

*Universidade da Beira Interior*

*Departamento de Química*



## **Segunda Constante de Ionização do Ácido fosfórico**

Dissertação apresentada à Universidade da Beira Interior para  
obtenção do grau de Mestre em Química

Carla Maria Simões de Jesus Pessoa

Covilhã  
Julho de 2009

À minha família, que me ensinou o  
valor da responsabilidade e da vida.

## **Agradecimentos**

Durante a elaboração deste trabalho existiram diversos momentos uns bons, outros menos bons, e existiram também pessoas que me ajudaram a ultrapassar todos esses momentos, a todos eles não posso deixar de agradecer.

À professora Doutora Maria Isabel Ferra, a minha orientadora, os meus agradecimentos pelo empenho e disponibilidade que sempre manifestou assim como por todos os ensinamentos que me transmitiu.

À professora Doutora Albertina Amaro, a minha orientadora da parte experimental, os meus agradecimentos pelo empenho, disponibilidade e amizade que sempre manifestou.

À minha irmã, Rita Pessoa, pelo apoio demonstrado, amizade e presença em todos os momentos da realização deste trabalho.

A todos um muito obrigada.

## Resumo

Neste trabalho estudou-se a variação da segunda constante de ionização do ácido fosfórico com a força iónica num meio de cloreto de potássio.

Numa primeira fase (fase experimental) efectuaram-se titulações de dihidrogenofosfato de potássio com hidróxido de potássio e hidrogenofosfato de potássio com ácido clorídrico com diferentes forças iónicas entre 0,1 e 3,0 M, à temperatura de 25 °C.

Numa segunda fase efectuou-se o tratamento de dados com o programa SUPERQUAD. Este tratamento baseou-se em introdução de dados, construção do modelo para as espécies envolvidas em solução, tendo em conta as condições em que as titulações anteriores foram feitas. O resultado do programa SUPERQUAD é o cálculo da segunda constante de ionização ( $pK_2$ ), bem como os erros associados.

Numa terceira fase realizou-se o tratamento de resultados com os quais podemos concluir que a segunda constante de ionização do ácido fosfórico em meio de cloreto de potássio à temperatura de 25 °C, diminui com o aumento da força iónica. Para uma força iónica de zero, temos o  $pK_2$  termodinâmico: 7,198. Neste trabalho, para uma força iónica de 3,0 o  $pK_2$  estequiométrico experimental obtido 6,087. Estudou-se também a variação do  $pK$  estequiométrico calculado, aplicando o modelo de Debye – Hückel e o  $pK$  estequiométrico experimental, resultado das titulações do dihidrogenofosfato de potássio com hidróxido de potássio e hidrogenofosfato de potássio com ácido clorídrico em meio de cloreto de potássio, com a força iónica e concluiu-se que as curvas são coincidentes até força iónica de 0,5 M e observa-se um afastamento a partir deste valor.

## Abstract

In this work the variation of the second ionization constant of phosphoric acid with ionic strength was studied in potassium chloride medium.

In a first phase (experimental phase) titrations of potassium dihydrogen phosphate with potassium hydroxide and potassium hydrogen phosphate with hydrochloric acid were performed different ionic strengths, between 0.1 and 3.0 M, at 25 °C.

In the second phase, the data were processed with the program SUPERQUAD. This treatment was based on data input, building the model for the species present in the solution, taking into account the conditions in which the titrations were made earlier. The *output* of the program SUPERQUAD enables the calculation of the second stoichiometric ionization constant ( $pK_2$ ) and the associated errors.

In a third phase, from the results of the treatment we can conclude that the second ionization constant of phosphoric acid in the medium of potassium chloride, at a temperature of 25 °C, decreases with increasing ionic strength. For an ionic strength of zero, we have the thermodynamic  $pK_2$ : 7,198. In this work, at the ionic strength of 3.0 experimental  $pK_2$  of 6,087 was obtained. It also studied the variation of the stoichiometric  $pK$  calculated by applying the model of Debye - Hückel and experimental stoichiometric  $pK$ , results of titrations of potassium dihydrogen phosphate with potassium hydroxide and potassium hydrogen in hydrochloric acid in the medium of potassium chloride, with ionic strength and found that the curves are coincident up to ionic strength of 0.5 M and there is a departure from this value.

## Lista de símbolos

- A – Parâmetro de Debye – Hückel  
 $a_A$  – Concentração efectiva da espécie A  
 $a_H$  – Actividade relativa  
 $a_H$  – Concentração do ácido  
B – Parâmetro de Debye – Hückel  
 $b_H$  – Concentração da base na bureta  
 $C^0$  – Concentração padrão de referência  
 $C_H$  – Concentração do ião hidrogénio em mol dm<sup>-3</sup>  
 $C_i$  – Concentração do ião i  
D – Constante dieléctrica do meio  
Dp – desvio padrão  
E – Potencial  
 $E^0$  – Potencial padrão do eléctrodo  
 $E_d$  – Potencial de difusão calculado a partir da equação de Henderson  
 $E_{IA}$  – Potencial para 1 atm, a pressão parcial de gás hidrogénio  
 $E_{ref}$  – Potencial da célula de referência  
 $E_S$  – Força electromotriz da célula de pH num fluido padrão  
EuroMet – European Collaboration in Metrology  
 $E_X$  – Força electromotriz da célula de pH num fluido desconhecido  
F – Constante de Faraday em mol<sup>-1</sup>  
I – Força iónica, unidade de concentração  
*IUPAC* – International Union of Pure and Applied Chemistry  
 $K_1$  – Constante de equilíbrio  
 $K_1^0$  – Constante termodinâmica  
 $K_W$  – Constante de Ionização da água  
 $m^0$  – Molalidade padrão  
*NBS* – National Bureau of Standards  
*Nist* – National Institute of Standard and Technology  
pH(S) - pH Padrão  
PS – Padrão primário  
Pt – Eléctrodo padrão de platina  
R – Constante dos gases ideais em Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

S – declive

SHE – Eléctrodo padrão de hidrogénio

SS – Padrão secundário

T – Temperatura em Kelvin

v – Volume de base adicionado da bureta

$v_0$  – Volume adicionado à titulação

$v_1$  – Volume de solução electrolítica

$\gamma_{H^+}$  - Coeficiente de actividade do ião  $H^+$

$Z_A$  – Carga da espécie A

$Z_i$  – Carga da espécie i

### **Símbolos Gregos**

$\gamma$  - Factor de correcção para a concentração de base

$\sigma$  -Erro padrão da amostra

$\beta_{11}$  – Constante de formação

$\sigma^2$  – Variância

$\gamma_{Cl}^0$  – Coeficiente de actividade do ião cloreto

$\sigma_E^2$  – Variância estimada do sistema (eléctrodo indicador e de referência)

$\gamma_H$  – Coeficiente de actividade molar do ião hidrogénio

$\sigma_V^2$  – Variância da medição dos volumes

$\mu_A^\nabla$  – Potencial químico padrão, expresso em fracção molar

$\mu_A^0$  – Potencial químico padrão, unidade de concentração

$\chi^2$  – Erro baseado nos resíduos ponderados

## Índice

Capítulo 1 – Introdução	3
Capítulo 2 – Determinação de pH	7
2.1 – Definição	7
2.2 – Escalas de pH	8
2.2.1 – Sorensen	8
2.2.2 – Bjerrum e Unmarck	9
2.2.3 – Hitchcock e Taylor	9
2.2.4 – Célula de Harned	10
2.3 – Coeficientes de Actividade	11
2.3.1 – Actividade	11
2.3.2 – Força Iónica	15
2.3.3 – Teoria de Debye – Huckel	16
2.4 – Eléctrodos	18
2.4.1 – Eléctrodo de Hidrogénio	18
2.4.2 – Eléctrodo de Prata – Cloreto de Prata	19
2.4.3 – Eléctrodo de Vidro	20
2.5 – Padrões Primários	24
2.5.1 – Definição	24
2.5.2 – Convenção de Bates – Guggenheim	27
2.5.3 – Método para atribuição dos valores de pH aos padrões	28
2.6 – Padrões Secundários	31
2.7 – Padrões Fosfato	35
Capítulo 3 – Método Experimental	37
3.1 – Programa SUPERQUAD	37
3.2 – Programa Glee para a calibração de eléctrodos de vidro	42
3.3 – Descrição Experimental	47
3.3.1 – Preparação de Soluções	47
3.3.2 - Titulações	48
3.3.3 – Cálculos	50
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	55
4.1 – Resultados	55
4.2 - Discussão	65
Capítulo 5 – Conclusão	68
Bibliografia	70
Anexos	72



## Capítulo 1 – Introdução

O pH é um parâmetro químico, mais frequentemente medido. A correcta medição de pH é necessária em variadas áreas, entre elas: saúde pública, protecção ambiental e biotecnologia, são as mais importantes. Assim, é uma enorme exigência o tratamento de resultados de medições de pH, para garantir controlo de qualidade e concordância entre as técnicas requeridas.

Com finalidades de uniformidade a determinação do pH <sup>(1)</sup>, a instituição americana, *National Bureau of Standard* (NBS), actualmente designada por *National Institute of Standard and technology* (NIST), achou necessário criar uma escala de pH, baseada em medidas da força electromotriz numa célula sem junção líquida, sugerida por Hamer e Acree <sup>(2)</sup> depois de ter sido utilizada para a obtenção de propriedades termodinâmicas de electrólitos, em soluções aquosas por Harned e Etlers <sup>(3,4)</sup> e Harned e Embree <sup>(5)</sup>, com resultados muito reprodutíveis.

Actualmente as recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) <sup>(6)</sup>, relativas à atribuição de valores de pH a soluções padrão são baseadas na convenção de Bates e Guggenheim de 1960 <sup>(7)</sup> para o calculo do coeficiente de actividade do íão cloreto, que usa a equação de Debye – Hückel:

$$\log(\gamma_{Cl}) = \frac{-A\sqrt{I}}{(1 + Ba\sqrt{I})} \quad (1.1)$$

onde I é a força iónica, A e B são os parâmetros de Debye – Hückel, admite-se que Ba tem um valor fixo, para qualquer temperatura:  $Ba = 1,5$  <sup>(7)</sup> sendo esta convenção aplicável apenas para soluções com força iónica não superior a  $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ . Conforme a indicação dos próprios autores, a força iónica das soluções padrão disponíveis não ultrapassa este valor. Dois dos padrões primários recomendados para determinação do pH são formados por hidrogenofosfato de sódio e hidrogenofosfato de potássio <sup>(6)</sup>.

O ácido fosfórico, também designado de ácido ortofosfórico, é um sólido branco, ácido fraco tribásico, de fórmula molecular  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

É muito solúvel em água, solúvel em etanol, muito deliquescente, isto é, absorve a humidade do ar e nela se dissolve, e geralmente é fornecido como uma solução aquosa concentrada. Este ácido é o derivado de fósforo mais importante comercialmente. 90% da rocha fosfato que é extraída, é canalizada para o fabrico do ácido fosfórico<sup>(8)</sup>.

Este ácido é produzido por dois métodos distintos: o processo húmido, no qual se obtém ácido fosfórico com algumas impurezas originalmente presentes na rocha e é aplicado principalmente na indústria dos fertilizantes, e o processo térmico, que origina um produto muito mais puro e mais apropriado para géneros alimentícios e para a indústria dos detergentes.

No processo húmido a rocha fosfato é tratada com ácido sulfúrico e o sulfato de cálcio é removido com gesso. No processo térmico, pulveriza-se e queima-se fósforo fundido numa mistura de ar e vapor. O ácido fosfórico origina três séries de sais contendo os iões fosfato (V) cujos aniões são:  $[(HO)_2 PO_2]^-$ ,  $[(HO)PO_3]^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ . Estes sais apresentam um carácter respectivamente ácido, neutro e alcalino e são muitas vezes utilizados para se obter soluções tampão<sup>(8,9)</sup>.

No capítulo 2 do presente trabalho, procurou-se fazer uma descrição teórica dos conceitos e da determinação do pH, bem como os eléctrodos usados para este efeito. A influência da concentração do ião hidrogénio em determinadas reacções foi descrita pela primeira vez por Sorensen em 1909<sup>(10)</sup>, tendo proposto a designação de pH para indicar a concentração deste ião em solução.

Apesar da definição original ter sido dada em termos de concentração, foi o mesmo investigador que propôs a definição de pH como sendo o inverso do logaritmo decimal da actividade do ião hidrogénio.

Neste mesmo capítulo faz-se uma descrição da teoria de Debye – Hückel assim como uma descrição dos aspectos teóricos para o estudo das soluções electrolíticas.

Também no capítulo 2, descreve-se dois padrões primários usados para a determinação do pH, de acordo com as actuais recomendações da IUPAC<sup>(6)</sup>, os quais consistem em soluções aquosas de hidrogenofosfato de sódio e de dihidrogenofosfato de potássio, com diferentes molalidades.

No capítulo 3, apresenta-se a descrição do programa utilizado para o cálculo das constantes de ionização, sendo o primeiro programa SUPERQUAD, criado pelos investigadores Gans, Sabatini e Vacca e a evolução do programa anterior para o HYPERQUAD. Outro programa usado na realização deste trabalho é o programa Glee utilizado para a calibração do eléctrodo combinado de vidro.

Neste mesmo capítulo apresenta-se a descrição das titulações efectuadas, entre o dihidrogenofosfato de potássio com hidróxido de potássio e hidrogenofosfato de potássio com ácido clorídrico em soluções de cloreto de potássio, para diferentes força iónicas entre 0,1 e 3 M, a 25 °C, sendo referidos em pormenor os métodos experimentais empregues bem como o equipamento utilizado.

No capítulo 4, apresenta-se os resultados do estudo efectuado relativo às titulações de dihidrogenofosfato de potássio com hidróxido de potássio e hidrogenofosfato de potássio com ácido clorídrico, bem como o estudo da variação dos pK estequiométricos calculados, aplicando o modelo de Debye – Hückel e os pKs estequiométricos experimentais resultantes das titulações efectuadas anteriormente com a força iónica e a respectiva discussão de resultados.

E por ultimo no capítulo 5, são apresentadas as conclusões finais.



## Capítulo 2 – Determinação de pH

### 2.1 – Definição

O pH foi originalmente definido por Sorensen em 1909, em termos de concentração do ião hidrogénio, como:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_{\text{H}}}{C^{\circ}}\right) \quad (2.1)$$

onde  $C_{\text{H}}$  é a concentração do ião hidrogénio em mol/dm<sup>3</sup> e  $C^{\circ} = 1 \text{ mol/dm}^3$ , ou seja, é considerada como a concentração padrão de referência. Posteriormente, foi aceite uma definição mais satisfatória de pH, em termos da actividade do ião hidrogénio em solução.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}} = -\log\left(\frac{m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}}{m^{\circ}}\right) \quad (2.2)$$

onde  $a_{\text{H}}$  é a actividade relativa e  $\gamma_{\text{H}}$  é o coeficiente de actividade molar do ião hidrogénio,  $m_{\text{H}}$  é a molalidade de  $\text{H}^+$  e  $m^{\circ}$  é a molalidade padrão. Assim, a quantidade pH é entendida como a medida da actividade dos iões hidrogénio em solução. A expressão (2.2) é uma definição nominal de pH<sup>(11)</sup>, uma vez que não é possível medir directamente a actividade de iões de uma única espécie.

A grande diversidade de medições de pH no comércio moderno e na Indústria reclama uma definição experimental, criada em termos de operação e cálculos. Em trabalhos de MacInnes, “ num todo é possível ter um caso em mil, em que não é necessário considerar o significado de pH em termos de solução teórica, mas somente aceitar os números da prática escala de pH”

Considerações semelhantes a esta, conduziram a uma definição operacional de pH, formulada da seguinte forma:

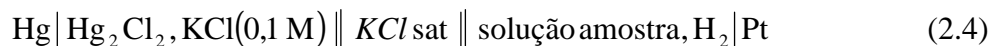
$$\text{pH(X)} = \text{pH(S)} + \frac{(E_{\text{X}} - E_{\text{S}}) \times F}{RT \ln 10} \quad (2.3)$$

Esta definição foi reconhecida pela IUPAC, na equação (2.3)  $\text{pH}(S)$  é o pH padrão, visto que  $E_X$  e  $E_S$  são os valores da força electromotriz da célula de pH com o eléctrodo imerso num fluido desconhecido X e o padrão S, respectivamente.

## 2.2 – Escalas de pH

### 2.2.1 – Escala de pH de Sorensen

Nada se sabia concretamente sobre coeficientes de actividade quando Sorensen introduziu o conceito de pH no ano 1909 referido anteriormente. Sorensen trabalhou com a seguinte célula que era a tipicamente usada na altura.



O sistema Hg /  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  é o eléctrodo de referência mercúrio/calomelanos e existe uma ponte salina entre a solução de KCl e a amostra.

De acordo com a lei de Nernst o pH é dado por:

$$\text{pH} = -\frac{E - E_{\text{ref}}}{E_N} \quad (2.5)$$

O potencial da célula E numa solução que contém 1 mol/L de iões hidrogénio é igual ao potencial de referência,  $E_{\text{ref}}$   $E = E_{\text{ref}}$ .

Sorensen calculou o potencial do eléctrodo de referência a partir de determinações de ácido clorídrico,  $C = 0,1 \text{ mol/L}$ , o qual a 18 °C, temperatura normalmente usada na altura, foi:

$$E^\circ_{\text{cal};0,1\text{M}} = 337,7 \text{ mV}^{(12)}$$

### 2.2.2 – A escala de pH de Bjerrum e Unmarck

Bjerrum e Unmarck usaram o mesmo tipo de célula (2.4) que Sorensen, mas determinaram previamente o valor exacto do potencial padrão do eléctrodo de referência.

O potencial da célula foi então calculado a partir da seguinte formula

$$E = -E_{\text{ref}} + E_d + E_N \log (C_H + y_{H^+}) \quad (2.6)$$

sendo  $E_d$  o potencial de difusão calculado a partir da equação de Henderson. Com diluição suficiente, eles determinaram o coeficiente de actividade  $y_{H^+}$  que foi considerado igual ao coeficiente de actividade médio do HCl.

Os autores Bjerrum e Unmarck usaram o potencial de eléctrodo de referência para determinarem os valores de pH, para uma série de soluções tampão.

### 2.2.3 – A escala de pH de Hitchcock e Taylor

Hitchcock e Taylor usaram também medições da célula com junção líquida semelhante à célula de Sorensen, mas o eléctrodo de referência de mercúrio/calomelanos continha uma solução saturada de cloreto de potássio.



De modo a eliminar o potencial padrão do eléctrodo de referência e o potencial de difusão, eles calcularam alguns valores de pH a partir dos valores de pKa dos ácidos em solução tampão.

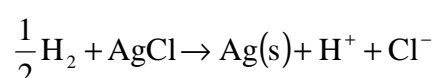
Os valores de pKa para o ácido acético foram determinados a partir de medições feitas por Harned e Ehlers, usando células sem junção líquida <sup>(12)</sup>.

### 2.2.4 – Célula de Harned

A célula de Harned é uma célula sem transferência, constituída do seguinte modo:



A célula contém a solução tampão, s, e iões cloreto de sódio ou potássio e o eléctrodo de referência prata/cloreto de prata. A reacção da célula é:



A diferença de potencial  $E_1$  da célula [1 atm (101,325 kPa), pressão parcial do gás hidrogénio] é

$$E_1 = E^\circ - \left[ \frac{RT}{F} \ln 10 \right] \log \left[ \left( \frac{m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}}{m^\circ} \right) \left( \frac{m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}}}{m^\circ} \right) \right] \quad (2.9)$$

Podemos rearranjar a equação em termos de actividade

$$a_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}}{m^\circ}$$

Então

$$p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}) = -\log(a_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}) = \frac{(E_1 - E^\circ)}{\left[ \left( \frac{RT}{F} \right) \times \ln 10 \right]} + \log \left( \frac{m_{\text{Cl}}}{m^\circ} \right) \quad (2.10)$$

onde  $E^\circ$  é a diferença de potencial padrão da célula e  $\gamma_{\text{Cl}}$  o coeficiente de actividade do ião cloreto.

O potencial padrão do eléctrodo prata/cloreto de prata,  $E^\circ$ , é determinado a partir da célula Harned, a qual contém somente HCl com molalidade fixa ( $m = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ ).

A aplicação da equação Nernst para a célula com HCl



dá-nos então o potencial

$$E_{\text{Ia}} = E^\circ - \left[ \left( \frac{2RT}{F} \right) \ln 10 \right] \log \left[ \left( \frac{m_{\text{HCl}}}{m^\circ} \right) (\gamma_{\pm \text{HCl}}) \right] \quad (2.12)$$

onde  $E_{\text{Ia}}$  é o potencial para 1 atm, a pressão parcial de gás hidrogénio (101,325 kPa) e  $\gamma_{\pm \text{HCl}}$  é o coeficiente de actividade médio do HCl.

Os valores do coeficiente de actividade ( $\gamma_{\pm \text{HCl}}$ ) para molalidade 0,01 mol kg<sup>-1</sup> as várias temperaturas são dadas por Bates e Robinson<sup>(13)</sup>. A diferença de potencial padrão depende do método de preparação dos eléctrodos, mas em determinações individuais do coeficiente de actividade do HCl 0,01 mol kg<sup>-1</sup>, os valores de  $E^\circ$  são muito uniformes.

A determinação prática da diferença de potencial da célula com HCl 0,01 mol kg<sup>-1</sup> é recomendado para uma temperatura de 298,15 K com coeficiente de actividade iónica de 0,904.

Dickson concluiu que não seria sempre necessário repetir as medidas de  $E^\circ$  a outras temperaturas<sup>(11)</sup>.

## 2.3 – Coeficientes de Actividade

### 2.3.1 - Actividade

O conceito de actividade é conveniente, embora possa ser difícil de compreender. O coeficiente de actividade é um termo de correcção que incorpora um número de efeitos físicos e químicos e deve ser definido em relação a um estado padrão. Em seguida vamos relacionar os conceitos de actividade e o coeficiente de actividade com as propriedades termodinâmicas das soluções.

O potencial químico dum soluto A ( $\mu_a$ ) numa solução ideal é dado por:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln[A] \quad (2.13)$$

$$\mu_A = \mu_A^\diamond + RT \ln X_A \quad (2.14)$$

em termos de concentração de A, (2.13) ou fracção molar de A ( $X_A$ ) (2.14),  $\mu_A^\circ$  e  $\mu_A^\diamond$  são os potenciais químicos padrão expressos em concentração e fracção molar respectivamente.

Numa solução real ou não – ideal o potencial químico dum soluto A ( $\mu_a$ ) é dado por:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \quad (2.15)$$

onde  $a_A$  é a “concentração efectiva” ou actividade da espécie A em solução e está relacionada com a concentração de A pelo coeficiente de actividade ( $f_A$  ou  $\gamma_A$ ):

$$a_A = f_A [A] \quad (2.16)$$

Note-se que se  $f_A = 1$  tem-se uma solução ideal.

Para compreender o conceito de actividade em solução temos que perceber quais são as diferenças entre soluções ideais e soluções reais.

Ao misturar uma solução contendo  $n_B$  moles de B, a variação de energia livre pode ser descrita por:

$$\text{Inicial: } n_A \mu_A^\diamond + n_B \mu_B^\diamond$$

$$\text{Final: } n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \mu_A^\diamond + n_A RT \ln X_A + n_B \mu_B^\diamond + n_B RT \ln X_B$$

$$\text{Variação de energia livre: } \Delta G_{\text{mistura}} = RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

A variação  $\Delta G_{mistura}$  é negativa e tem unidade de  $\text{J mol}^{-1}$ . Pode-se exprimir também  $\Delta G_{mistura}$  por mole de solução:

$$\Delta G_{mistura} = \frac{RT}{n_A + n_B} \times (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \quad (2.17)$$

Para obter a variação de entropia de mistura vamos derivar a energia livre de mistura em ordem à temperatura.

$$\Delta S_{mistura} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.18)$$

A entalpia da mistura é:

$$\Delta H_{mistura} = \Delta G_{mistura} + T \Delta S_{mistura} = 0 \quad (2.19)$$

ou seja, a entalpia da mistura de soluções ideais é zero. Isto significa que as forças intermoleculares entre as moléculas na mistura são iguais às forças intermoleculares nos líquidos puros, ou seja, as interacções A - A, A - B e B - B são iguais.

Em soluções não – ideais as forças intermoleculares entre as moléculas na mistura são diferentes das forças intermoleculares nos líquidos puros. Consideremos o exemplo das soluções aquosas de NaCl. As espécies em solução são os iões  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ .

As forças de interacção entre estas espécies são muito diferentes umas das outras, pois trata-se de forças de interacção electrostáticas entre iões da mesma carga, iões de cargas diferentes e entre iões e a molécula de água, logo a solução de NaCl em água é não – ideal.

Então a origem da não – idealidade das soluções está ligada à presença de cargas em solução e às interacções electrostáticas que daí resultam. Se considerarmos hipoteticamente o potencial químico numa solução de moléculas J, sem carga ou ideal,  $\mu_{J,\text{real}} = \mu_J^\circ + RT \ln [J]$  e para as mesmas moléculas carregadas, solução não – ideal ou real

$$\mu_{J,\text{real}} = \mu_J^\circ + RT \ln a_J \quad (2.20)$$

Sabendo que a diferença de energia livre pode ser expressa como a diferença dos potenciais químicos tem-se:

$$\Delta G = \mu_{J,\text{ideal}} - \mu_{J,\text{real}} = \mu_J^\circ + RT \ln [J] - (\mu_J^\circ + RT \ln a_J) \quad (2.21)$$

Sabendo que  $a_J = f_J [J]$

$$\Delta G = -RT \ln f_J \quad (2.22)$$

Se  $f_J$  for menor que 1 a espécie J tem menos energia livre quando está carregada, e se  $f_J$  for maior do que 1 então tem mais energia livre quando está carregada.

Numa solução com espécies carregadas existe o mesmo número de cargas, e deve-se esperar uma desestabilização provocada pelas repulsões de iões do mesmo sinal e uma estabilização devida à atracção de iões de carga oposta. Para as soluções diluídas de electrólito normalmente  $f_J$  é menor que 1, ou seja a solução é estabilizada pelo facto das espécies terem carga por comparação com as mesmas espécies sem carga. Esta estabilização devida à carga deve-se ao movimento dos iões em solução, e numa solução diluída a separação média entre iões é grande, e quando um ião se move encontra maioritariamente moléculas de solvente.

Se o movimento dos iões fosse aleatório então não haveria alteração, mas como os iões de carga oposta se atraem e os de carga igual se repelem então o movimento não é aleatório e as hipóteses são que os encontros entre iões de carga oposta sejam mais numerosos e durem mais tempo que os encontros entre iões da mesma carga resultando numa estabilização global.

Então

$$\Delta G = -RT \ln f_J \quad (2.23)$$

### 2.3.2 – Força Iónica

Foi demonstrado por Lewis e Randall que o valor da constante de equilíbrio estequiométrico (usando as concentrações) não se altera desde que as experiências sejam efectuadas no mesmo meio iónico. Mas também foi demonstrado que a concentração de electrólito aumenta a associação iónica e diminui a “concentração activa” ou actividade dos iões livres em solução. Lewis notou que o mesmo grau de comportamento não – ideal era observado desde que se mantivesse a força iónica,  $I$ , constante:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i \quad (2.24)$$

onde  $C_i$  e  $Z_i$  são a concentração e a carga, respectivamente, do ião  $i$  em solução.

Isto acontece porque em solução, as interacções iónicas baseadas em efeitos electrostáticos não são devidas a propriedades específicas dos iões envolvidos, mas dependem do número de iões presentes em solução (através da concentração  $C_i$ ) e das suas cargas (carga formal no ião  $Z_i$ ). Lewis observou que quanto maior a carga do ião menos ideal é o seu comportamento em solução. Como as Forças de Coulomb dependem do produto das cargas iónicas então é de esperar que quanto maior for a carga do ião maior vai ser o efeito do meio iónico sobre o seu comportamento não – ideal.

Embora de forma aproximada, pode-se considerar que os coeficientes de actividade dos iões mantêm-se constantes desde que a força iónica do meio se mantenha constante, independentemente da composição do meio.

Pode-se substituir por exemplo os iões  $K^+$  por  $Na^+$  que não afectam grandemente os coeficientes de actividade dos outros iões.

Isto é verdade desde que os electrólitos do meio (inertes) não intervenham em reacção de complexação com o ião cujo coeficiente de actividade deve permanecer constante.

### 2.3.3 – Teoria de Debye – Hückel

Debye e Hückel calcularam a energia potencial resultante da atracção mútua entre iões em solução.

Este cálculo baseou-se nos seguintes pressupostos:

- As forças interiónicas são puramente electrostáticas, todas as outras interacções são ignoradas;
- A constante dieléctrica do solvente puro é usado nos cálculos, ou seja, todas as alterações estruturais devidas à presença do electrólito dissolvido são ignoradas (o que não é verdade para concentrações elevadas);
- Todos os iões são considerados como cargas pontuais;
- O potencial eléctrico resultante da atracção interiónica é pequeno quando comparado com a energia cinética do movimento térmico dos iões;
- Os electrólitos fortes estão completamente dissociados em toda a gama de concentração (não é verdade para concentrações elevadas).

Baseados nestes condicionalismos Debye e Hückel propuseram a seguinte equação para calcular os coeficientes de actividade, válida até forças iónicas de 0,1 M:

$$\log f_A = -AZ_A^2 \sqrt{I} \quad (2.25)$$

onde  $Z_A$  é a carga da espécie A,  $I$  é a força iónica e  $A$  é o coeficiente de Debye – Hückel

$$A = \frac{1.842 \times 10^6}{DT^{\frac{3}{2}}} \quad (2.26)$$

onde  $D$  é a constante dieléctrica do meio (78,54 para a água a 25 °C) e  $T$  a temperatura em Kelvin. Para a água a 25 °C o valor de  $A$  é 0,5091 A°.

Como as cargas não são pontuais, se houver um número elevado de cargas em solução esse pressuposto não vai ser válido. Isto porque cargas pontuais podem sobrepor-se no espaço, mas os iões não podem devido ao seu volume. Assim Debye e Hückel propuseram uma modificação da equação, válida até uma força iónica de 0,1 M:

$$\log f_A = \frac{-A Z_A^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad (2.27)$$

onde  $a$  é o raio (em Angstrom) e  $B$  é o segundo coeficiente de Debye – Hückel:

$$B = \frac{50,29}{(DT)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.28)$$

cujo valor é  $0,32865 A^\circ$  em água a  $25^\circ C$ . Como os raios iónicos das espécies monovalentes se aproximam de  $3 A^\circ$ ,  $Ba$  é próximo de 1 e então nesses casos a expressão é muitas vezes simplificada para:

$$\log f_A = \frac{-A Z_A^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (2.29)$$

Para soluções concentradas não se podem desprezar todas as interacções em solução, nomeadamente os efeitos da hidratação. Em soluções diluídas as interacções de hidratação são constantes porque a actividade do solvente (água) é constante.

Se a força iónica aumentar mais moléculas de água são necessárias para hidratar os iões podendo dar-se o caso do número de moléculas de água necessárias para hidratar todos os iões em solução é de tal modo elevado que a actividade da água diminui.

Note-se que ambas as expressões de Debye – Hückel dão coeficientes de actividade menores que 1 ou seja implicam que a solução seja estabilizada, mas o problema da solvatação para forças iónicas elevadas implica uma desestabilização, logo foi necessário fazer mais uma correcção à equação de Debye – Hückel:

$$\log f_A = \frac{-AZ_A^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} + CI \quad (2.30)$$

Em que C é um parâmetro empírico determinado experimentalmente, que para a água a 25 °C toma o valor 0,1.

## 2.4 – Eléctrodos

Os eléctrodos de referência, como o seu nome sugere, são usados para dar um valor de potencial em relação ao qual outros potenciais podem ser medidos em termos duma diferença de potencial. Os potenciais só podem ser registados como diferenças relativamente a um valor de referência escolhido. Assim, um bom eléctrodo de referência necessita de ter um potencial que seja estável com o tempo e temperatura e que não seja alterado por pequenas perturbações do sistema, isto é, pela passagem de uma pequena corrente<sup>(14)</sup>.

### 2.4.1 – Eléctrodo Padrão de Hidrogénio

O eléctrodo padrão de hidrogénio (SHE) é raramente usado em trabalho analítico de rotina, mas é muito importante porque é o eléctrodo de referência usado para estabilizar os potenciais padrão das semi-reacções.

O eléctrodo padrão de hidrogénio (SHE) consiste num eléctrodo de platina (Pt) imerso numa solução, com actividade do ião hidrogénio de 1,00, onde o gás hidrogénio é borbulhado a uma pressão de 1 atm, como ilustrado na figura 2.1.

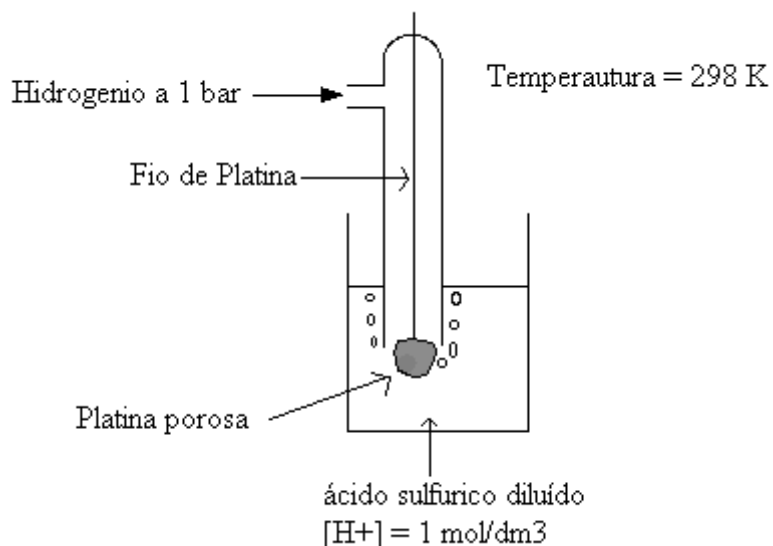
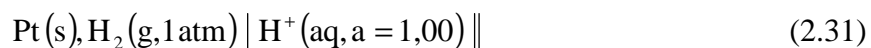


Figura 2.1 – Electrodo de hidrogenio.

A ponte salina convencional une o SHE com o indicador da semi – célula. A notificação estenográfica do electrodo padrão de hidrogenio é a seguinte



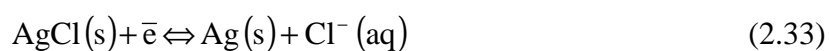
e o potencial padrão para a reacção



é 0,00V para todas as temperaturas<sup>(14,15)</sup>.

### 2.4.2 – Electrodo de Prata – Cloreto de Prata

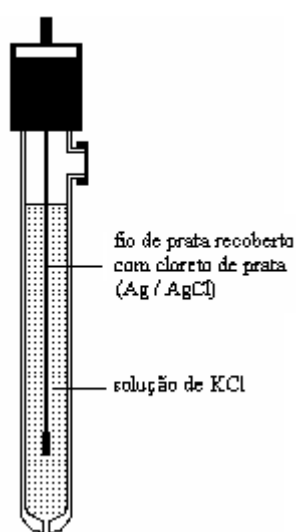
Outro electrodo de referêncica comum é o electrodo de prata / cloreto de prata, que é baseado no par redox entre AgCl e Ag.



O potencial E, do electrodo Ag / AgCl é determinado a partir da concentracção de  $\text{Cl}^-$ ,

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - 0,05916 \log [\text{Cl}^{-}] = 0,2223 - 0,05916 \log [\text{Cl}^{-}] \quad (2.34)$$

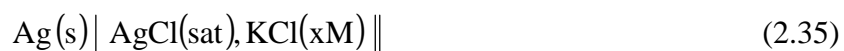
Quando preparado, usando uma solução saturada de KCl, o eléctrodo de prata / cloreto de prata tem um potencial de + 0,197 V a 25 °C. Também é comum usar a solução de 3,5 M de KCl, e então o eléctrodo tem um potencial de + 0,205 V a 25 °C. O eléctrodo Ag / AgCl preparado com KCl saturado é certamente, mais sensível à temperatura que um preparado com uma solução de KCl insaturada.



O eléctrodo de Ag / AgCl típico é o indicado na figura 2.2 que é constituído por um fio de prata, coberto com uma película de AgCl. O fio é imerso numa solução que contém a concentração de KCl desejada e é saturado com AgCl. O êmbolo poroso serve de ligação com a solução electrolítica.

Figura 2.2 – Eléctrodo de Prata/ Cloreto de Prata

A notação estenográfica para a semi – célula é



onde x é a concentração de KCl.

### 2.4.3 – Eléctrodo de Vidro

Eléctrodo de vidro ou membrana de vidro pertencem à categoria de eléctrodos selectivos. Neste tipo de eléctrodos o ião a analisar (i) migra através duma membrana selectiva permeável duma fase de actividade elevada ( $\alpha$ ) para uma fase de menor actividade ( $\beta$ ). A migração do ião cria uma separação de cargas, ou seja, uma diferença de potencial através da membrana que contraria a migração e eventualmente a faz parar.

O valor da diferença de potencial através da membrana indica a actividade relativa dos iões a analisar. Se ambas as fases contiverem o mesmo solvente pode demonstrar-se que a diferença de potencial entre elas segue a seguinte expressão:

$$E_m = \frac{-RT}{Z_i F} \ln \left( \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (2.36)$$

Se a actividade da espécie  $i$  se mantiver constante numa das fases a diferença de potencial, ou potencial de membrana ( $E_m$ ), está relacionada, numa forma Neenstiana, com a actividade do ião na outra fase.

Assim, para a actividade de  $i$  constante na fase  $\alpha$ :

$$\text{Constante} = \frac{-RT}{Z_i F} \ln \left( \frac{1}{a_i^\alpha} \right) \quad (2.37)$$

$$E_m = \text{constante} - \frac{RT}{ZF} \ln(a_i^\beta) \quad (2.38)$$

Esta é a ideia essencial do funcionamento dos eléctrodos selectivos. As medidas efectuadas com estes dispositivos são determinações de potenciais de membrana entre duas fases. O desempenho de cada eléctrodo selectivo é determinado fundamentalmente pela extensão em que a espécie a analisar é a responsável pelo transporte de carga na membrana.

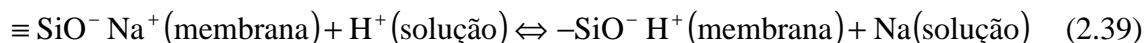
Uma das vantagens deste tipo de eléctrodos é a de não consumirem a espécie a analisar, ou seja, não são destrutivos. Além disso, em termos de resposta, são relativamente rápidos, da ordem de segundos ou minutos, normalmente não introduzem contaminações na amostra e as medidas não são perturbadas pela cor ou turbidez das amostras. Uma das inovações importantes é a possibilidade de fabricar eléctrodos selectivos de dimensões muito reduzidas (micro eléctrodos) que podem ser usados em locais menos acessíveis, como o interior de células vivas.

O eléctrodo de vidro (ou membrana de vidro) tem sido usado desde o início do século XX para medir o pH e actividade dos iões alcalinos, devido ao facto de as interfaces entre o vidro e uma solução de electrólito serem sensíveis a determinados iões.

A base do funcionamento de um eléctrodo de membrana de vidro, como o nome indica, é a troca iónica nas duas superfícies da membrana de vidro. Esta é normalmente composta por grupos  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2$  ligados quimicamente, e na superfície de um eléctrodo novo existem também grupos  $-\text{SiO}^-\text{Na}^+$ .

Sabe-se que para que o eléctrodo fique operativo tem que ser mergulhado em água durante um período relativamente prolongado. Este passo serve para hidratar a camada superficial da membrana de vidro. A espessura das camadas hidratadas é de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  mm e a espessura da membrana de vidro varia de 0,03 a 0,1mm<sup>(14)</sup>.

O processo de hidratação consiste no estabelecimento de um equilíbrio entre os iões sódio da membrana e os protões da solução:



O sódio pode ser trocado com outros catiões mas a troca com o protão é extremamente favorável devido à afinidade dos protões pelo vidro. Assim, na camada hidratada da membrana de vidro depois da hidratação existem maioritariamente grupos  $-\text{SiO}^- \text{H}^+$ . Os grupos  $-\text{SiO}^-$  estão fixos na estrutura, mas os protões são livres de se moverem e poderem trocar com outros iões da solução.

Este processo só ocorre na zona hidratada da membrana que está em contacto com a solução. O interior da membrana de vidro pode-se considerar “seco”.

Podemos observar que a membrana de vidro possui duas zonas hidratadas, uma em contacto com uma solução “interna” e outra em contacto com uma solução “externa” ou amostra e uma zona “seca” entre elas.

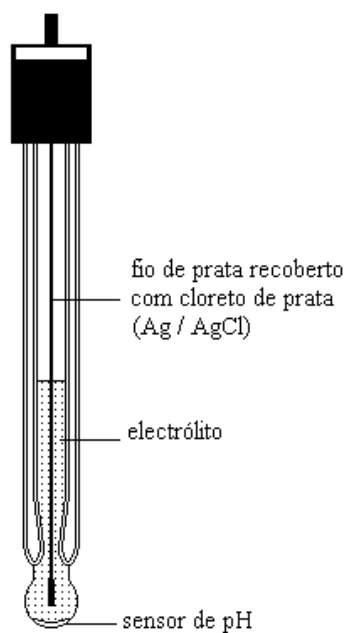
A migração dos protões nas zonas hidratadas provoca uma separação de cargas, que origina uma diferença de potencial que contraria a migração e eventualmente a faz parar.

A diferença de potencial através da membrana tem duas componentes: o potencial de fronteira que se observa nas superfícies da membrana e o potencial de difusão que se observa nas interfaces entre a zona hidratada e a zona “seca” no interior da membrana.

O potencial de fronteira localiza-se na interface entre a camada de vidro hidratado e a solução externa e a sua explicação é muito semelhante à do potencial de junção líquida. Quando se mergulha a membrana na solução temos uma determinada actividade dos protões em solução que é diferente da actividade dos protões na camada hidratada à superfície do eléctrodo. Assim, devido a este gradiente vai haver migração de protões da zona mais concentrada para a menos concentrada numa forma análoga ao que acontece numa junção líquida. O resultado é uma camada microscópica de carga à superfície da membrana que vai impedir que a migração continue, originando uma separação de cargas, ou seja, um potencial que é designado por potencial de fronteira.

Se deixarmos atingir o equilíbrio e registarmos o valor de potencial e em seguida adicionarmos à solução mais ácido vamos provocar a migração de mais protões para a membrana, criando mais cargas positivas na interface e o potencial vai aumentar. Se adicionarmos base à solução vai haver migração de protões da membrana para a solução, vai haver mais carga negativa na interface e o potencial vai diminuir.

O potencial de difusão resulta da tendência dos protões na parte interna da camada hidratada migrarem para a zona “seca” da membrana e dos iões sódio da zona “seca” de migrarem para a camada hidratada. Como estes iões migram a velocidades diferentes, criam uma espécie de junção líquida, mas como isto acontece em ambos os lados da membrana em sentidos diferentes (sinais opostos) os efeitos anulam-se sendo o potencial da membrana determinado quase exclusivamente pelo potencial de fronteira <sup>(14)</sup>.



O eléctrodo vidro típico é o indicado na figura 2.3, é constituído por um fio de prata, coberto com uma película de AgCl. O fio está imerso na solução do electrólito. Contém também um sensor de pH na parte inferior do eléctrodo.

Figura 2.3 – Eléctrodo de Vidro

## 2.5 – Padrões Primários

### 2.5.1 – Definição

Consideram-se padrões primários as substâncias que obedecem aos requisitos seguintes <sup>(11)</sup>:

- Grau de pureza elevado e disponíveis como material certificado de referência
- Estabilidade da solução por um período razoável de tempo
- Potencial residual de junção líquida baixo
- Força iónica inferior a  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  que permite a aplicação da convenção de Bates – Guggenheim
- Certificação de lotes específicos pelo *National Metrological Institute*
- Valores de pH entre 3 e 11

As substâncias que obedecem a estes critérios actualmente são sete, incluindo o padrão de referência, e estão apresentados na tabela 2.1 <sup>(11)</sup>:

Tabela 2.1 – Propriedades de substâncias ou soluções padrão primários <sup>(11)</sup>.

Sal ou Substância sólida	Formula Molecular	Molalidade mol kg <sup>-1</sup>	Massa Molar g mol <sup>-1</sup>	Densidade g dm <sup>-3</sup>	Concentração a 20 °C mol dm <sup>-3</sup>
Hidrogenotartarato de potássio (sat. a 25 °C)	KHCHH <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	0,0341	188,18	1,0036	0,034
Hidrogenoftalato de potássio	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,05	204,44	1,0017	0,04958
Dihidrogenocitrato de potássio	KH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0,05	230,22	1,0029	0,04958
Hidrogenofosfato de sódico + dihidrogenofosfato de potássio	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,025	141,958	1,0038	0,02492
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,025	136,085		
Hidrogenofosfato de sódico + dihidrogenofosfato de potássio	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,03043	141,959	1,0020	0,08665
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,00869	136,085		
Tetraborato decahidratado sódico	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	0,01	381,367	1,0001	0,00998
Hidrogenocarbonato de sódio + carbonato de sódio	NaHCO <sub>3</sub>	0,025	84,01	1,0013	0,02492
	NaCO <sub>3</sub>	0,025	105,99		

Uma vez que existem variações significativas em amostras puras de soluções tampão, com a mesma composição química, é essencial que a solução tampão primária seja certificada com valores medidos com a célula I.

A célula de Harned foi usada por investigadores do *National Metrological Institute* para medições exactas de pH de soluções tampão. A comparação entre as medições de pH de soluções tampão foi feita por EuroMeT (*European Collaboration in Metrology (Measurement Standards)*) <sup>(17)</sup>.

Valores típicos de pH (PS) (Padrão Primário) de sete soluções tampão, estão indicados na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Valores típicos de pH (PS) de padrões primários entre (0 – 50 °C) <sup>(11)</sup>.

Padrões Primários (PS)	Temperaturas / °C										
	0	5	10	15	20	25	30	35	37	40	50
Hidrogenotartarato de potássio Saturado						3,557	3,552	3,548	3,548	3,547	3,540
0,05 mol kg <sup>-1</sup> dihidrogenocitrato de potássio	3,863	3,840	3,820	3,802	3,788	3,776	3,766	3,756	3,756	3,754	3,749
0,05 mol kg <sup>-1</sup> dihidrogenoftalato de potássio	4,000	3,998	3,997	3,998	4,000	4,005	4,011	4,018	4,022	4,027	4,050
0,025 mol kg <sup>-1</sup> hidrogenofosfato de sódio + 0,025 mol kg <sup>-1</sup> dihidrogenofosfato de potássio	6,984	6,951	6,923	6,900	6,881	6,865	6,853	6,844	6,841	6,838	6,833
0,03043 mol kg <sup>-1</sup> hidrogenofosfato de sódio + 0,008695 mol kg <sup>-1</sup> dihidrogenofosfato de potássio	7,534	7,500	7,472	7,448	7,429	7,413	7,400	7,389	7,386	7,380	7,367
0,01 mol kg <sup>-1</sup> tetraborato de disódio	9,464	9,395	9,332	9,276	9,225	9,180	9,139	9,162	9,088	9,068	9,011
0,025 mol kg <sup>-1</sup> hidrogenocarbonat o de sódio + 0,025 mol kg <sup>-1</sup> carbonato de sódio	10,317	10,245	10,179	10,118	10,062	10,012	9,966	9,926	9,910	9,889	9,828

Estes valores de pH (PS) resultam de medições efectuadas no NBS / NIST (*National Bureau of Standards, USA*, actualmente NIST / *National Institute of Science and Technology, USA*) durante cerca de 35 anos.

A variação de pureza em diferentes lotes pode resultar em variações de valores de pH de amostras inferiores a 0,003.

Os valores típicos da tabela 2.2 não devem ser usados em vez de valores certificados (medidos a partir de células de Harned) a partir de um lote específico de material tampão.

Algumas substâncias não constam da lista de padrões primários por não obedecerem aos requisitos enumerados anteriormente, o hidróxido de cálcio e o tetraoxalato de potássio, foram excluídos porque a contribuição da força iónica do hidróxido e dos iões hidrogénio é significativa. As bases nitrogénio do tipo  $BH^+$  (igual a tri(hidroximetil) aminometano e fosfato de piperzina)<sup>(18)</sup> foram excluídas porque em qualquer dos dois a convenção de Bates – Guggenheim não é aplicável, ou o potencial de junção líquida é muito elevado.

Estes factores limitam a escolha de padrões primários.

### 2.5.2 – Convenção de Bates – Guggenheim

O coeficiente de actividade do cloreto (tal como o coeficiente de actividade do ião hidrogénio) é uma quantidade imensurável. No entanto, em soluções de força iónica baixa ( $I < 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ ) é possível calcular o coeficiente de actividade do ião cloreto, usando a teoria de Debye – Hückel.

Isto é feito adoptando a convenção de Bates – Guggenheim, segundo a qual, o coeficiente de actividade do ião cloreto  $\gamma_{Cl}^{\circ}$  é dado pela expressão<sup>(13)</sup>:

$$\log \gamma_{Cl}^{\circ} = \frac{-A I^{\frac{1}{2}}}{(1 + B a \sqrt{I})} \quad (2.40)$$

onde  $A$  é a constante de Debye – Hückel, depende da temperatura,  $a$  é a distância média de aproximação dos iões (parâmetro relacionado o tamanho dos iões),  $Ba$  é igual a  $1,5 \left(\text{mol kg}^{-1}\right)^{-\frac{1}{2}}$ , para todas as temperaturas num intervalo ( $5 - 50$  °C), e  $I$  é a força iónica do tampão (cuja avaliação requer um conhecimento prévio das constantes de dissociação do ácido).

Os valores de  $A$  são dependentes da temperatura, e os valores de  $B$  são efectivamente afectados pelos valores da revisão da constante dieléctrica <sup>(13)</sup>.

o valor numérico  $Ba = 1,5$  (sem unidades) é introduzido na equação (2.40), e pode obter-se o coeficiente de actividade da seguinte forma:

$$\log \gamma_{\text{Cl}}^{\circ} = \frac{-A I^{\frac{1}{2}}}{\left[1 + 1,5 \left(\frac{I}{m^{\circ}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]} \quad (2.41)$$

### 2.5.3 – Método para atribuição dos valores de pH aos padrões

Após um estudo extensivo sobre soluções tampão e células electroquímicas apropriadas, Bates e seus colaboradores <sup>(13)</sup> sugeriram a aplicação da convenção de Bates – Guggenheim <sup>(2)</sup>.

O método primário para atribuição de valores de pH é baseado em medições de diferença de potencial da célula electroquímica sem junção líquida, envolvendo uma solução selectiva de tampão, eléctrodo de hidrogénio e eléctrodo de prata / cloreto de prata, muitas vezes referida como célula de Harned <sup>(19)</sup>.



O potencial de junção líquida é evitado através da utilização do eléctrodo de prata / cloreto de prata imerso na solução electrolítica. O potencial da célula consiste meramente na diferença entre os potenciais do eléctrodo de hidrogénio e do eléctrodo de referência de prata / cloreto de prata. O cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), de concentração conhecida,  $m_{\text{Cl}}$ , deve ser adicionado à solução tampão para que possa ser usado este eléctrodo em células de referência sem transferência.

Aplicando a equação de Nernst à reacção da célula I, obtém-se uma diferença de potencial  $E_I$  (101325 Pa, pressão parcial de gás hidrogénio) dada pela equação (2.43)

$$E_I = E^\circ - K \log(m_H \gamma_H m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}}) \quad (2.43)$$

esta equação pode ser rearranjada de modo a obter-se a chamada função acidez. A parte direita da equação só tem quantidades mensuráveis (2.44).

$$-\log(a_H \gamma_{\text{Cl}}) = \frac{(E_I - E^\circ)}{K} + \log(m_{\text{Cl}}) \quad (2.44)$$

$E^\circ$  é o potencial padrão, em V, do eléctrodo de prata / cloreto de prata, e  $\gamma_{\text{Cl}}$  é o coeficiente de actividade do ião cloreto. O declive  $k$  em V, é dado pela equação seguinte:

$$k = RT \frac{\ln 10}{F} \quad (2.45)$$

onde  $R$  é a constante dos gases, em  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $F$  a constante de Faraday em  $\text{mol}^{-1}$  e  $T$  a temperatura termodinâmica em K.

Para se obter o pH, é necessário avaliar os coeficientes de actividade do ião  $\text{Cl}^-$ . Então a função acidez é determinada, no mínimo, para três diferentes molalidades  $m_{\text{Cl}}$ .

Num passo subsequente, os valores da função acidez de molalidade zero de cloreto,  $\log(a_H \gamma_{\text{Cl}})^\circ$ , são determinadas por extrapolação linear.

A actividade do ião cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) é imensurável. O coeficiente de actividade do  $\text{Cl}^-$  para o ião cloreto de molalidade zero,  $\gamma_{\text{Cl}^-}^\circ$ , é calculado usando a convenção de Bates – Guggenheim, de acordo com a equação (2.40).

Os vários passos para a determinação do pH (PS- Padrões primários) estão sumariados na figura 2.4 <sup>(11,19)</sup>.

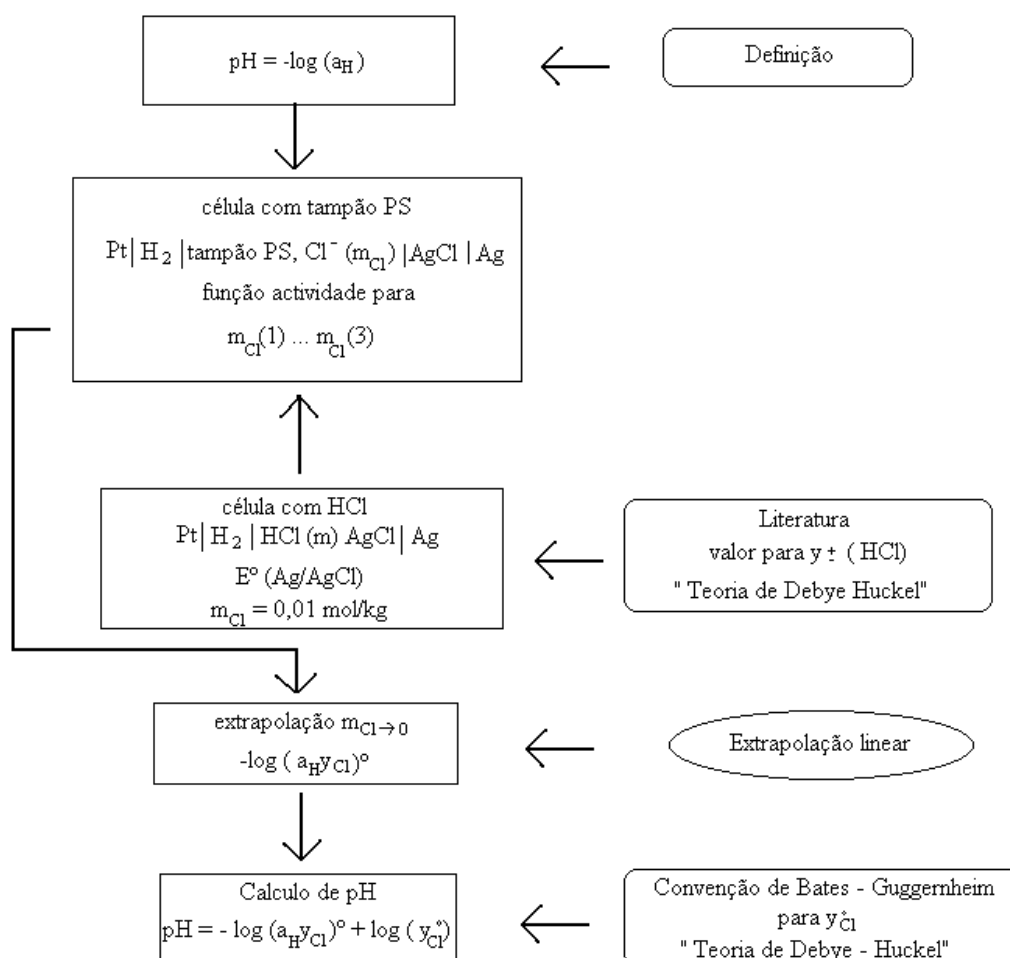


Figura 2.4 – Sumário do método primário para a medição de pH.

O método primário é aplicado pelo *National Metrology Institute* para atribuir valores de pH convencionais de forma a limitar o número de padrões primários (PS) <sup>(19)</sup>.

## 2.6 – Padrões Secundários

Os padrões secundários são substâncias que não se enquadram nos critérios definidos para os padrões primários, mas cujo valor de pH pode ser descrito usando a célula I .

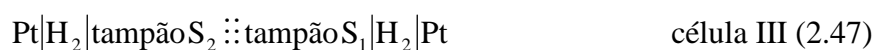
As razões para esta exclusão dos padrões primários são as seguintes <sup>(11)</sup>:

- (i) Dificuldades em efectuar medições consistentes, de adequada qualidade química.
- (ii) Valores elevados de potencial de junção líquida, ou a não aplicabilidade da convenção de Bates – Guggenheim.

Então para estas soluções não se aplicam os critérios dos padrões primários. De modo a tornarem-se materiais certificados e de referência, as substâncias de padrões primários e secundários deverão ser certificados pelo *National Metrology Institute*.

A tabela 2.3 ilustra valores de pH (SS) de soluções tampão secundárias.

O método mais directo para comparar os valores de pH (PS) com o pH (SS) é através da célula com junção simples, a célula III



Nas soluções tampão estão imersos eléctrodos de hidrogénio idênticos, com pressão de hidrogénio idêntica e estão em contacto directo através de um disco de vidro vertical de porosidade adequada (40 µm).

O potencial de junção líquida formado entre os dois padrões têm nominalmente a mesma composição, que é muito pequena, da ordem dos µV .

Tabela 2.3 – Valores de pH (SS) obtidos com a célula de Harned para alguns padrões secundários <sup>(11)</sup>.

Padrões secundários	Temperatura / °C									
	0	5	10	15	20	25	30	37	40	50
0,05 molkg <sup>-1</sup> tetraoxalato de potássio(a)		1,67	1,67	1,67	1,68	1,68	1,68	1,69	1,69	1,69
0,05 molkg <sup>-1</sup> hidrogeno diglicolato de sódio(b)		3,47	3,47	3,48	3,48	3,49	3,50	3,52	3,53	3,56
0,1 molkg <sup>-1</sup> ácido acético + 0,1 molkg <sup>-1</sup> acetato de sódio	4,68	4,67	4,67	4,66	4,66	4,65	4,65	4,66	4,66	4,68
0,1 molkg <sup>-1</sup> ácido acético + 0,1 molkg <sup>-1</sup> acetato de sódio	4,74	4,73	4,73	4,72	4,72	4,72	4,72	4,73	4,73	4,75
0,02 molkg <sup>-1</sup> fosfato de piperazina	6,58	6,51	6,45	6,39	6,34	6,29	6,24	6,16	6,14	6,06
0,05 molkg <sup>-1</sup> trihidroclorídrico + 0,01667 molkg <sup>-1</sup> fosfato tri(c)	8,47	8,30	8,14	7,99	7,84	7,70	7,56	7,38	7,31	7,07
0,05 molkg <sup>-1</sup> tetraborato de sódio	9,51	9,43	9,36	9,30	9,35	9,19	9,15	9,09	9,07	9,01
Saturado (a 25 °C) hidróxido de cálcio	13,42	13,21	13,00	12,81	12,63	12,45	12,29	12,07	11,98	11,71

Legenda:

(a) – trihidrogeno dioxalato de potássio

(b) – hidrogeno 2.2 – oxidiacetato de sódio

(c) – 2 – amino – 2 – (hidroximetil) – 1,3 propanodiol ou tris(hidroximetil)aminometano

Os padrões secundários derivam dos padrões primários usando células com ponte salina. A célula IV inclui um eléctrodo de hidrogénio (1 atm, (101,325 kPa) e um eléctrodo de referência



A célula IV é escrita na direcção: referência|indicador como está convencionado.

Esta convenção (célula IV), usa um eléctrodo de hidrogénio e um eléctrodo de referência, o potencial de resposta do eléctrodo de hidrogénio é sempre decrescente (tornando-se mais negativo) como aumento do pH, como é indicado na figura 2.5.

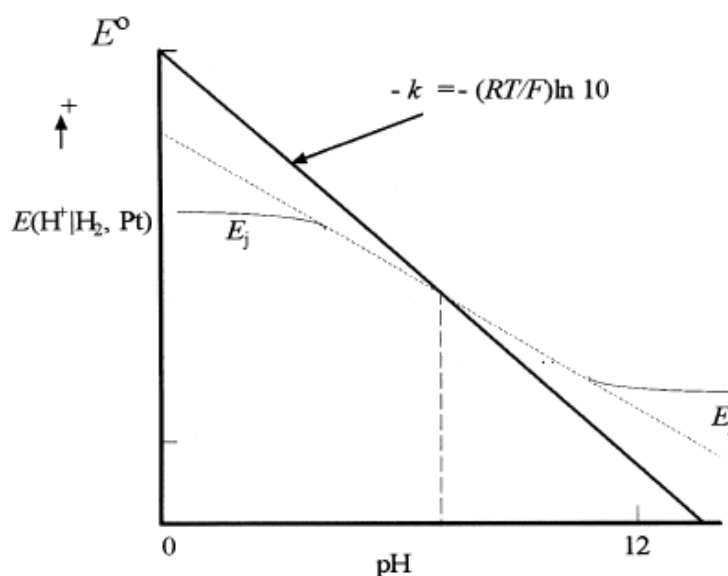


Figura 2.5 – Variação da diferença de potencial para a célula IV com o pH <sup>(11)</sup>.

O gráfico mostra a variação da diferença de potencial para a célula IV com o pH. O efeito da junção líquida com o pH é dado pela equação de Henderson <sup>(1)</sup>, indicada pela linha (\_\_\_\_), a aproximação linear está representada pela linha (-----), e ao centro temos a variação de pH.

Esta convenção (célula IV) está descrita num documento de 1985 <sup>(6)</sup>, é também consistente com o comportamento do eléctrodo de iões selectivos. Com efeito, foca atenção no eléctrodo indicador, e o potencial é dado através da equação de Nernst, de acordo com a convenção de Stockholm <sup>(10)</sup>.



$$E = E^\circ - \left( \frac{K}{n} \right) \log \left( \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \right) \quad (2.50)$$

Onde  $a$  é a actividade, para um eléctrodo de gás de hidrogénio, a uma pressão parcial de 1 atm.



$$E = E^\circ + K \log a_{\text{H}^+} = E^\circ - K\text{pH} \quad (2.52)$$

A equação para a célula IV é então

$$\text{pH}(S) = -\frac{[E_{\text{IV}}(S) - E_{\text{IV}}^\circ]}{k} \quad (2.53)$$

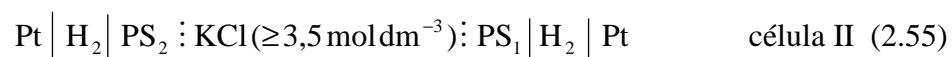
onde  $E_{\text{IV}}^\circ$  é o potencial padrão, inclui os termos  $\log a_{\text{Cl}} / m^\circ$  e  $E_i$  para o potencial de junção líquida.

Uma consequência no uso de duas células semelhantes contendo tampões  $S_1$  e  $S_2$  dá-nos uma diferença de pH para as soluções  $S_1$  e  $S_2$

$$\text{pH}(S_2) - \text{pH}(S_1) = -\frac{[E_{\text{IV}}(S_2) - E_{\text{IV}}(S_1)]}{k} \quad (2.54)$$

As células II e IV podem também ser usadas para medir valores de pH de padrões secundários, mas não são compatíveis com a célula I, usando o eléctrodo de Ag / AgCl.

A célula II é constituída por uma ponte salina com duas junções líquidas,



Visto que o potencial de junção líquida nas células II e IV são minimizados a partir do uso de um sal equitransferente, estas células são apropriadas para usar tampões secundários.

A diferença de concentração e / ou força iónica é maior que o limite ( $I \leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ ) imposto pela convenção de Bates – Guggenheim.

O método secundário utiliza as equações dadas pelas células II e IV e mostra que não é possível utilizar o método primário para medições de pH, porque as reacções da célula envolvem transferência, ou existe irreversibilidade inter-difusão dos iões e o potencial de junção líquida contribui para a diferença de potencial.

## 2.7 – Padrões Fosfato

As soluções de dihidrogenofosfato e hidrogenofosfato de sódio e de potássio, há muito tempo que são usadas na determinação de pH <sup>(21)</sup>.

Os valores de pH das soluções tampão de fosfato foram inicialmente determinados com base na força electromotriz de células com junção líquida. Devido a dificuldades experimentais e teóricas associadas ao uso de células com junção líquida o *National Institute of Science and Technology* (USA) começou a usar células sem junção líquida (célula de Harned) para a determinação de pH.

No sentido de desenvolver o estudo sobre o comportamento do tampão fosfato, os investigadores Bates e Acree <sup>(22,23)</sup> realizaram um grande número de medições com a célula de Harned, em soluções de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ou  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  com  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{NaCl}$ , variando a temperatura entre 273,15 e 333,15 K.

A escala de pH de 1962 de Bates <sup>(24)</sup> inclui duas soluções tampão fosfato. Numa delas, as molalidades de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  são  $0,025 \text{ mol kg}^{-1}$  e na outra as molalidades são  $0,008645$  e  $0,03043 \text{ mol kg}^{-1}$ , respectivamente. Os valores de pH para estes tampões a 298,15 K são 6,865 e 7,413. A força iónica destas soluções não ultrapassa  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  por ser este o limite da aplicabilidade da convenção de Bates -Guggenheim <sup>(25)</sup>.

Em 1985, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) <sup>(6)</sup> também recomendou o uso de duas soluções tampão fosfato como padrões primários para a determinação de pH.

Para o cálculo de pH de soluções de composição variável é necessário determinar o coeficiente de actividade. Então são de extrema importância as equações propostas pela convenção de Bates – Guggenheim para a determinação do pH, referidas no capítulo anterior.

Em trabalhos mais recentes, equações deste género foram usadas para prever os valores de pH de soluções tampão padrão. Por exemplo: Lito e seus colaboradores <sup>(26)</sup> usaram a equação simples de Bates e Guggenheim com todos os iões para o cálculo de pH de soluções tampão, tais como: citratos, ftalatos, carbonatos, acetatos e os dois fosfatos.

Outro trabalho nesta área foi apresentado por Covington e Ferra <sup>(27)</sup>, em que estes dois investigadores usam equações baseadas nas aproximações de Pitzer de soluções electroanalíticas para o cálculo de valores de pH das duas soluções tampão fosfato e do tampão carbonato. Chan <sup>(28)</sup> também utilizou equações de coeficiente de actividade do ião simples, pelo método de Pitzer, em misturas aquosas de hidrogenoftalato de potássio ou cloreto de potássio ou sódio.

Num dos trabalhos descritos anteriormente, usam-se equações de Pitzer simplificadas <sup>(29)</sup> para coeficientes de actividade iónicos.

$$\ln \gamma_i = \frac{-\alpha Z_i^2 \sqrt{I_m}}{[1 + B_i \sqrt{I_m}]} + b_i I_m \quad (3.1)$$

onde  $\alpha = 1,17444 (\text{mol kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$  <sup>(30)</sup>,  $m$  é a molalidade,  $Z_i$  a carga do ião  $i$ ,  $B_i$  parâmetro característico do ião  $i$  e  $b_i$  é o parâmetro também dependente do ião  $i$ ,  $I_m$  é a força iónica da solução. De acordo com Bates e Guggenheim <sup>(31)</sup>, o coeficiente de actividade do ião cloreto pode ser calculado em soluções tampão onde  $I_m \leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  a partir da equação (3.1), com  $B_{Cl} = 1,5$  e  $b_{Cl} = 0$  onde  $Cl = Cl^-$ .

Com base neste tipo de trabalhos provou-se que a aplicação dos métodos de Hückel e de Pitzer, às soluções tampão de fosfato conduz a valores de pH idênticos. As duas soluções tampão fosfato fazem parte da lista de padrões primários usados na determinação de pH, indicados anteriormente na tabela 2.2.

## Capítulo 3 – Parte Experimental

### 3.1 – Programa SUPERQUAD

O programa SUPERQUAD é um programa de computador, desenvolvido pelos investigadores Gans, Sabatini e Vacca, que tem como objectivo a determinação de constantes de formação a partir da minimização do erro, baseado em medições de potenciais de eléctrodo. O programa também permite o refinamento de qualquer concentração de reagente ou potencial de eléctrodo.

O programa SUPERQUAD foi desenvolvido a partir de um programa anterior, MINQUAD, que também tinha como finalidade a optimização das constantes de formação a partir de medições potenciométricas, mas que apresentava alguns inconvenientes. Para contornar estes problemas, os investigadores Gans, Sabatini e Vacca desenvolveram o presente programa <sup>(32)</sup>.

O programa SUPERQUAD considera o seguinte:

1 – Para o equilíbrio



a constante de formação global do composto  $A_a, B_b, \dots$  é

$$\beta_{a, b, \dots} = \frac{[A_a B_b \dots]}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (3.2)$$

onde  $[A]$ ,  $[B]$ , ..... são as concentrações dos reagentes  $A$ ,  $B$ , .....e  $[A_a B_b \dots]$  a concentração do produto final.

A constante de formação termodinâmica é a constante de equilíbrio estequiométrica relativa à equação 3.1, multiplicada por um quociente de coeficientes de actividade. Admite-se que este quociente de coeficientes de actividade é constante quando as experiências são realizadas num meio de força iónica variável.

A constante termodinâmica  $K_1^0$  é definida em termos de actividades. Para um processo de ionização de um ácido monoprótico, podemos escrever:

$$K_1^0 = \frac{a_{A^-} a_{H^+}}{a_{HA}} \quad (3.3)$$

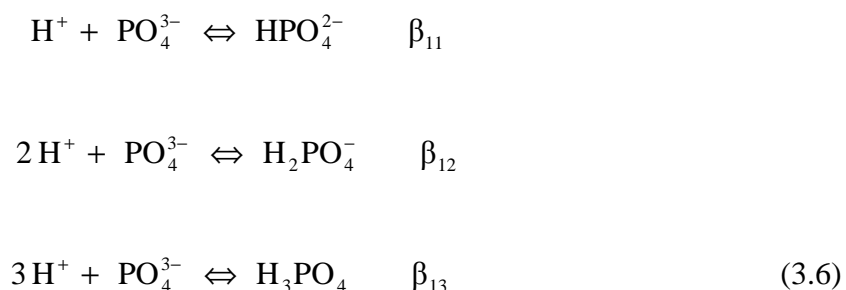
$$K_1^0 = \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{HA}} \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (3.4)$$

onde  $a$  e  $\gamma$  são a actividade e o coeficiente de actividade, respectivamente, das espécies indicadas.

Se o quociente  $\frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{HA}}$  da equação anterior for mantido constante, então podemos determinar a constante de equilíbrio analítica definida como:

$$K_1 = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (3.5)$$

Para um ácido poliprótico, como o ácido fosfórico, o modelo usado no programa SUPERQUAD será o descrito a seguir<sup>(33)</sup>. As equações de formação são:



A relação entre as constantes de formação e as constantes de ionização do ácido fosfórico é a seguinte:

$$\beta_{11} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_3}$$

$$\beta_{12} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2} = \frac{1}{K_2 K_3}$$

$$\beta_{13} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^3} = \frac{1}{K_1 K_2 K_3} \quad (3.7)$$

A relação entre os respectivos logaritmos é a seguinte:

$$\log \beta_{11} = -\log K_3$$

$$\log \beta_{12} = -\log K_2 - \log K_3$$

$$\log \beta_{13} = -\log K_1 - \log K_2 - \log K_3 \quad (3.8)$$

Os valores de  $\text{p}K_n$  do ácido fosfórico, a 25 °C com força iónica igual a zero, são os seguintes <sup>(34)</sup>:  $\text{p}K_1 = 2,125$ ;  $\text{p}K_2 = 7,198$ ;  $\text{p}K_3 = 12,318$ .

2 – Cada eléctrodo apresenta um comportamento pseudo – nernstiano, aplicando-se assim a equação (3.9)

$$E = E^0 + S \log [A] \quad (3.9)$$

onde  $[A]$  é a concentração do ião a que o eléctrodo responde,  $E$  e  $E^0$  são o potencial medido e o potencial padrão do eléctrodo, respectivamente,  $S$  é o declive, cujo valor ideal é  $\frac{RT}{nF}$ ,

admitindo-se que é constante para um dado eléctrodo.

Por rotina, os valores de  $E^0$  e  $S$  são obtidos a partir da calibração do eléctrodo através de uma titulação de HCl com NaOH ou KOH.

3 – Os erros sistemáticos devem ser minimizados por um trabalho experimental rigoroso e cuidadoso. Os erros sistemáticos podem ser causados por:

- Calibração do eléctrodo
- Pesagem das amostras e a diluição das mesmas
- Padronização dos reagentes
- Variação da temperatura
- Qualidade da água.

Todos os testes estatísticos são feitos admitindo que não existem erros sistemáticos.

4 – A variável independente, o volume de titulante adicionado, está isenta de erro. Os erros da variável dependente, o potencial, têm uma distribuição normal. Assim, o princípio dos mínimos quadrados tem grande probabilidade de oferecer bons resultados e os resíduos obtidos não terão desvios sistemáticos. Para cada eléctrodo, podemos usar uma fórmula de propagação de erros padrão. Assim, a equação (3.10) serve para calcular o erro do potencial medido.

$$\sigma^2 = \sigma_E^2 + \left( \frac{\delta E}{\delta V} \right)^2 \sigma_V^2 \quad (3.10)$$

onde  $\sigma^2$  é a variância das medições,  $\sigma_E^2$  é a variância estimada do sistema constituído pelo potenciómetro, pelos eléctrodos indicador e de referência e por todas as interligações, como por exemplo, ponte salina,  $\sigma_V^2$  é variância da medição dos volumes e  $\frac{\delta E}{\delta V}$  o declive da curva de titulação.

Assim, quer  $\sigma_E$ , quer  $\sigma_V$  devem ser determinados antes de se iniciarem as titulações. O valor de  $\sigma_V$ , se se utilizar uma bureta automática, deve ser determinado experimentalmente. Devem ser pesados vários volumes de um líquido debitados pela bureta, e a partir da densidade do líquido determinar o erro do volume <sup>(32)</sup>.

5 – Para um sistema em equilíbrio, é definido um modelo adequado às observações experimentais, sendo todas as optimizações feitas, pelo processo dos mínimos quadrados, com base neste modelo <sup>(32)</sup>.

O SUPERQUAD é um programa de computador extremamente poderoso para a determinação de constantes de estabilidade. É capaz de tratar dados de todos os sistemas de titulações potenciométricas. Inclui titulações em série <sup>(36)</sup>, eléctrodos que lêem pH ou potencial em mV.

O *output* do programa dá, entre outras informações, as seguintes <sup>(39)</sup>:

1 – O valor das constantes de estabilidade assim como o respectivo erro padrão. Este deve ser inferior a 33 % do valor da constante, para se considerar que está correctamente optimizada.

2 – O valor de  $\sigma$  (*sigma*), erro padrão da amostra.

3 – O valor de  $\chi^2$  (*chi – squared*), baseado nos resíduos ponderados.

4 – Um gráfico de resíduos relativos à diferença entre os valores de potencial ou de pH, observados e calculados a partir da equação (3.9).

5 – Informações estatísticas dadas pelos parâmetros *sigma* e  $\chi^2$  os quais são muito importantes. O valor ideal de  $\sigma$  deve ser próximo de 1, embora esta situação seja difícil de conseguir, considerando-se então que um valor inferior a 3 é razoável <sup>(36,38)</sup>.

A obtenção de valores muito elevados para S pode ser devida a várias causas, como:

- $\sigma_V$  ou  $\sigma_E$  não serem correctos
- O modelo ser incorrecto
- Existirem erros sistemáticos nos dados experimentais.

O parâmetro estatístico  $\chi^2$  é também útil para a selecção do modelo. Se *sigma* tiver um valor aceitável, mas  $\chi^2$  for elevado (superior a 12,60), isto indica que existem desvios sistemáticos nos resíduos, o que indica erros sistemáticos nos dados ou no modelo ou provavelmente em ambos. Nesta situação o gráfico dos resíduos deve ser cuidadosamente analisado <sup>(36, 38)</sup>.

### 3.2 – Programa GLEE para a Calibração de Eléctrodos de Vidro

Na década de noventa do século passado, os investigadores Gans, Sabatani e Vacca desenvolveram um novo programa de computador, o HYPERQUAD. Este programa é semelhante aos anteriores, MINQUAD e SUPERQUAD, mas mais evoluído. O HYPERQUAD calcula constantes de equilíbrio em soluções a partir de dados de titulações potenciométricas e espectrofotométricas (absorvência). Esta é a novidade em relação aos programas anteriores que só tratavam um tipo de dados, neste caso potenciométricos <sup>(40)</sup>.

No entanto, trabalhar simultaneamente diferentes tipos de dados torna o programa pesado e o tempo de espera entre cada ecrã aumenta. Os autores resolveram então adaptar os programas já existentes, onde estavam incluídas ferramentas de preparação de dados e preparação específica de diagramas. Em conjunto, estes programas providenciam uma maior facilidade de utilização no processo de selecção. A excepção inclui o programa de calibração de eléctrodos. Para a calibração do eléctrodo utilizamos uma titulação ácido forte – base forte, com dados que o programa HYPERQUAD consegue processar. GLEE é um programa de computador que ajuda na calibração de eléctrodos de vidro.

GLEE é o novo programa de computador que foi escrito para a calibração do eléctrodo de vidro, para uma titulação de ácido forte – base forte. O programa determina uma estimativa da contaminação devido à presença de carbonato da base, o potencial padrão pseudonernstiano, o declive da recta de calibração do eléctrodo e opcionalmente a concentração da base e pK<sub>w</sub>. Este programa pode ser usado no sistema operativo Windows 3.1, 95/98 e NT.

A calibração do eléctrodo de vidro, em termos da concentração do ião hidrogénio, é determinada de acordo com as recomendações da IUPAC <sup>(6)</sup>, que são baseadas no uso de uma ou mais soluções, designadas por soluções padrão. Quando no procedimento usamos mais do que duas soluções tampão, a calibração é feita através de uma regressão.

Estes procedimentos não são satisfatórios para titulações potenciométricas, porque em geral usa-se elevada força iónica, isto é, são inadequados em determinações de constantes de estabilidade. Um procedimento alternativo é realizar uma titulação ácido forte com base forte (HCl com KOH ou NaOH).

O programa Glee foi desenvolvido como parte integrante do programa HYPERQUAD para a determinação de constantes de estabilidade.

Este programa usa o método dos mínimos quadrados para refinar a equação de Nernst.

$$E = E^0 + S \log [H^+] \quad (3.11)$$

onde  $E$  é o potencial de eléctrodo,  $E^0$  e  $S$  são os parâmetros de refinamento e representam o potencial de eléctrodo padrão e o declive da recta, e  $[H^+]$  representa a concentração do ião hidrogénio,  $E^0$  e  $S$  são dados do input do programa SUPERQUAD e HYPERQUAD.

Uma vez que a determinação da constante de estabilidade é normalmente determinada num meio de força iónica alta (eq 3.11), este procedimento é uma excelente aproximação em regiões muito ácidas ou básicas onde o potencial de junção não pode ser desprezável.

Em soluções ácidas, a concentração do ião hidrogénio é obtida a partir da concentração do ácido,  $T_H$ , e é calculada a partir da equação (3.12), onde  $\log [H^+] = \log (T_H)$

$$T_H = \frac{a_H v_0 + \gamma b_{HV}}{v_0 + v_1 + v} \quad (3.12)$$

onde  $a_H$  é a concentração do ácido em  $\text{mol dm}^{-3}$ , com volume,  $v_0$ , em  $\text{cm}^3$  adicionado à titulação,  $b_H$  é a concentração da base em  $\text{mol dm}^{-3}$  na bureta,  $v_1$  é o volume, em  $\text{cm}^3$ , da solução electrolítica adicionado à titulação,  $v$ , em  $\text{cm}^3$ , é o volume de base adicionado da bureta.  $\gamma$  é o factor de correcção para a concentração da base: se  $\gamma$  for refinado o cálculo da concentração base é  $\gamma b_H$ .

Em soluções alcalinas a concentração efectiva de base é usualmente reduzida pela presença de pequenas quantidades (inferiores a 1%) de carbonato que causam contaminação. A extensão desta contaminação pode ser estimada pelo método de Gran. Inicialmente  $E^0$  é estimado a partir da região ácida e considerando que  $S$  é o declive ideal de Nernst  $\left(\frac{T}{5,0399} \text{ mV}\right)$ . As funções 3.13 e 3.14 são uma aplicação do método dos mínimos quadrados.

Região ácida:

$$(v_0 + v_1 + v) \times 10^{\frac{E-E^0}{s}} = m^a v + c^a \quad (3.13)$$

Região alcalina:

$$(v_0 + v_1 + v) \times 10^{\frac{E-E^0}{s} - pK_w} = m^b v + c^b \quad (3.14)$$

A figura 3.1. ilustra um gráfico de Gran típico. A partir dos desvios e intercepções das duas linhas estimadas, obtemos o volume consumido de base no ponto de equivalência:  $v_e^a = \frac{-c^a}{m^a}$

a partir da região ácida e  $v_e^b = \frac{-c^b}{m^b}$  a partir da região alcalina.

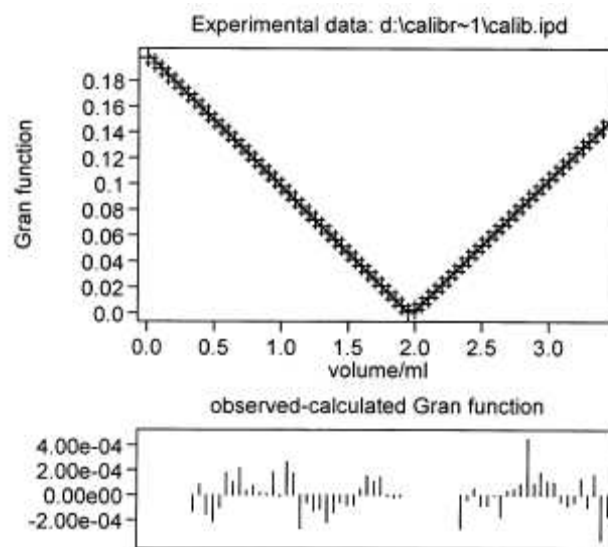


Figura 3.1 – Representação do programa Glee do gráfico de Gran, obtido no *output*

Considerando que esta diferença é devida à presença de carbonato na concentração efectiva de base esta é reduzida pelo factor  $\frac{v_e^a}{v_e^b}$  na região alcalina.

A concentração do ácido na região alcalina é dada pela função 3.14

$$T_H = \frac{a_H v_0 + \gamma \frac{v_e^a}{v_e^b} \times b_H v}{v_0 + v_1 + v} \quad (3.15)$$

$T_H$  é negativo e o  $\log [H^+] = -pK_w - \log (-T_H)$ .

Com esta estimativa de  $\log [H^+]$ , o potencial padrão e o S podem ser obtidos pelo método dos mínimos quadrados e pela equação (3.11).

Todo o processo, incluindo o gráfico de Gran, é repetido com os valores refinados de  $E^\circ$  e S. Um exemplo do gráfico de Gran é dado no *output* do programa e está ilustrado nas figuras 3.2 e 3.3.

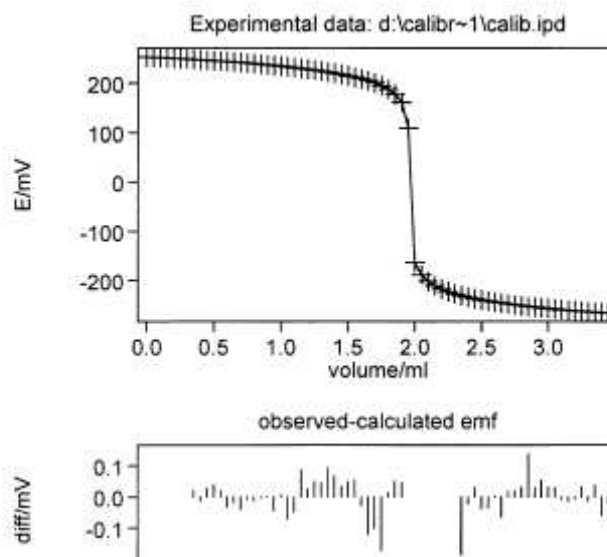


Figura 3.2 – Representação gráfica do potencial medido em função do volume de titulante dado no Output do programa Glee.

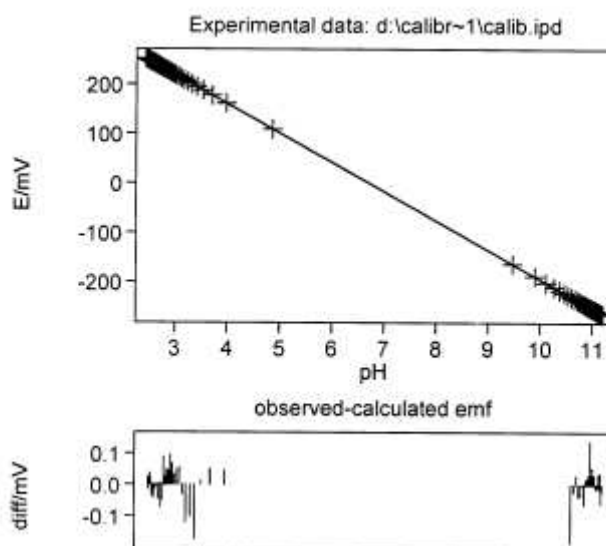
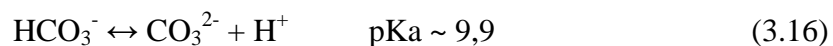


Figura 3.3 – Representação gráfica do potencial em função do pH dado no *output* do programa Glee

Tanto  $\gamma$  como  $pK_w$  são usados para o cálculo do  $\log [H^+]$ , e podem ser determinadas pelo método dos mínimos quadrados.

Em todas as três figuras (3.1 a 3.3) os valores de pH entre 9,5 e 10,6 foram excluídos do cálculo pois esta é a região onde alguns iões bicarbonato estão presentes em equilíbrio com o carbonato, como indicado na reacção química (3.16).



A calibração do eléctrodo é crucial para a determinação das constantes de estabilidade por titulações potenciométricas, pois qualquer erro na calibração torna-se um erro sistemático na interpretação dos dados da titulação. No entanto, o processo está longe de ser fácil, devido á interdependência de todos os parâmetros envolvidos.

Este é o método mais conveniente para titulações ácido forte – base forte, mas a sua exactidão depende do uso de padrões primários para a informação relativa às concentrações de ácido e de base.

Uma característica importante do programa Glee é a inevitável contaminação da base por carbonato. O ponto de equivalência calculado a partir do gráfico de Gran na região alcalina é sempre superior ao obtido na região ácida. Usando os resultados da equação (3.15) resulta um

melhor ajuste dos dados experimentais do que usando a concentração da base, tanto na região ácida como básica. Na verdade, a excelente coordenação entre os potenciais de eléctrodo observados e calculados, ilustradas na figura 3.2, é a prova da validade das equações 3.11 e 3.15.

A presença do carbonato na base pode ser considerado como um erro sistemático, que deve ser reduzido o melhor possível por boas práticas de laboratório. No entanto, ao ter em conta a contaminação do carbonato, o programa Glee é capaz de adaptar a curva de calibração experimental, mesmo com um erro experimental nas variações de pH entre 2,5 - 4,5 e 10,7 - 11,8 (na vizinhança do ponto de equivalência), isto porque o ponto de equivalência situa-se entre estes dois intervalos, isto é, entre 4,5 e 10,7. Fora deste intervalo os efeitos do potencial de junção e/ou erro alcalino torna-se evidente. Esta gama de resposta linear do eléctrodo é geralmente suficiente para ao cálculo da constante de estabilidade computacional através do programa SUPERQUAD e HYPERQUAD.

### **3.3 – Descrição Experimental**

#### **3.3.1 – Preparação de Soluções**

Prepararam-se soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH) para forças iónicas entre 0,1 e 3M, para a titulação de calibração do eléctrodo (titulação ácido forte – base forte).

Em todas as titulações efectuadas, ou seja, para as diferentes forças iónicas à temperatura de 25 °C, as soluções foram preparadas a partir de ampolas de soluções com concentração conhecida, HCl (Fixanal, 1M, Riedel – de Haën, para volume de 1000 cm<sup>3</sup>) e KOH (Titrisol, 1M, Merck, para volume 1000 cm<sup>3</sup>).

As soluções de dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e hidrogenofosfato de potássio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) foram preparadas sempre com a mesma concentração, 0,005 M. O solvente utilizado foi água bi-destilada, preparada através de um bidestilador, modelo Double D-ionstill, marca Jencons, a qual apresenta uma condutividade de 36,1 µs / cm.

Todas as soluções de ácido clorídrico (HCl), hidróxido de potássio (KOH), dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (Merck) e hidrogenofosfato de potássio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (AnalaR) foram preparadas com forças iónicas entre 0,1 e 3M. Para tal, utilizou-se cloreto de potássio (KCl) (Merck). Quer o dihidrogenofosfato de potássio, quer o cloreto de potássio foram devidamente secos na estufa a 110 °C, num período mínimo de 12 horas, sendo arrefecidos posteriormente até à temperatura ambiente num excicador durante um período de pelos menos duas horas. O hidrogenofosfato de potássio não foi seco na estufa por sofrer alteração, sendo então guardado no excicador durante a realização deste trabalho.

Para as pesagens, utilizou-se as balanças Mettler PM 2000 e Mettler AE 260, conforme as massas requeridas. Os balões e pipetas encontram-se descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Material de vidro utilizado e o respectivo erro associado.

	Volumes (cm <sup>3</sup> )	Erro (cm <sup>3</sup> )
Balões	200	± 0,10 (tipo A)
	500	± 0,25 (tipo A)
	1000	± 0,4 (tipo A)
Pipetas	2 (volumétrica)	± 0,012
	5 (graduada)	± 0,03 (tipo A)
	10 (graduada)	± 0,02 (tipo A)
	50 (volumétrica)	± 0,05 (tipo A)
	50 (volumétrica)	± 0,053 (tipo A)

### 3.3.2 – Titulações

As titulações foram feitas com o auxílio de um titulador automático, marca Metrohm, 665 Dosimat, ligado titroprocessador, também da marca Metrohm, modelo 685.

A utilização do titulador automático permite fazer, além de incrementos de volume muitos pequenos, titulações com minimização de erros volumétricos. No titroprocessador os parâmetros a variar podem ser os seguintes: temperatura da reacção, volume de incrementos, número de eléctrodos utilizados e também o volume final de titulante.

Se for o caso, também é possível iniciar ou finalizar uma titulação mediante o valor de potencial lido pelo eléctrodo. O aparelho tem um registo de todas as instruções dadas e das leituras do eléctrodo durante a titulação. Quando a titulação é finalizada o titroprocessador imprime esse registo que, para além das instruções e leituras em função do volume de titulante, apresenta também os pontos de equivalência do sistema.

O eléctrodo utilizado foi um eléctrodo combinado de vidro, marca Metrohm referência 6.0262.100. As soluções a titular foram introduzidas numa célula de paredes duplas, onde se faz circular água proveniente de um banho com termóstato, marca Grant, modelo KD e a temperatura foi controlada com um termómetro, marca Hart Scientific 1502. Para conseguir a agitação da solução, usou-se uma placa de agitação marca Metrohm, modelo E 649. Este equipamento encontra-se ilustrado na figura 3.4.

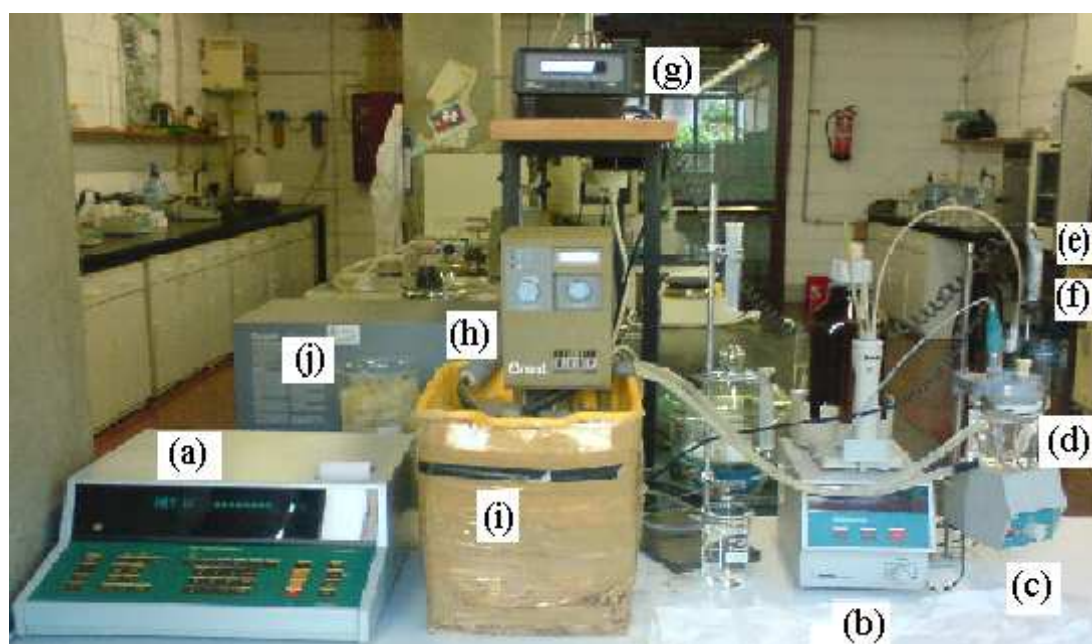


Figura 3.4 – Equipamento utilizado: (a) Titroprocessador, (b) Dosimat, (c) Placa de agitação, (d) Célula de paredes duplas, (e) Eléctrodo combinado, (f) Sonda de platina, (g) Termómetro, (h) Termóstato, (i) Tina do banho e (j) Refrigerador

### 3.3.3 – Cálculos

Para determinar as constantes de equilíbrio estequiométricas, os volumes de titulante, assim como os valores de potencial obtidos, após cada adição, foram introduzidos no programa SUPERQUAD. No entanto, este programa para poder otimizar os valores destas constantes de equilíbrio, necessita de mais informações, tais como:

1. Temperatura da reacção (°C).
2. Valor de  $pK_w$ , assim como o valor previsto das constantes de formação e coeficientes estequiométricos de reacção a que se refere cada constante e ainda a indicação se é necessário otimizar o seu valor.
3. Indicação da quantidade inicial de cada reagente em milimol, no titulado, e da concentração do titulante, em  $\text{mol dm}^{-3}$ , na bureta.
4. Informação se a titulação é potenciométrica ou coulométrica e indicação do volume inicial do titulado e do erro da bureta.
5. Indicação da grandeza medida, potencial ou pH, número de electrões envolvidos na reacção do eléctrodo, do reagente ao qual o eléctrodo responde, do potencial normal do eléctrodo, do erro do sistema de leitura, do factor  $\alpha$ , pelo qual deve ser multiplicado o declive teórico de modo a obter o declive experimental.

Os valores de  $pK_2$ , necessários no ponto 2, foram retirados da bibliografia <sup>(34)</sup>. Os valores de  $pK_w$  são igualmente afectados por factores como a temperatura e a composição das soluções. É possível determinar o valor da constante de ionização estequiométrica da água em soluções aquosas de cloreto e brometo de sódio, pela relação entre a constante de ionização termodinâmica  $K_w^T$  e os coeficientes de actividade da água nas referidas soluções. Matematicamente tem-se:

$$K_w^T = K_w^{est} \times \frac{\gamma_H \gamma_{OH}}{a_{H_2O}} \quad (3.17)$$

e de acordo com os valores de  $K_w^T$  e de  $\frac{\gamma_H \gamma_{OH}}{a_{H_2O}}$  retirados da bibliografia <sup>(34)</sup>, obteve-se a equação de ajuste 3.18, para uma temperatura de 25 °C.

$$pK_w = 13,974 - 0,7810 I^{(1/2)} + 0,7109 I - 0,1414 I^{(3/2)} \quad (3.18)$$

onde I é a força iónica do meio. Na tabela 3.2 estão indicados estes valores para soluções de KCl com força iónica compreendida entre 0,1 e 3,0 mol kg<sup>-1</sup>.

Tabela 3.4 – Valores de pK<sub>w</sub> para as diferentes forças iónicas a 25 °C.

Força iónica (I)	pK <sub>w</sub>
0,1	13,794
0,5	13,727
0,8	13,743
1,0	13,762
1,5	13,824
2,0	13,891
2,5	13,957
3,0	14,019

Para a determinação dos erros referidos nos pontos 4 (erro da bureta) e 5 (erro de leitura do eléctrodo), procedeu-se do seguinte modo:

- Erro da bureta: para a determinação do erro da bureta, seguiu-se o procedimento aconselhado <sup>(32)</sup>. Assim, depois de comparados os volumes de água debitados pela bureta e os volumes calculados a partir da pesagem desse volume e da densidade, num total de dez, obteve-se um desvio – padrão de 0.0078 mL.
- Erro do sistema de leitura: considerou-se este erro igual á metade da menor divisão, isto é, 0,5 mV.

Os valores de  $E^\circ$  e  $\alpha$ , referidos no ponto 5, foram determinados experimentalmente, para cada força iónica e à temperatura de 25 °C, a partir de titulações de hidróxido de potássio com ácido clorídrico e de titulações de ácido clorídrico com hidróxido de potássio. Assim titulou-se 50 cm<sup>3</sup> da solução de HCl 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, em meio variável de cloreto de potássio, com solução de KOH 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, no mesmo meio de KCl (titulação de calibração para a titulação de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> com KOH). Para a titulação de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> com HCl, para a calibração titulou-se 50 cm<sup>3</sup> da solução de KOH 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, em meio variável de cloreto de potássio, com solução de HCl 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, no mesmo meio de KCl.

Para cada força iónica à temperatura de 25 °C fizeram-se três titulações. Os valores do volume de titulante adicionado e do potencial obtido foram introduzidos no programa SUPERQUAD, de modo a obter valores de  $E^\circ$  e  $\alpha$  a partir dos valores iniciais 400,00 mV (valor que varia de eléctrodo para eléctrodo) e 1, respectivamente.

Para se determinar a segunda constante de equilíbrio estequiométrica do ácido fosfórico, a partir do programa SUPERQUAD, foram feitas titulações para sete forças iónicas diferentes, entre 0,1 e 3 mol dm<sup>-3</sup> à mesma temperatura.

Assim numa primeira fase, titulou-se 50 cm<sup>3</sup> da solução de dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 0,005 mol dm<sup>-3</sup>, em meio de cloreto de potássio correspondente à força iónica pretendida, com a solução de hidróxido de potássio 0,5 mol dm<sup>-3</sup> no mesmo meio de KCl. Numa segunda fase, titulou-se 50 cm<sup>3</sup> da solução de hidrogenofosfato de potássio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) 0,005 mol dm<sup>-3</sup>, em meio de cloreto de potássio correspondente à força iónica pretendida, com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol dm<sup>-3</sup> no mesmo meio de KCl. Os valores do volume de titulante adicionado e potencial obtido foram introduzidos no programa SUPERQUAD, assim como os valores de  $E^\circ$  e  $\alpha$  obtidos anteriormente na titulação de cloreto de hidrogénio e hidróxido de potássio e vice-versa.

O SUPERQUAD é um programa computacional como já foi referido anteriormente para a determinação da constante de formação de espécies em equilíbrio, baseado em dados potenciométricos, em leituras de potencial em milivolts e pH. Para uma melhor compreensão deste programa, deve-se fazer uma descrição escrita, de como são feitas as entradas dos dados no programa SUPERQUAD.

O SUPERQUAD guarda os dados num ficheiro, a primeira etapa é escolher um ficheiro já existente e a partir deste criar o ficheiro com os nossos novos dados. Neste presente trabalho a designação de cada ficheiro continha a temperatura a que se estava a efectuar a titulação, a força iónica, o tipo de titulação (calibração ou fosfato) e o número da titulação. Como exemplo o ficheiro 2501oh10, era para temperatura de 25 °C, força iónica 0,1, titulação de calibração, primeiro ensaio, foi efectuado do mesmo modo para os restantes ensaios.

Na segunda entrada, temos os “menus”, como o programa trabalha com o Ms-Dows temos que usar as setas dos cursores, porque o programa não permite a utilização do “rato” e nem todas as teclas são possíveis de utilizar. No menu o comando editor é o local onde se insere os dados, na primeira página do *input*, este ficheiro apresenta dados da titulação do fosfato, temos que preencher os campos com a informação que se segue:

- Título descritivo, nome do conteúdo do ficheiro
- Nome do(s) reagente(s)
- Temperatura da reacção em graus célsius
- Número de iterações pedidas
- Número total de reagentes

Noutra página do *input* temos que introduzir o valor de  $pK_w$  (logaritmo de base 10 da constante de formação da água), o  $pK_2$  do ácido fosfórico, estes valores vão constar do modelo que o SUPERQUAD vai utilizar para efectuar os cálculos. Então inserimos o valor de  $pK_w$  que varia com a força iónica, já explicado anteriormente no trabalho. Em seguida está o modelo usado:

	Log betas	Hidrogénio	Fosfato	
1.	-13,742	-1	0	Constant
2.	7,198	1	1	Refine

Para o hidrogénio temos o valor -1, e zero para o fosfato (porque o  $pK_w$  não tem iões fosfato), estes valores foram convencionados pelos investigadores que produziram o programa, como está indicado nas instruções do ficheiro Super<sup>(36)</sup> do programa SUPERQUAD. Adicionamos também o valor de  $pK_2$  (2ª constante de ionização do ácido fosfórico), o valor é 7,198, temos no modelo 1 para o hidrogénio e 1 para o fosfato, como mostra o exemplo anterior, estes valores indicam o número de hidrogénios presentes em solução.

Tendo em conta todos, os dados experimentais inseridos, define-se para esse parâmetro “refine”, mantendo o valor de  $pK_w$  constante com o comando “constant”. No caso do ácido fosfórico pretende-se que o valor teórico do  $pK_a$  seja refinado.

A construção do modelo é muito importante, é a chave para que o programa funcione, no presente trabalho, a construção do modelo deu algum trabalho, porque com o modelo incorrecto, os resultados são também incorrectos, o que levou à perda de algum tempo na realização deste trabalho experimental.

No quadro seguinte introduzimos os dados referentes ao número de milimoles do ácido fosfórico presente em solução, bem como o número de moles do titulante, o volume de titulado (50 mL), o erro da bureta. Neste quadro adiciona-se também os valores de  $E^0$  e  $S$ , obtidos no SUPERQUAD a partir da titulação de calibração.

No último quadro do mesmo menu de dados, são inseridos os valores de volume de titulante adicionado (incrementos de 0,02 mL) e os valores da força electromotriz, valores esses imprimidos em papel pelo titroprocessador. É neste quadro que se incluem (ou excluem) alguns valores que podem afectar o resultado pretendido.

Voltando ao menu do SUPERQUAD, no menu screen (VGA/EGA) obtemos os resultados pretendidos, tais como o valor do  $\chi^2$ ,  $\sigma$ , o valor de  $\log \beta_2$  e o  $pK_2$  e os erros associados a estes valores calculados pelo programa.

Num quadro seguinte é mostrado o gráfico da titulação pH em função do volume, em que mostra a curva experimental e a curva calculada, para que o resultado seja o esperado as duas curvas devem ser coincidentes. E um quadro final a distribuição gráfica dos resíduos calculados. Todos estes dados (para uma titulação como exemplo) estão no *output* do programa em anexo (1). A introdução de dados para as titulações de calibração é efectuada do mesmo modo.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 – Tratamento dos Resultados

Numa primeira fase, para a determinação experimental da segunda constante de ionização do ácido fosfórico efectuaram-se titulações de dihidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) com hidróxido de potássio (KOH). Na titulação de calibração (ácido forte – base forte) o hidróxido de potássio (KOH) foi o titulante e o ácido clorídrico (HCl) o titulado.

Depois de efectuada a titulação e inseridos os valores no programa SUPERQUAD, obtemos os valores de  $E^0$ ,  $S$ ,  $\chi^2$  e  $\sigma$  que estão indicados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores da Força Iónica das soluções, número de pontos de cada titulação e valores de  $E^0$ ,  $S$ ,  $\chi^2$  e  $\sigma$  obtidos na titulação de calibração KOH

Força Iónica I (mol dm <sup>-3</sup> )	Nº de pontos	$E^0$ (mV)	$S$	$\chi^2$	$\sigma$
0,1	41	413,86 (0,93) <sup>(a)</sup>	0,9926 (0,0022) <sup>(a)</sup>	6,40	5,5100
	41	417,17 (1,09)	1,0041 (0,0024)	4,46	3,4368
0,5	76	411,79 (1,59)	0,9910 (0,0038)	5,64	13,7038
	76	409,89 (0,53)	0,9190 (0,0012)	6,95	4,3371
0,8	63	394,22 (0,29)	0,9878 (0,0007)	18,90	2,4483
	63	407,30 (0,21)	1,0034 (0,0005)	7,22	1,7048
	63	410,05 (0,40)	1,0037 (0,0010)	18,14	3,4169
1,0	63	410,89 (0,44)	0,9969 (0,0010)	4,68	3,5727
	63	412,72 (0,51)	0,9942 (0,0013)	5,03	4,4270
	63	412,86 (0,51)	0,9960 (0,0013)	1,58	4,3478
1,5	63	413,45 (0,37)	1,0034 (0,0008)	4,75	3,0294
	63	414,22 (0,28)	1,0069 (0,0007)	3,03	2,2538
	63	414,57 (0,29)	1,0053 (0,0007)	2,77	2,3911
2,0	63	416,90 (0,78)	0,9879 (0,0020)	3,81	6,7299
	63	418,36 (0,33)	1,0074 (0,0008)	6,25	2,8036
	63	417,35 (0,55)	0,9932 (0,0014)	3,00	4,7993
2,5	63	422,38 (0,29)	1,0095 (0,0007)	3,25	2,4776
	63	422,00 (0,44)	1,0012 (0,0012)	8,75	3,7471
	63	420,80 (0,78)	0,9844 (0,0022)	7,25	6,6940
3,0	63	426,57 (1,25)	0,9921 (0,0025)	15,50	8,0422
	63	428,64 (0,48)	1,0047 (0,0012)	7,00	4,1560
	63	427,72 (0,31)	1,0124 (0,0007)	4,50	2,6249

Nota: Os valores que se encontram dentro de parênteses são os valores do erro calculados pelo programa.

Para as forças iónicas de 0,1 e 0,5 mol dm<sup>-3</sup> só foram utilizados dois valores das três titulações efectuadas, porque um ensaio continha um erro muito elevado.

Na tabela 4.2, estão descritos os valores da força iónica das soluções e os valores da segunda constante de ionização ( $pK_2$ ), bem como  $\chi^2$  e  $\sigma$  obtidos, para a titulação do dihidrogenofosfato de potássio ( $KH_2PO_4$ ) com hidróxido de potássio (KOH).

Tabela 4.2 – Valores da força iónica das soluções e valores de  $pK_2$ ,  $\chi^2$  e  $\sigma$  obtidos

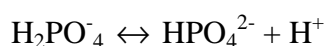
Força Iónica I (mol dm <sup>-3</sup> )	Nº de pontos	$pK_2$	$\chi^2$	$\sigma$
0,1	51	6,920 (0,127)	3,21	3,6904
	58	6,877 (excessivo)	10,02	10,1908
0,5	69	6,584 (0,102)	13,84	2,9991
	71	6,582 (0,106)	10,23	3,1201
0,8	82	6,383 (0,193)	12,80	8,3670
	82	6,306 (0,118)	12,82	10,4070
1,0	82	6,234 (0,009)	12,44	7,0472
	82	6,283 (0,008)	11,35	6,5931
	82	6,267 (0,009)	5,15	2,8595
1,5	82	6,191 (0,090)	12,73	6,6823
	81	6,194 (0,087)	10,10	6,3277
	81	6,175 (0,056)	8,34	3,4871
2,0	82	6,089 (0,123)	4,63	8,9668
	82	6,038 (0,108)	4,44	7,8579
	82	6,035 (0,115)	5,02	8,1109
2,5	81	6,213 (0,167)	3,64	10,3567
	81	6,192 (0,144)	24,19	9,5287
	82	6,201 (0,123)	6,41	9,1612
3,0	82	6,093 (1,120)	11,94	8,8266
	82	6,125 (0,149)	10,75	9,0344

Novamente foi excluído nas titulações para as forças iónicas de 0,1; 0,5; 0,8 e 3,0, um ensaio devido ao erro obtido nas mesmas ser muito elevado.

Na titulação, foram adicionados incrementos de volume de titulante de 0,02 mL, excepto para a força iónica de 0,1 em que os incrementos foram de 0,05 mL, logo o número total de pontos foi 68, enquanto que para as restantes forças iónicas o número total de pontos foi 102.

Como durante a titulação o eléctrodo combinado de vidro por vezes não tem tempo de estabilizar nos intervalos da adição de volume de titulante, os valores da força electromotriz não são os mais correctos, então excluem-se alguns valores no SUPERQUAD, os valores excluídos são normalmente os valores iniciais (devido a repetições do valor da f.e.m.) e os valores junto ao ponto de equivalência, em média excluem-se 20 pontos em cada titulação, o numero de pontos usados está representado na tabela 4.2.

Sendo a segunda dissociação do ácido fosfórico dada pelo equilíbrio:



A constante de acidez estequiométrica é:

$$K_a = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (4.1)$$

onde  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  são as concentrações de cada espécie em solução.

A Tabela 4.3 mostra os valores da força iónica, da raiz quadrada da força iónica e da média dos valores da segunda constante de ionização do ácido fosfórico ( $\text{pK}_2$ ). Com base nestes valores construiu-se o gráfico da segunda constante de ionização ( $\text{pK}_2$ ) em função da raiz quadrada da força iónica, representado na figura 4.1.

Tabela 4.3 – Valores de  $\text{pK}_2$  em função da raiz quadrada da força iónica

I	$\sqrt{I}$	$\text{pK}_2$ (média)	dp
0,0	0,000	7,198 <sup>(a)</sup>	
0,1	0,316	6,898	0,0304
0,5	0,707	6,583	0,0014
0,8	0,894	6,345	0,0544
1,0	1,000	6,261	0,1767
1,5	1,225	6,187	0,0072
2,0	1,414	6,054	0,0214
2,5	1,581	6,202	0,0074
3,0	1,732	6,109	0,0226

(a) Valor retirado da bibliografia ref <sup>(34)</sup>

A equação 4.2 que relaciona o  $\text{pK}_2$  com  $\sqrt{I}$ , ilustrada na figura 4.1, é a equação que melhor se ajusta à curva da figura anterior.

$$\text{pK}_2 = 0,3822 I - 1,3132 I^{1/2} + 7,2363 \quad (4.2)$$

onde I é a força iónica das soluções tituladas e 7,236 o valor do  $\text{pK}_2$  termodinâmico para o ácido fosfórico, com  $R^2$  igual a 0,9769.

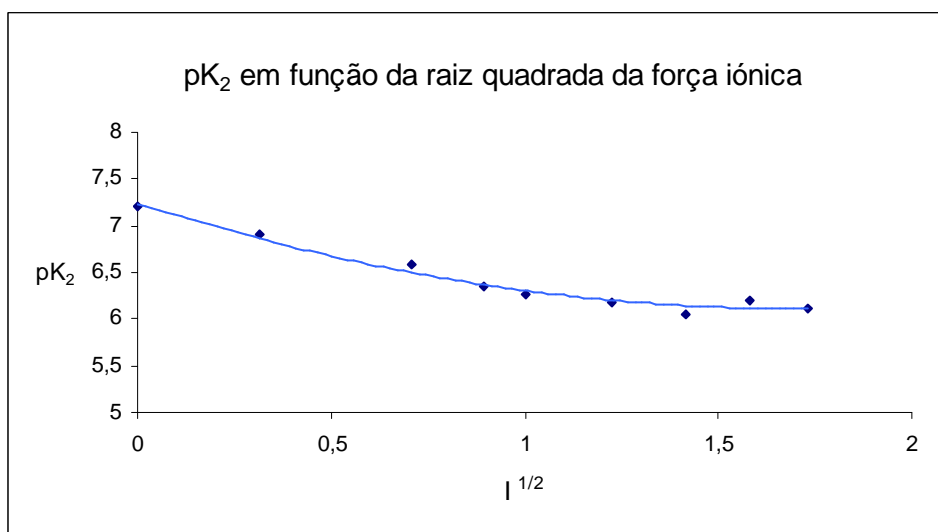


Figura 4.1 – Representação gráfica da segunda constante de ionização ( $pK_2$ ) em função da raiz quadrada da força iónica, para a titulação de dihidrogenofosfato de potássio ( $KH_2PO_4$ ) com hidróxido de potássio (KOH)

Calcularam-se os valores de  $pK_2$  a partir da equação 4.2, equação da recta referente ao gráfico da segunda constante de ionização ( $pK_2$ ) em função da raiz quadrada da força iónica, para a titulação de dihidrogenofosfato de potássio ( $KH_2PO_4$ ) com hidróxido de potássio (KOH). Na tabela 4.4 estão representados os valores experimentais e calculados de  $pK_2$ , para se construir o gráfico das diferenças entre os valores experimentais de  $pK_2$  e os valores calculados de  $pK_2$  em função da força iónica, como está ilustrado na figura 4.2.

Tabela 4.4 – Valores das diferenças entre os valores de  $pK_2$  experimentais e os valores calculados.

Força iónica	$pK_2$ experimental	$pK_2$ calculado	Diferença
0,0	7,198	7,236	-0,038
0,1	6,898	6,859	0,039
0,5	6,583	6,498	0,085
0,8	6,345	6,367	-0,022
1,0	6,261	6,305	-0,044
1,5	6,187	6,201	-0,014
2,0	6,054	6,143	-0,089
2,5	6,202	6,115	0,087
3,0	6,109	6,108	0,001

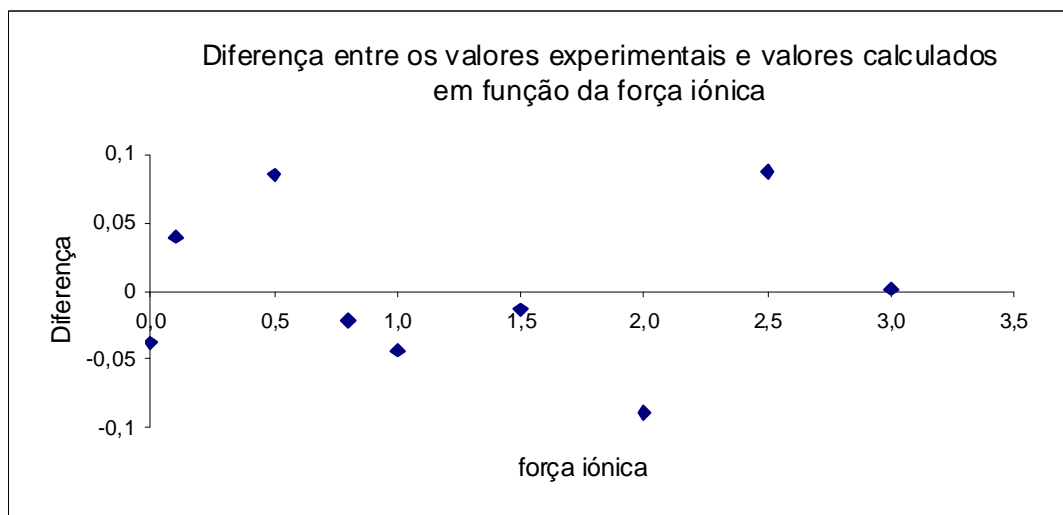


Figura 4.2 – Representação gráfica das diferenças entre os valores experimentais de  $pK_2$  e os valores calculados em função da força iónica.

Numa segunda fase, para a determinação experimental da segunda constante de ionização do ácido fosfórico efectuaram-se as titulações de hidrogenofosfato de potássio ( $K_2HPO_4$ ) com ácido clorídrico (HCl). Na titulação de calibração (ácido forte – base forte) o ácido clorídrico (HCl) foi o titulante e o hidróxido de potássio (KOH) o titulado. Depois de efectuada a titulação e de inseridos os valores no programa SUPERQUAD, obtemos os valores de  $E^0$ ,  $S$ ,  $\chi^2$  e  $\sigma$  que estão descritos na tabela 4.5.

Na tabela 4.6, estão descritos os valores da força iónica das soluções e valores da segunda constante de ionização ( $pK_2$ ), bem como  $\chi^2$  e  $\sigma$  obtidos, para a titulação do hidrogenofosfato de potássio ( $K_2HPO_4$ ) com ácido clorídrico (HCl).

Tabela 4.5 – Valores da Força Iónica das soluções, número de pontos de cada titulação e valores de  $E^0$ ,  $S$ ,  $\chi^2$  e  $\sigma$  obtidos na titulação de calibração com HCl

Força Iónica I (mol dm <sup>-3</sup> )	Nº de pontos	$E^0$ (mV)	$S$	$\chi^2$	$\sigma$
0,1	41	393,16 (0,54) <sup>(a)</sup>	0,9990 (0,0009) <sup>(a)</sup>	10,25	3,2656
	41	394,65 (0,45)	0,9908 (0,0008)	2,59	2,7701
0,5	41	400,30 (0,21)	0,9998 (0,0004)	10,82	1,2840
	41	402,58 (0,23)	1,0024 (0,0004)	11,53	1,5069
	41	401,94 (0,20)	1,0030 (0,0003)	4,24	1,3255
0,8	41	403,86 (0,15)	1,0021 (0,0003)	2,59	0,9873
	41	404,72 (0,25)	1,0041 (0,0005)	6,35	1,6140
1,0	41	397,96 (0,44)	0,9913 (0,0009)	8,70	3,3180
	41	400,26 (0,25)	0,9966 (0,0005)	7,05	2,0336
	41	398,51 (0,35)	0,9948 (0,0007)	18,29	2,6984
1,5	41	404,83 (0,30)	0,9979 (0,0006)	7,25	2,4763
	41	405,44 (0,32)	0,9988 (0,0006)	15,02	2,5263
	41	406,18 (0,22)	0,9998 (0,0004)	10,00	1,8120
2,0	41	405,11 (0,29)	0,9975 (0,0006)	17,44	2,3170
	41	407,78 (0,25)	1,0012 (0,0005)	7,02	1,9271
2,5	41	414,37 (0,19)	1,0060 (0,0007)	7,58	1,5353
	41	386,78 (6,85)	0,9783 (0,0116)	88,51	41,5089
	41	413,67 (0,17)	1,0066 (0,0003)	9,07	1,3997
3,0	41	418,87 (0,21)	1,0104 (0,0004)	4,42	1,7226
	41	420,49 (0,39)	1,0104 (0,0008)	20,23	3,2247
	41	415,52 (0,31)	1,0102 (0,0006)	15,90	2,4866

Nota: Os valores que se encontram dentro de parênteses são os valores do erro calculados pelo programa.

Para as forças iónicas de 0,1; 0,8 e 2,0 só foram utilizados dois valores das três titulações efectuadas, foi eliminado um ensaio porque continha um erro muito elevado.

Na tabela 4.6, estão descritos os valores da força iónica das soluções e valores da segunda constante de ionização ( $pK_2$ ), bem como  $\chi^2$  e  $\sigma$  obtidos, para a titulação do hidrogenofosfato de potássio ( $K_2HPO_4$ ) com ácido clorídrico (HCl).

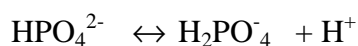
Tabela 4.6 – Valores da força iónica das soluções e valores de  $pK_2$ ,  $\chi^2$  e  $\sigma$  obtidos

Força Iónica I (mol dm <sup>-3</sup> )	Nº de pontos	$pK_2$	$\chi^2$	$\sigma$
0,1	75	6,840 (0,079)	14,92	2,7986
	76	6,814 (0,084)	12,84	3,1539
	76	6,785 (0,077)	10,86	2,6332
0,5	72	6,665 (0,068)	8,89	2,6139
	72	6,434 (0,078)	12,70	2,6777
	72	6,470 (0,043)	11,16	1,7900
0,8	73	6,324 (0,032)	3,38	1,1954
	73	6,050 (0,023)	16,97	1,2639
	73	6,512 (0,043)	5,75	1,4420
1,0	74	6,213 (0,032)	3,41	1,2697
	73	6,211 (0,045)	25,08	1,7660
	74	6,238 (0,058)	24,54	2,4738
1,5	75	6,216 (0,044)	10,24	1,6202
	75	6,222 (0,042)	3,23	1,3927
	75	6,214 (0,034)	15,75	1,0660
2,0	74	6,183 (0,059)	13,00	2,3279
	74	6,158 (0,028)	8,81	1,2015
	75	6,198 (0,030)	18,76	1,1450
2,5	75	6,185 (0,026)	12,45	1,0045
	75	6,067 (0,056)	19,67	2,3741
	76	6,138 (0,034)	12,81	1,5013
3,0	77	6,109 (0,025)	4,42	0,9444
	76	6,064 (0,021)	5,75	0,8537
	77	6,088 (0,032)	10,87	1,4663

Na titulação, foram adicionados incrementos de volume de titulante de 0,02 mL, logo número total de pontos é de 102. Como durante a titulação o eléctrodo combinado de vidro por vezes não tem tempo de estabilizar nos intervalos da adição de volume de titulante, o resultado não é o mais correcto, então excluem-se alguns valores no SUPERQUAD, os valores excluídos são normalmente os valores iniciais (devido à repetição do valor da f.e.m.), algum valor repetido ao longo da titulação (por exemplo dois valores de 28 para volumes de titulante consecutivos) exclui-se um, e os valores finais, em média excluem-se entre 20 a 30 pontos.

No gráfico de resíduos, dado pelo programa SUPERQUAD, estão indicados (com uma cruz) os valores que devemos excluir. A exclusão destes valores faz com que o erro seja minimizado, logo temos um valor de  $pK_2$  mais apropriado.

Sendo a segunda dissociação do ácido fosfórico dada pelo equilíbrio:



A constante de acidez estequiométrica é:

$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (4.3)$$

onde  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  são as concentrações de cada espécie em solução.

A Tabela 4.7 mostra os valores da força iónica, da raiz quadrada da força iónica e da média dos valores da segunda constante de ionização do ácido fosfórico ( $\text{pK}_2$ ). Com base nestes valores, construiu-se o gráfico da segunda constante de ionização ( $\text{pK}_2$ ) em função da raiz quadrada da força iónica, representado na figura 4.3.

Tabela 4.7 – Valores de  $\text{pK}_2$  em função da raiz quadrada da força iónica

I	$\sqrt{I}$	$\text{pK}_2$ (média)	dp
0,0	0,000	7,198 <sup>(a)</sup>	
0,1	0,316	6,801	0,022
0,5	0,707	6,523	0,088
0,8	0,894	6,259	0,167
1,0	1,000	6,221	0,032
1,5	1,225	6,217	0,003
2,0	1,414	6,179	0,014
2,5	1,581	6,130	0,042
3,0	1,732	6,087	0,016

(a) - Valor retirado da bibliografia ref<sup>(34)</sup>

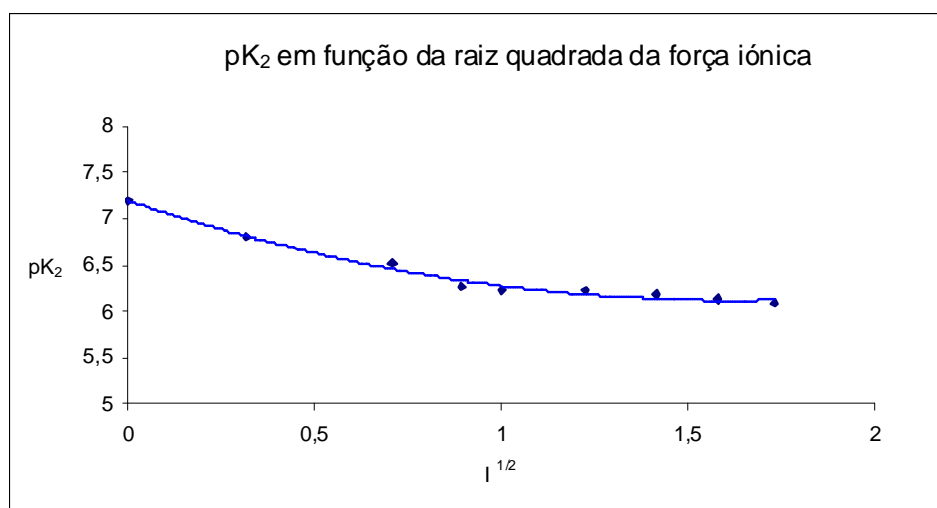


Figura 4.3 – Representação gráfica da segunda constante de ionização ( $\text{pK}_2$ ) em função da raiz quadrada da força iónica, para a titulação de hidrogenofosfato de potássio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) com ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )

A equação que relaciona o  $pK_2$  com  $\sqrt{I}$ , ilustrada na figura 4.3, é a equação que melhor se ajusta à curva da figura anterior.

:

$$pK_2 = 0,4136 I - 1,3345 I^{1/2} + 7,1928 \quad (4.4)$$

onde  $I$  é a força iónica das soluções tituladas e 7,1928 o valor do  $pK_2$  para o ácido fosfórico, com  $R^2$  igual a 0,9845.

Calcularam-se os valores de  $pK_2$  a partir da equação 4.4, equação da recta referente ao gráfico da segunda constante de ionização ( $pK_2$ ) em função da raiz quadrada da força iónica, para a titulação de hidrogenofosfato de potássio ( $K_2HPO_4$ ) com ácido clorídrico (HCl). Na tabela 4.8 estão representados os valores experimentais e calculados de  $pK_2$ , para se construir o gráfico das diferenças entre os valores experimentais de  $pK_2$  e os valores calculados de  $pK_2$  em função da força iónica, como está ilustrado na figura 4.4.

Tabela 4.8 – Valores das diferenças entre os valores de  $pK_2$  experimentais e os valores calculados

Força iónica	$pK_2$ experimental	$pK_2$ calculado	Diferença
0,0	7,198	7,193	0,005
0,1	6,801	6,812	-0,011
0,5	6,523	6,456	0,067
0,8	6,259	6,330	-0,071
1,0	6,221	6,271	-0,05
1,5	6,217	6,178	0,039
2,0	6,179	6,132	0,047
2,5	6,130	6,112	0,018
3,0	6,087	6,122	-0,035

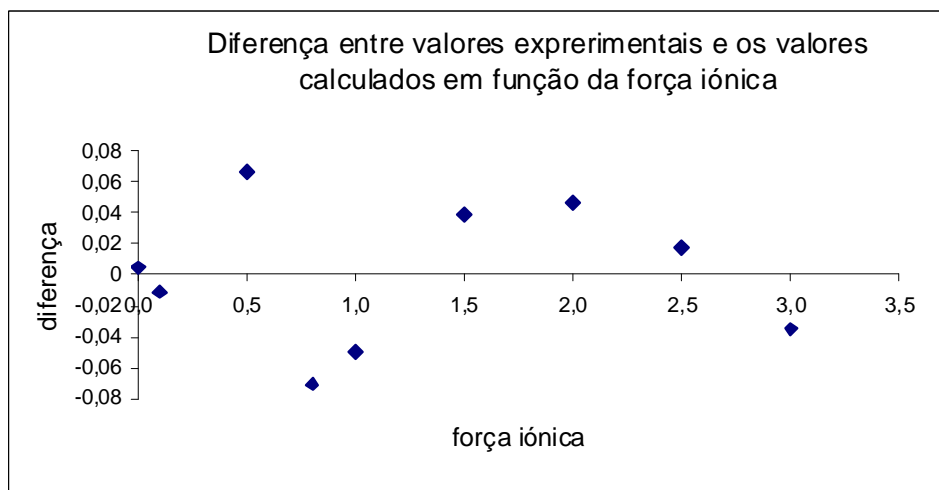


Figura 4.4 - Representação gráfica das diferenças entre os valores experimentais de  $pK_2$  e os valores calculados em função da força iônica.

Na figura 4.5, está feita a representação das duas variações de  $pK_2$  em função da raiz quadrada da força iônica, para a titulação com  $KH_2PO_4$  (a azul) e para a titulação com  $K_2HPO_4$  (a cor de rosa).

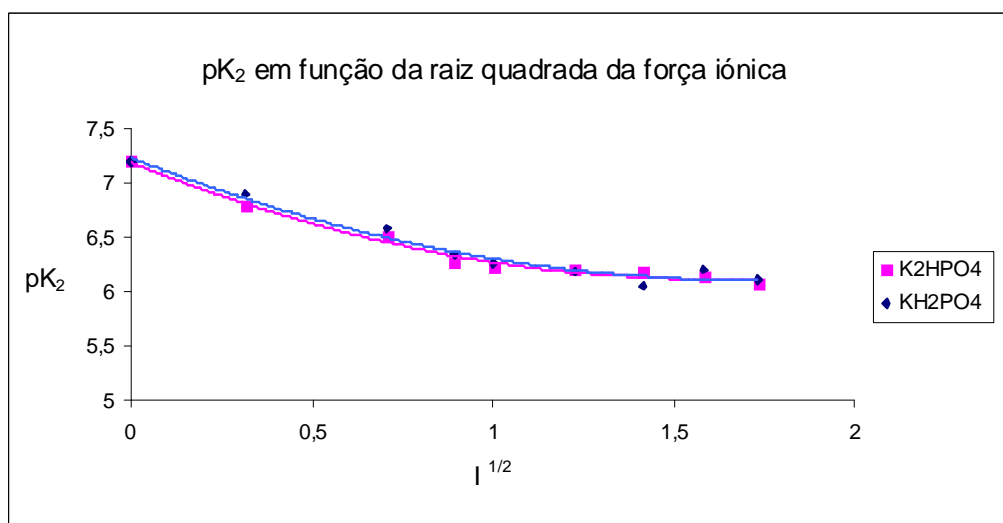


Figura 4.5 – Representação gráfica do  $pK_2$  em função da raiz quadrada da força iônica para a titulação de  $K_2HPO_4$  com HCl e  $pK_2$  em função da raiz quadrada da força iônica para a titulação de  $KH_2PO_4$  com KOH

## 4.2 – Discussão

Os dois tipos de titulações que foram efectuadas, do dihidrogenofosfato de potássio com hidróxido de potássio e do hidrogenofosfato de potássio com ácido clorídrico para diferentes forças iónicas entre 0,1 e 3,0 M, tiveram como objectivo o traçado das curvas da figura 4.5, isto é, a variação da segunda constante de ionização estequiométrica do ácido fosfórico ( $pK_2$ ) em função da raiz quadrada da força iónica. Como podemos observar, as duas curvas são praticamente coincidentes o que leva a concluir que o  $pK_2$  diminui com o aumento da força iónica, tanto usando dihidrogenofosfato de potássio como hidrogenofosfato de potássio. O valor de  $pK_2$  do ácido fosfórico termodinâmico, ou seja, para uma força iónica zero é 7,198<sup>(34)</sup> e o  $pK_2$  estequiométrico experimental do ácido fosfórico para uma força iónica de 3,0 é 6,087, como se observa nas tabelas 4.3 e 4.7.

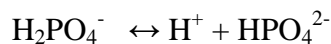
Pode-se afirmar, com base nas curvas obtidas que a cor-de-rosa (titulações entre o hidrogenofosfato de potássio com ácido clorídrico) é a que se aproxima mais da realidade porque o valor independente é 7,193 e o valor de  $pK_2$  publicado é 7,198<sup>(34)</sup>. Na curva a azul (titulação entre dihidrogenofosfato de potássio com hidróxido de sódio) o valor independente da equação de ajuste é 7,236, o que difere um pouco mais do valor de  $pK_2$  publicado.

Um dos factores que influenciaram as titulações, foi o eléctrodo combinado de vidro que foi usado inicialmente não estar a responder convenientemente, uma vez que durante as titulações do dihidrogenofosfato de potássio com hidróxido de potássio, para as forças iónicas de 0,1 e 0,5, efectuaram-se três ensaios, e nos três ensaios a resposta do eléctrodo não era semelhante. Procedeu-se então à troca do eléctrodo e a resposta deste foi semelhante nos três ensaios.

Outro factor que influenciou as primeiras titulações foi a temperatura, pois estas foram realizadas em Maio e a temperatura do laboratório era de cerca de 20 °C, o que levava um certo tempo a estabilizar o termóstato à temperatura pretendida (25 °C). As titulações do hidrogenofosfato de potássio com ácido clorídrico foram efectuadas em Junho, com uma temperatura no laboratório de cerca de 26,5 °C, verificando-se que o refrigerador manteve mais facilmente a temperatura de 25 °C, com estabilização da temperatura mais rápida.

Estes factores podem ter influenciado o facto de as curvas não serem coincidentes e o facto do valor independente da equação quadrática não ser o valor publicado (7,198)<sup>(34)</sup>, como era de esperar.

Para relacionar o pK estequiométrico obtido anteriormente com o pK termodinâmico, recorre-se à equação da segunda dissociação do ácido fosfórico.



Para se calcular o pK tem de se aplicar a seguinte equação que relaciona a constante estequiométrica e a constante termodinâmica (eq 4.5)

$$K^{\text{term}} = K^{\text{est}} \times \frac{\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{HPO}_4}}{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4}} \quad (4.5)$$

Para calcular os coeficientes de actividade,  $\gamma$ , recorreu-se ao modelo de Debye – Hückel (eq. 2.27 do capítulo 2).

$$\log \gamma_{\text{HPO}_4} = \frac{-A Z_{\text{HPO}_4}^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad (4.6)$$

onde A é o parâmetro de Debye – Hückel com o valor 0,509 A<sup>0</sup>, Z é a carga do ião, B é outro parâmetro de Debye – Hückel, a é a distância de aproximação máxima ao ião e I é a força iónica. Segundo a convenção de Bates – Guggenheim, Ba = 1,5 como descrito no capítulo 2. Calculou-se assim o log  $\gamma_{\text{HPO}_4}$  aplicando a (eq 4.6) e calculou-se pK estequiométrico (pK<sup>est</sup> (calc)) a partir do valor de pK termodinâmico aplicando a (eq 4.7). Com estes valores construiu-se o gráfico dos pKs estequiométricos calculados (pK<sup>est</sup> (calc)) e estequiométricos experimentais (pK<sup>est</sup> (exp)) em função da raiz quadrada da força iónica, como está ilustrado na figura 4.6.

$$\text{pK}^{\text{est}} = \text{pK}^{\text{term}} + \log \gamma_{\text{HPO}_4} \quad (4.7)$$

Tabela 4.9 – Valores da força iónica, da raiz quadrada da força iónica,  $\log \gamma_{\text{HPO}_4}$  e dos pKs estequiométrico e experimental.

I (mol dm <sup>-3</sup> )	$\sqrt{I}$	$\log \gamma_{\text{HPO}_4}$	pK <sup>est</sup> calculados	pK <sup>est</sup> experimentais(a)	
0.0	0,000	0,000	7,198	7,198	7,198
0,1	0,316	-0,436	6,761	6,989	6,801
0,5	0,707	-0,698	6,499	6,583	6,523
0,8	0,894	-0,777	6,420	6,345	6,259
1,0	1,000	-0,814	6,384	6,261	6,221
1,5	1,225	-0,879	6,319	6,187	6,217
2,0	1,414	-0,922	6,275	6,054	6,179
2,5	1,581	-0,954	6,243	6,202	6,130
3,0	1,732	-0,980	6,218	6,109	6,087

Nota: (a) os valores da quarta coluna são os valores de pK obtidos experimentalmente e apresentados nas tabelas 4.3 e 4.7

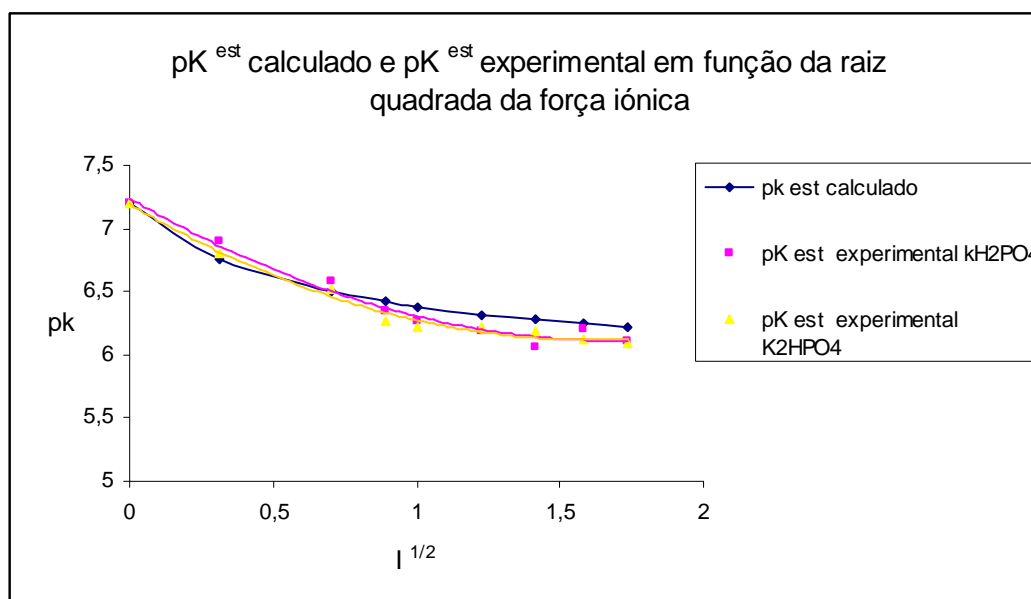


Figura 4.6 – Representação gráfica dos pK Estequiométrico e Experimental em função da raiz quadrada da Força Iónica

A curva a azul representa o pK estequiométrico calculado a partir da (eq 4.7), as curvas a cor-de-rosa e amarelo representam o pK estequiométrico experimental para as titulações do dihidrogenofosfato de potássio e do hidrogenofosfato de potássio respectivamente.

## Capítulo 5 – Conclusões

O ácido fosfórico há muito que é estudado como padrão primário por muitos investigadores.

Sorenson, investigador que definiu a escala de pH há 100 anos (em 1909), foi um dos primeiros a estudar os efeitos tampão dos sais do ácido fosfórico. Como os sais de sódio e potássio obedecem aos requisitos da IUPAC<sup>(11)</sup> pertencem ao grupo de padrões primários, na forma de hidrogenofosfato de sódio e dihidrogenofosfato de potássio.

Ao longo deste século, muitos investigadores estudaram a ionização do ácido fosfórico. Entre eles, Edwin Cohn, em 1927<sup>(21)</sup>, estudou a variação do  $pK_2$  do ácido fosfórico com a força iónica numa mistura de  $K_2HPO_4$  e  $KH_2PO_4$  e verificou que o  $pK_2$  decresce com o aumento da força iónica, o  $pK_2$  varia entre o valor termodinâmico 7,20 e 6,46, para forças iónicas entre 0,0 e 3,0 M.

Também Partanen e Covington<sup>(40)</sup> estudaram a variação de  $pK_2$  do ácido fosfórico, numa mistura dos dois tampões primários hidrogenofosfato de potássio ou sódio e dihidrogenofosfato de sódio ou potássio com a força iónica a diferentes temperaturas num intervalo de 0 e 60 °C.

Noutra investigação Juncas em 2006<sup>(41)</sup>, estudou a variação de  $pK_2$  do ácido fosfórico em função da força iónica no pH do plasma. Usando uma mistura de  $KH_2PO_4$  e  $K_2HPO_4$  com várias razões de concentração. Concluiu que o  $pK_2$  também decresce com o aumento da força iónica num intervalo de força iónica entre 0,0 e 1,0 M, variando entre o valor 7,20 e 6,50.

Neste trabalho estudou-se a variação do  $pK_2$  do ácido fosfórico com a força iónica num intervalo entre 0,0 e 3,0 M, usando hidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de potássio em meio de cloreto de potássio a 25 °C. Concluiu-se que o  $pK_2$  decresce com o aumento da força iónica tendo-se observado que o valor de  $pK_2$  estequiométrico experimental para uma força iónica de 3,0 M é 6,087, sendo o valor de  $pK_2$  termodinâmico, isto é, para uma força iónica zero é 7,198<sup>(34)</sup>.

Não se pode comparar este estudo com nenhum dos outros descritos anteriormente, porque não foram efectuados sob as mesmas condições, apesar de terem em comum a variação do  $pK_2$  do ácido fosfórico com a força iónica, mas em diferentes meios e a diferentes temperaturas.

Aplicando o modelo de Debye – Hückel, e calculando o  $pK$  estequiométrico e comparando com o respectivo  $pK$  experimental (figura 4.6) conclui-se que as curvas não são coincidentes como era de esperar. As curvas são praticamente coincidentes até força iónica cerca de 0,5 M e observa-se um afastamento a partir daquele valor o que significa que a equação usada para o cálculo do coeficiente de actividade (eq 4.6) não se aplica para esta gama de forças iónicas, uma vez que não entra em consideração com as interacções específicas entre iões.

Numa perspectiva de expansão deste estudo, no futuro poder-se-ia, para além de variar o  $pK_2$  do ácido fosfórico com a força iónica, variar também o  $pK_2$  com a temperatura.

## Bibliografia

- 1 - Bates R.G., "Determination of pH, Theory and Practice", Wiley, Inter Science publication, 2º Ed, EUA (1982)
- 2 - Hamer, W. J. e Acree, S. F., J. Res. Nat. Bur. Stand, 23, 647 (1939)
- 3 - Harner, H. S. e Ehlers, R.W., J. Am. Chem. Soc, 54,1350 (1932)
- 4 - Harner, H. S. e Ehlers, R.W., J. Am. Chem. Soc, 55, 652 (1933)
- 5 - Harner, H. S. e Embree, N.D., J. Am. Chem. Soc, 57,1669 (1935)
- 6 - Covington A. K., Bates, R. G. and Durst R. A., Pure Appl. Chem, 57, 531 (1985)
- 7 - Bates R.G., Guggenheim E., Pure Appl. Chem, 163 -168 (1960)
- 8 - [http://www.inforpedia.pt/\\$acido-fosforico](http://www.inforpedia.pt/$acido-fosforico)
- 9 - Chang, R., "Química", McGraw Hill, 5ª edição, Lisboa, 1994
- 10 - Spitzer, P., "Traceable measurements of pH", J. Solution Chem., Springer (2000)
- 11 - Buck, R.P., "Measurements of pH, Definition, Standards and procedures", IUPAC recommendations, Pure Appl. Chem, 74, 11, 2169 -2200 (2002)
- 12 - Galster, H., "pH Measurements; fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation", VCH, Alemanha, 1991
- 14 - Bates R.G. and Robinson R.A., J. Solution Chem, 9, 455 (1980)
- 15 - Brett, A.M., Brett C.M., "Electroquímica, princípios, métodos e aplicações", livraria Almedina, Coimbra, 1996
- 16 - Harvey D., "Modern Analytical Chemistry", 1ª Ed, McGraw- Hill, 2000
- 17 - Harris, D. C., "Quantitative Chemical Analysis", 5ª Ed, Feeman and Company, 2000
- 18 - Spitzer P., Metrologia 33, 95 (1996), 34, 375 (1997)
- 19 - Good N.E, Wright G. D., Biochem. J. S. 467 (1996)
- 20 - Bates, R.G. ; Guggenheim E., Pure Appl Chem, 1, 163-168 (1960)
- 21 - Buck R.P. and Lindner E., Pure Appl. Chem., 66; 2527 (1994)
- 22 - Conh, E.J., J. Am Chem. Soc, 49, 173 (1927)
- 23 - Bates R.G. and Acree S.F., J. Res. Natl. Bur. Stand, 30, 129 (1943)
- 24 - Bates R.G. and Acree S.F., J. Res. Natl. Bur. Stand, 34, 373 (1945)
- 25 - Bates R.G. and Acree S.F., J. Res. Natl. Bur. Stand, 66, 179 (1962)
- 26 - Partenem J., Minkkinen P., J. Solution Chem, 26, 7 (1997)
- 27 - Lito, M.J.G., Camões M.F.G., Ferra M.I.A. e Covington A.K., Anal Chem Acta, 239, 129 (1990)
- 28 - Covington A.K. e Ferra M.I.A., J Solution Chem, 23, 1 (1994)

- 29 - Chan C.Y., Eng Y.W. e Eu K.S. , J Chem Eng Data, 40,685 (1995)
- 30 - Pitzer K.S. e Silvester L.F., J. Solution Chem, 5, 269 (1976)
- 31 - Archer D.G. e Wang P., J. Phys Chem, Ref, Data 19, 371 (1990)
- 32 - Bates R.G., Guggenheim E.,Pure Appl. Chem, 1 -168 (1960)
- 33 - Gans, P; Sabatini, Ae Vacca, A, J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 1195, (1985)
- 34 - Vacca, A e Sabatini, A, “Computational Methods for the determination of stability constants“, New York, Ed D.J. Legget, plenum, 1985
- 35 – Harned, H.S. e Owen, B.B., “ The physical chemistry of electrolytic solutions“, 3<sup>a</sup> ed, New York, Reinhold Publishing corpoartion, Pag 638 – 752, 1958
- 36- Hamilton, W.C., “Statistics in physical science“, New York, The Ronald press, (pag 127), 1964
- 37- Bologni, L, Sabatini, A e Vacca, A, Inog. Chem. Acta, 69-71, (1983)
- 38 – Instruções do ficheiro Super.txt que acompanha o programa SUPERQUAD.
- 39 – Nunes, M.H. “ Estudo do padrão acetato para a medição de pH: aplicação da teoria de Pitzer“, Covilhã, 2000 (tese)
- 40 – Gans, P., Sabatini, A. e Vacca, A., Talanta, elsevier, 43, 1739 – 1753, (1996)
- 41 – Partenen, J.I.e Covington, A.K., J. Chem. Eng. Data, 50 (5), 1502-1509, (2005)
- 42 – Juncas, R.L., Analytical Biochemistry, Elsevier, 349, 1-15, (2006)

**Anexos****Anexo 1 – Output** do programa SUPERQUAD para titulação de  $K_2HPO_4$  com HCl, titulação de fosfato

20:44 on 15 Jul 2009

fosfato

MAXIT	IPRIN	MODE	TOL	ACCM	RELAC
20	9	0	0.10E-03	0.10E-74	0.298023E-07

Reactant 1- KOH  
Reactant 2- Fosfato

The Temperature of Solution(s) is 25.00

	Formation Constants	Log Betas	Refinement Keys	Stoichiometric Coefficients
A	0.1500E-13	-13.8240	0	-1 0
B	1.5776E 7	7.1980	1	1 1

1 Formation Constants to be refined

Curve 1 Initial Volume 50.00  
Titre volume error 0.00780 Millilitres

Reactant	Initial No of Millimoles	Titrant Moles/Litre	Standard Potential MilliVolts	Electrode Error
KOH	0.00000	0.50000	403.85800	0.50000
Fosfato	0.25000	0.00000	No Electrode	

Point	Titre	-Log 1	E.M.F.	Weight
1	0.040	7.470	-39.00	0.08
2	0.060	7.420	-36.00	0.03
3	0.080	6.964	-9.00	0.03
4	0.120	6.829	-1.00	1.22
5	0.140	6.846	-2.00	0.12
6	0.160	6.576	14.00	0.14
7	0.180	6.627	11.00	0.65
8	0.200	6.441	22.00	0.09
9	0.220	6.357	27.00	0.29
10	0.260	6.256	33.00	1.50
11	0.280	6.239	34.00	0.16
12	0.600	2.950	229.00	0.11
13	0.620	2.865	234.00	0.27
14	0.640	2.781	239.00	4.00
15	0.660	2.832	236.00	0.56
16	0.680	2.680	245.00	0.29
17	0.700	2.697	244.00	3.15
18	0.720	2.629	248.00	0.29
19	0.740	2.562	252.00	0.54
20	0.760	2.528	254.00	3.98
21	0.780	2.545	253.00	3.93
22	0.800	2.511	255.00	0.62
23	0.820	2.460	258.00	2.19
24	0.840	2.460	258.00	0.71
25	0.860	2.376	263.00	1.04

## Segunda Constante de Ionização do Ácido Fosfórico

26	0.880	2.393	262.00	3.98
27	0.900	2.359	264.00	1.49
28	0.920	2.342	265.00	1.40
29	0.940	2.309	267.00	3.85
30	0.960	2.342	265.00	3.75
31	0.980	2.309	267.00	0.83
32	1.000	2.275	269.00	2.81
33	1.020	2.275	269.00	2.81
34	1.040	2.241	271.00	0.83
35	1.060	2.207	273.00	3.75
36	1.080	2.241	271.00	3.93
37	1.100	2.207	273.00	2.49
38	1.120	2.207	273.00	0.98
39	1.140	2.140	277.00	1.40
40	1.160	2.157	276.00	2.33
41	1.180	2.157	276.00	2.05
42	1.200	2.123	278.00	2.33
43	1.220	2.123	278.00	3.75
44	1.240	2.106	279.00	2.19
45	1.260	2.089	280.00	3.62
46	1.280	2.089	280.00	3.47
47	1.300	2.072	281.00	3.47
48	1.320	2.072	281.00	3.62
49	1.340	2.056	282.00	2.33
50	1.360	2.039	283.00	2.19
51	1.380	2.022	284.00	3.75
52	1.400	2.039	283.00	2.19
53	1.420	1.988	286.00	2.19
54	1.440	2.005	285.00	3.75
55	1.460	1.988	286.00	1.92
56	1.480	1.971	287.00	3.98
57	1.500	1.988	286.00	2.81
58	1.520	1.988	286.00	2.05
59	1.540	1.954	288.00	2.19
60	1.560	1.954	288.00	3.85
61	1.580	1.954	288.00	3.15
62	1.600	1.937	289.00	3.98
63	1.620	1.954	288.00	3.93
64	1.640	1.937	289.00	2.19
65	1.660	1.921	290.00	2.33
66	1.680	1.904	291.00	3.47
67	1.700	1.904	291.00	3.85
68	1.720	1.904	291.00	2.33
69	1.740	1.870	293.00	1.31
70	1.760	1.853	294.00	4.00
71	1.780	1.870	293.00	1.16

71 Data points in Curve 1

71 Data points have been read in corresponding to 1 Titration Curve(s)

fosfato

4 Iterations

Refinement	Terminated Successfully		Probability		Frequency Partial	
	Class	Limits	Calc	Obs	Calc	Obs Chi-
	Lower	Higher				
1	-0.10000E+76	-0.19574E+01	0.1250	0.1268	8.9	9 0.002
2	-0.19574E+01	-0.11489E+01	0.1250	0.0986	8.9	7 0.396
3	-0.11489E+01	-0.54296E+00	0.1250	0.1268	8.9	9 0.002
4	-0.54296E+00	0.00000E+00	0.1250	0.1408	8.9	10 0.143
5	0.00000E+00	0.54296E+00	0.1250	0.1549	8.9	11 0.509

## Segunda Constante de Ionização do Ácido Fosfórico

6	0.54296E+00	0.11489E+01	0.1250	0.1408	8.9	10 0.143
7	0.11489E+01	0.19574E+01	0.1250	0.0563	8.9	4 2.678
8	0.19574E+01	0.10000E+76	0.1250	0.1549	8.9	11 0.509

Chi-Squared = 4.38

Chi Squared should be less than 12.60 at the 95 percent confidence level

Sigma = 1.7021

	Value	Rel Std Dev	Log Beta	Std Deviation		
Beta A Constant	0.14997E-13		-13.82400		-1	0
Beta B Refined	2.42375E 6	0.1052	6.38449	0.04830	1	1
	Curve	Initial Value	Final Value	Std Dev		
EZero	KOH	1	403.85800	405.02248	1.27335	
El. Slope	KOH	1	1.00210	0.99521	0.00978	

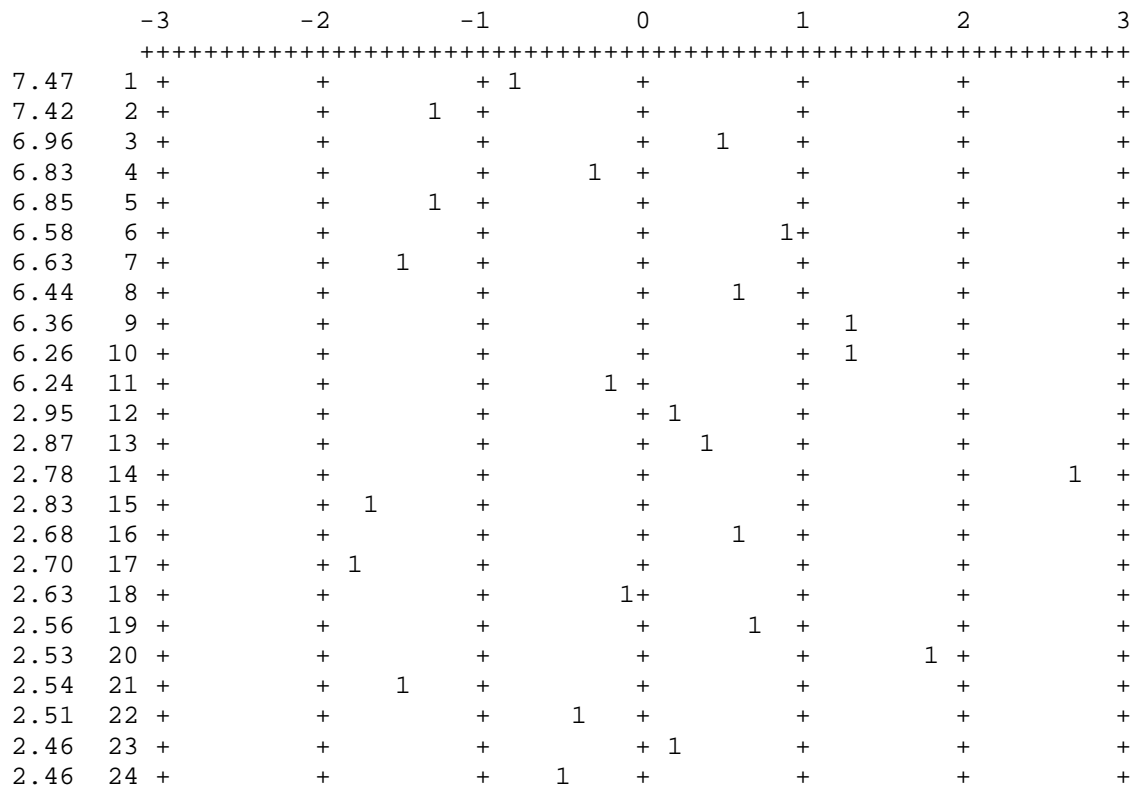
Curve 1 Sigma = 1.6657

	Obsd	Calc	Difference	Weight	
	Potential	Potential	in mV	in pH	
1	-39.00	-36.32	-2.683	-0.045	0
2	-36.00	-24.75	-11.250	-0.190	0
3	-9.00	-16.15	7.152	0.121	0
4	-1.00	-3.14	2.141	0.036	0
5	-2.00	2.22	-4.219	-0.071	0
6	14.00	7.13	6.873	0.116	0
7	11.00	11.72	-0.719	-0.012	15
8	22.00	16.09	5.907	0.100	0
9	27.00	20.32	6.678	0.113	0
10	33.00	28.59	4.411	0.074	0
11	34.00	32.73	1.265	0.021	0
12	229.00	226.92	2.078	0.035	0
13	234.00	231.59	2.410	0.041	0
14	239.00	235.54	3.461	0.058	2
15	236.00	238.96	-2.960	-0.050	1
16	245.00	241.98	3.022	0.051	0
17	244.00	244.68	-0.677	-0.011	22
18	248.00	247.12	0.881	0.015	0
19	252.00	249.35	2.653	0.045	0
20	254.00	251.40	2.604	0.044	1
21	253.00	253.29	-0.293	-0.005	82
22	255.00	255.06	-0.058	-0.001	217
23	258.00	256.71	1.291	0.022	0
24	258.00	258.26	-0.259	-0.004	17
25	263.00	259.72	3.280	0.055	1
26	262.00	261.10	0.899	0.015	0
27	264.00	262.41	1.588	0.027	0
28	265.00	263.66	1.343	0.023	0
29	267.00	264.84	2.155	0.036	1
30	265.00	265.98	-0.979	-0.017	15
31	267.00	267.06	-0.064	-0.001	208
32	269.00	268.10	0.895	0.015	0
33	269.00	269.10	-0.104	-0.002	279
34	271.00	270.07	0.934	0.016	0
35	273.00	270.99	2.008	0.034	1
36	271.00	271.89	-0.885	-0.015	16
37	273.00	272.75	0.252	0.004	17
38	273.00	273.58	-0.582	-0.010	6
39	277.00	274.39	2.611	0.044	1
40	276.00	275.17	0.829	0.014	0

Segunda Constante de Ionização do Ácido Fosfórico

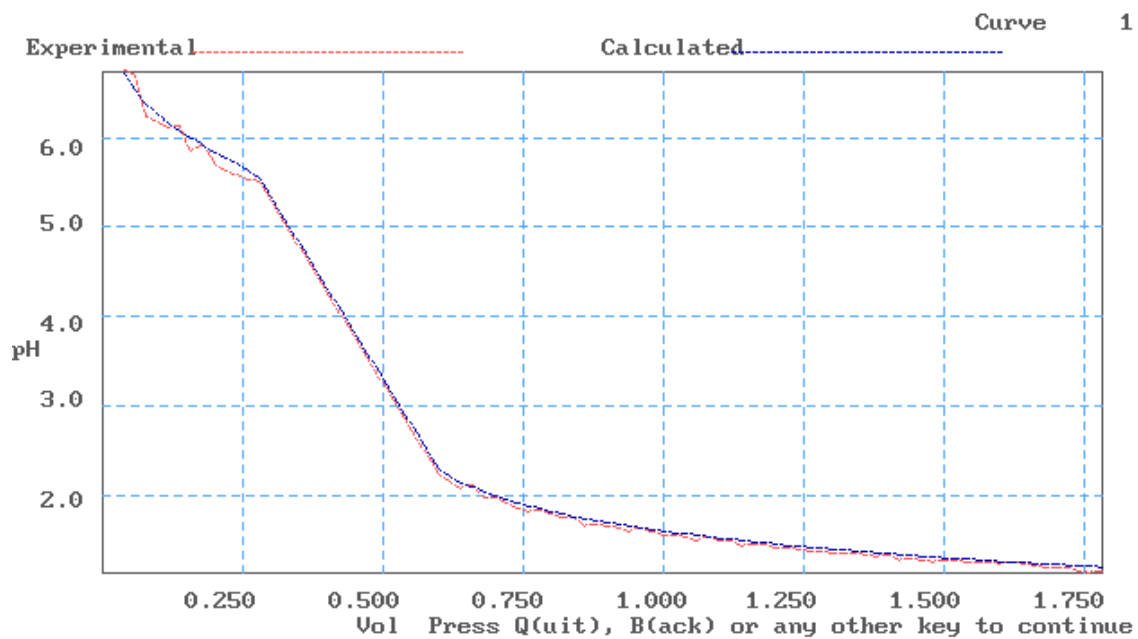
41	276.00	275.93	0.070	0.001	276
42	278.00	276.67	1.334	0.023	0
43	278.00	277.38	0.619	0.010	1
44	279.00	278.08	0.924	0.016	0
45	280.00	278.75	1.247	0.021	0
46	280.00	279.41	0.589	0.010	1
47	281.00	280.05	0.947	0.016	0
48	281.00	280.68	0.321	0.005	10
49	282.00	281.29	0.711	0.012	0
50	283.00	281.88	1.115	0.019	0
51	284.00	282.47	1.533	0.026	1
52	283.00	283.04	-0.035	-0.001	1343
53	286.00	283.59	2.409	0.041	1
54	285.00	284.13	0.865	0.015	0
55	286.00	284.67	1.333	0.022	0
56	287.00	285.19	1.812	0.031	1
57	286.00	285.70	0.302	0.005	8
58	286.00	286.20	-0.198	-0.003	54
59	288.00	286.69	1.313	0.022	0
60	288.00	287.17	0.832	0.014	0
61	288.00	287.64	0.361	0.006	5
62	289.00	288.10	0.898	0.015	0
63	288.00	288.56	-0.555	-0.009	23
64	289.00	289.00	-0.001	0.000	1069760
65	290.00	289.44	0.561	0.009	0
66	291.00	289.87	1.131	0.019	0
67	291.00	290.29	0.708	0.012	0
68	291.00	290.71	0.293	0.005	7
69	293.00	291.12	1.884	0.032	0
70	294.00	291.52	2.482	0.042	2
71	293.00	291.91	1.086	0.018	0

Residuals Plots - Units of SD 1.7021



## Segunda Constante de Ionização do Ácido Fosfórico

2.38	25	+		+		+		+	1		+		+
2.39	26	+		+		1+		+			+		+
2.36	27	+		+		+		+	1		+		+
2.34	28	+		+		+		+	1		+		+
2.31	29	+		+		+		+		1	+		+
2.34	30	+	1+		+	+		+			+		+
2.31	31	+		+		1		+			+		+
2.27	32	+		+		1		+			+		+
2.27	33	+		+	+1			+			+		+
2.24	34	+		+		1		+			+		+
2.21	35	+		+		+		+		1	+		+
2.24	36	+	1		+	+		+			+		+
2.21	37	+		+		1		+			+		+
2.21	38	+		+	1			+			+		+
2.14	39	+		+		+		+		1	+		+
2.16	40	+		+		1+		+			+		+
2.16	41	+		+	1			+			+		+
2.12	42	+		+		+		+	1		+		+
2.12	43	+		+		1		+			+		+
2.11	44	+		+		1		+			+		+
2.09	45	+		+		+		+	1		+		+
2.09	46	+		+		1		+			+		+
2.07	47	+		+		+		+	+1		+		+
2.07	48	+		+	1			+			+		+
2.06	49	+		+		1+		+			+		+
2.04	50	+		+		+		+	1		+		+
2.02	51	+		+		+		1			+		+
2.04	52	+		+	1			+			+		+
1.99	53	+		+		+		+		1	+		+
2.00	54	+		+		1		+			+		+
1.99	55	+		+		+		+	1		+		+
1.97	56	+		+		+		+		1	+		+
1.99	57	+		+	1			+			+		+
1.99	58	+		+	1			+			+		+
1.95	59	+		+		+		+	1		+		+
1.95	60	+		+		1		+			+		+
1.94	61	+		+	1			+			+		+
1.94	62	+		+		+		+	+1		+		+
1.95	63	+	1		+	+		+			+		+
1.94	64	+		+	1			+			+		+
1.92	65	+		+		1		+			+		+
1.90	66	+		+		+		+	1		+		+
1.90	67	+		+		1+		+			+		+
1.90	68	+		+	1			+			+		+
1.87	69	+		+		+		1			+		+
1.85	70	+		+		+		+			1		+
1.87	71	+		+		+	1				+		+
+++++													



fosfato  
Residuals Plot - Units of SD 1.70

