4589
11,00	7,35	6,19	0,4746
12,00	6,35	6,13	0,4703
13,00	5,35	6,11	0,4153
14,00	4,35	5,98	0,4555

$$\text{Declividade} = 0,006 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 0,840 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 7,08$$

Tabela 33.10 Variação do pH com a diluição do ácido

Dados iniciais:

- $C_s = 0,1 \text{ M de MgCl}_2$
- $C_a = 0,099 \text{ M de HCl}$
- $C_{s_c} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$
- $V_0 = 500 \text{ ml}$
- $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$

V_x	pH _{op}	V_x	pH _{op}
-	7,92	20,50	3,73
2,00	7,33	21,00	3,59
4,50	6,74	21,50	3,49
6,00	6,52	22,00	3,42
14,00	6,34	22,50	3,32
14,50	6,23	23,00	3,25
15,00	6,12	24,00	3,18
15,50	6,01	25,00	3,07
16,00	6,06	26,00	3,00
20,00	3,88	27,00	2,96

Tabela 33.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,00	520,00	3,88	0,0685
20,50	520,50	3,73	0,0969
21,00	521,00	3,59	0,1339
21,50	521,50	3,49	0,1688
22,00	522,00	3,42	0,1985
22,50	522,50	3,32	0,2501
23,00	523,00	3,25	0,2941
24,00	524,00	3,18	0,3462
25,00	525,00	3,07	0,4468
26,00	526,00	3,00	0,5260

$$\text{Declividade} = 0,078$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,789$$

$$V_1 = 19,29 \text{ ml}$$

Tabela 33.3D Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
14,00	5,29	6,34	0,2418
14,50	4,79	6,23	0,2821
15,00	4,29	6,12	0,3254
15,50	3,79	6,01	0,3704

$$\text{Declividade} = 0,085 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 10,77 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,97$$

Tabela 34.10. Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,3 \text{ M de MgCl}_2$$

$$C_a = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_0 = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	8,15	13,50	6,06
5,00	6,67	14,00	5,98
7,80	6,32	20,00	4,19
8,00	6,30	20,50	3,87
8,50	6,49	21,00	3,71
10,00	6,32	21,50	3,57
10,50	6,30	22,00	3,47
11,00	6,25	22,50	3,38
11,50	6,21	23,00	3,31
12,00	6,17	24,00	3,20
12,50	6,11	25,00	3,10
13,00	6,07	26,00	3,02

Tabela 34.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
20,50	520,50	3,87	0,0702
21,00	521,00	3,71	0,1016
21,50	521,50	3,57	0,1404
22,00	522,00	3,47	0,1769
22,50	522,50	3,38	0,2178
23,00	523,00	3,31	0,2562
24,00	524,00	3,20	0,3306
25,00	525,00	3,10	0,4170
26,00	526,00	3,02	0,5023

$$\text{Declividade} = 0,080$$

$$f_{H_{op}}^+ = 0,777$$

$$V_1 = 19,75 \text{ ml}$$

Tabela 34.30 Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_1	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
10,00	9,75	6,32	0,4667
10,50	9,25	6,30	0,4636
11,00	8,75	6,25	0,4920
11,50	8,25	6,21	0,5087
12,00	7,75	6,17	0,5239
12,50	7,25	6,11	0,5628
13,00	6,75	6,07	0,5745
13,50	6,25	6,06	0,5443
14,00	5,75	5,98	0,6021

$$\text{Declividade} = 0,039 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 5,02 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 6,30$$

Tabela 35.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,2 \text{ M de HgCl}_2$$

$$C_a = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{bc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
	7,77	19,30	3,98
5,00	6,59	19,50	3,89
7,00	6,33	20,00	3,71
7,50	6,31	21,00	3,47
8,00	6,26	21,50	3,38
8,50	6,21	22,00	3,31
9,00	6,16	22,50	3,24
9,50	6,11	23,00	3,19
10,00	6,07	23,50	3,14
10,50	6,03	24,00	3,10
11,00	5,92	25,00	3,02
16,00	5,31	26,00	2,96

Tabela 35.20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
19,30	519,30	3,98	0,0544
19,50	519,50	3,89	0,0669
20,00	520,00	3,71	0,1014
20,50	520,50	3,58	0,1369
21,00	521,00	3,47	0,1765
21,50	521,50	3,38	0,2174
22,00	522,00	3,31	0,2557
22,50	522,50	3,24	0,3007
23,00	523,00	3,19	0,3377
23,50	523,50	3,14	0,3792
24,00	524,00	3,10	0,4162
25,00	525,00	3,02	0,5014

$$\text{Declividade} = 0,081$$

$$f_{H^+_{op}} = 0,786$$

$$V_j = 18,81 \text{ ml}$$

Tabela 35.3D Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
7,00	11,81	6,38	0,5524
7,50	11,31	6,31	0,5539
8,00	10,81	6,26	0,5901
8,50	10,31	6,21	0,6357
9,00	9,81	6,16	0,6787
9,50	9,31	6,11	0,7227
10,00	8,81	6,07	0,7499
10,50	8,31	6,03	0,7755
11,00	7,81	5,98	0,8178

$$\text{Decividade} = 0,078 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 9,92 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 6,00$$

Tabela 36.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,2 \text{ M de } \text{NaCl}_2$$

$$C_a = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
	7,81	19,50	3,92
5,00	6,62	20,00	3,73
7,00	6,35	20,50	3,60
7,50	6,30	21,00	3,49
8,00	6,24	21,50	3,40
8,50	6,19	22,00	3,32
9,00	6,14	22,50	3,26
9,50	6,09	23,00	3,20
10,00	6,04	24,00	3,11
10,50	5,98	25,00	3,03
11,00	5,93	26,00	2,96
16,00	5,28	27,00	2,93

Tabela 36,20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
19,50	519,50	3,92	0,0625
20,00	520,00	3,73	0,0968
20,50	520,50	3,60	0,1307
21,00	521,00	3,49	0,1686
21,50	521,50	3,40	0,2076
22,00	522,00	3,32	0,2498
22,50	522,50	3,26	0,2871
23,00	523,00	3,20	0,3299
24,00	524,00	3,11	0,4068
25,00	525,00	3,03	0,4899

$$\text{Declividade} = 0,080$$

$$f_{H_{op}^+} = 0,776$$

$$V_1 = 18,87 \text{ ml}$$

Tabela 36.3D Determinação da segunda função de Gran

V_x	$-V_b$	pH_{op}	$F_2 \times 10^5$
7,00	11,87	6,35	0,5302
7,50	11,37	6,30	0,5698
8,00	10,87	6,24	0,6238
8,50	10,37	6,19	0,6695
9,00	9,87	6,14	0,7150
9,50	9,37	6,09	0,7616
10,00	8,87	6,04	0,8090
10,50	8,37	5,98	0,8764

$$\text{Declividade} = 0,093 \times 10^{-5}$$

$$K''_{1a} = 11,98 \times 10^{-7}$$

$$pK''_{1a} = 5,92$$

Tabela 37.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 0,5 \text{ M de MgCl}_2$$

$$C_a = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH _{op}	V_x	pH _{op}
-	7,33	15,00	5,18
4,00	6,49	18,70	3,95
5,00	6,34	19,00	3,80
5,40	6,29	19,50	3,61
5,80	6,24	20,00	3,46
6,20	6,19	20,50	3,34
6,60	6,14	21,00	3,25
7,00	6,09	21,50	3,17
7,50	6,04	22,00	3,11
8,00	5,99	22,50	3,05
8,30	5,95	23,00	3,00
10,00	5,77	24,00	2,96

Tabela 37,20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
18,70	518,70	3,95	0,0582
19,00	519,00	3,80	0,0823
19,50	519,50	3,61	0,1275
20,00	520,00	3,46	0,1803
20,50	520,50	3,34	0,2379
21,00	521,00	3,25	0,2930
21,50	521,50	3,17	0,3526
22,00	522,00	3,11	0,4052
22,50	522,50	3,05	0,4649
23,00	523,00	3,00	0,5230

$$\text{Declividade} = 0,112$$

$$f_{H^+_{op}} = 1,091$$

$$V_1 = 18,37 \text{ ml}$$

Tabela 37.3D Determinação da segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
5,00	13,37	6,34	0,6111
5,40	12,97	6,29	0,6652
5,80	12,57	6,24	0,7233
6,20	12,17	6,19	0,7858
6,60	11,77	6,14	0,8527
7,00	11,37	6,09	0,9242
7,50	10,87	6,04	0,9914
8,00	10,37	5,99	1,0612
8,30	10,07	5,95	1,1299

$$\text{Declividade} = 0,150 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 13,75 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,86$$

Tabela 38.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados Iniciais:

$$C_1 = 0,5 \text{ N de } \text{MgCl}_2$$

$$C_2 = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_0 = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	7,30	10,00	5,77
4,10	6,47	15,00	5,16
5,00	6,35	18,70	3,93
5,30	6,30	19,00	3,79
5,60	6,27	19,50	3,60
5,90	6,23	20,00	3,46
6,20	6,19	20,50	3,34
6,50	6,16	21,00	3,25
6,80	6,12	21,50	3,18
7,10	6,09	22,00	3,11
7,50	6,04	22,50	3,06
8,00	5,99	23,00	3,00
8,50	5,93	24,00	2,94

Tabela 38,2D

Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
18,70	518,70	3,93	0,0609
19,00	519,00	3,79	0,0842
19,50	519,50	3,60	0,1305
20,00	520,00	3,46	0,1803
20,50	520,50	3,34	0,2379
21,00	521,00	3,25	0,2930
21,50	521,50	3,18	0,3446
22,00	522,00	3,11	0,4052
22,50	522,50	3,06	0,4551
23,00	523,00	3,00	0,5030

$$\text{Declividade} = 0,114$$

$$f_{H_{op}^+} = 1,102$$

$$V_1 = 18,47 \text{ ml}$$

Tabela 38.30 Determinação da segunda função de Gran

V_x	$-V_b$	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
5,00	13,47	6,35	0,6017
5,30	13,17	6,30	0,6601
5,60	12,87	6,27	0,6912
5,90	12,57	6,23	0,7401
6,20	12,27	6,19	0,7922
6,50	11,97	6,16	0,8281
6,80	11,67	6,12	0,8853
7,10	11,37	6,09	0,9242
7,50	10,97	6,04	1,0005
8,00	10,47	5,99	1,0714

$$\text{Declividade} = 0,157 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}^H = 14,25 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}^H = 5,85$$

Tabela 39.10 Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$C_s = 1,0 \text{ M de } \text{MgCl}_2$$

$$C_a = 0,103 \text{ M de HCl}$$

$$C_{sc} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3$$

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

V_x	pH _{op.}	V_x	pH _{op.}
	6,68	10,00	5,55
3,50	6,30	15,00	4,96
3,80	6,25	18,50	3,82
4,10	6,22	18,70	3,71
4,40	6,17	19,10	3,52
4,70	6,13	19,50	3,37
5,00	6,10	20,00	3,22
5,30	6,06	20,50	3,12
5,60	6,02	21,00	3,03
5,90	5,99	21,50	2,96
6,20	5,95	22,00	2,91

Tabela 35.2B Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
18,50	518,50	3,82	0,0785
18,70	518,70	3,71	0,1011
19,10	519,10	3,52	0,1568
19,50	519,50	3,37	0,2216
20,00	520,00	3,22	0,3133
20,50	520,50	3,12	0,3948
21,00	521,00	3,03	0,4862

$$\text{Declividade} = 0,163$$

$$F_{\text{H}^+ \text{op}} = 1,578$$

$$V_1 = 18,07 \text{ ml}$$

Tabela 39,30

Determinação da segunda função de Gran

V_a	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
3,50	14,57	6,30	0,7302
3,80	14,27	6,25	0,8025
4,10	13,97	6,22	0,8418
4,40	13,67	6,17	0,9242
4,70	13,37	6,13	0,9911
5,00	13,07	6,10	1,0382
5,30	12,77	6,06	1,1122
5,60	12,47	6,02	1,1909
5,90	12,17	5,99	1,2453
6,20	11,87	5,95	1,3318

$$\text{Declividade} = 0,232 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 14,70 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,83$$

Tabela 40.1D Variação do pH com a adição do ácido

Dados iniciais:

$$\begin{aligned}
 C_s &= 1,6 \text{ M de MgCl}_2 \\
 C_a &= 0,103 \text{ M de HCl} \\
 C_{sc} &= 2,35 \times 10^{-3} \text{ M de NaHCO}_3 \\
 V_o &= 500 \text{ ml} \\
 T &= 25,0 \text{ }^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
-	6,82	15,00	4,96
3,10	6,33	18,30	3,96
3,40	6,29	18,50	3,85
3,70	6,24	18,80	3,70
4,00	6,21	19,10	3,56
4,30	6,17	19,40	3,45
4,60	6,13	19,70	3,35
5,00	6,09	20,00	3,25
5,40	6,04	20,40	3,17
5,70	6,00	20,80	3,09
6,00	5,97	21,20	3,02
6,10	6,95	21,50	2,98
10,00	5,55	21,80	2,95

Tabela 40,20 Determinação da primeira função de Gran

V_x	V_T	pH_{op}	F_1
18,30	518,30	3,96	0,0568
18,50	518,50	3,85	0,0732
18,80	518,80	3,70	0,1035
19,10	519,10	3,56	0,1430
19,40	519,40	3,45	0,1843
19,70	519,70	3,35	0,2321
20,00	520,00	3,25	0,2924
20,40	520,40	3,17	0,3518
20,80	520,80	3,09	0,4233
21,30	521,30	3,02	0,4977

$$\text{Declividade} = 0,165$$

$$f_{H^+_{op}} = 1,602$$

$$V_1 = 18,24 \text{ ml}$$

Tabella 40.30 Determinação de segunda função de Gran

V_x	V_b	pH_{op}	$F_2 \times 10^{-5}$
3,10	15,14	6,33	0,7082
3,40	14,84	6,29	0,7611
3,70	14,54	6,24	0,8367
4,00	14,24	6,21	0,8780
4,30	13,94	6,17	0,9425
4,60	13,64	6,13	1,0111
5,00	13,24	6,09	1,0762
5,40	12,84	6,04	1,1710
5,70	12,54	6,00	1,2540
6,00	12,24	5,97	1,3115
6,20	12,04	5,95	1,3509

$$\text{Declividade} = 0,212 \times 10^{-5}$$

$$K_{1a}'' = 13,23 \times 10^{-7}$$

$$pK_{1a}'' = 5,88$$