

APROXIMACIÓNS NOS CÁLCULOS DO PH EN DISOLUCIÓNS REGULADORAS

A. Vidal González*
Instituto Rosalía de Castro
Santiago de Compostela

INTRODUCCIÓN

Nas explicacións das teorías científicas, e máis concretamente no caso de que a explicación supoña certo cálculo, é frecuente non atopar nos tratados correspondentes xustificacións rigorosas ou desenvolvementos axeitados. Semella que segue a ter validez a idea da 'autoridade transmitida' da ciencia antiga, contra a que se ergue valente-

mente Galileo, sentando as bases do moderno pensamento científico.

Sen lla negar ós autores de libros de ciencia, o criterio de autoridade non abonda. O porqué das cousas é a razón de ser das ciencias e, polo mesmo, debe se-lo que nos guíe no noso estudio e no noso labor docente.

Esa falta de explicitación é a que se presenta no caso das disolucións reguladoras. Nos tratados de Química



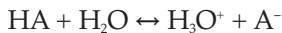
Laboratorio de Química. *L'Encyclopedie*, Diderot et D'Alembert.

* Catedrático de Física e Química.

non se atopa unha xustificación nin dos erros cometidos ó face-las oportunas aproximacións nos cálculos nin os propios límites entre os que se debe entender que as ditas disolucións cumpren o seu cometido regulador. Isto é o que se tenta cubrir neste traballo.

CÁLCULOS

O cálculo exacto da concentración de hidroxenións nunha disolución formada por un ácido feble e un sal soluble deste (ou por base feble e un sal desta), esixe ter en conta, dunha banda, o equilibrio



a constante do que vén dada pola expresión

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

Doutra banda, ten de se cumprir tanto o balance de materia como o eléctrico. Se chamamos

$$c = [\text{HA}]_0$$

$$c' = [\text{MA}]_0$$

ás concentracións iniciais de ácido e de sal, o balance de materia é

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c + c'$$

e o balance eléctrico,

$$[\text{M}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

ou, o que é o mesmo,

$$c' + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Tamén, tendo en conta que estamos a traballar en disolucións acuosas,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Das anteriores ecuacións dedúcese

$$[\text{A}^-] = c' + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{HA}] = c + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Levados estes valores á ecuación (1), dedúcese

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (K_a + c')[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + cK_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_aK_w = 0 \quad (2)$$

Esta ecuación, aínda que subministra o valor exacto da concentración de hidroxenións, non é de doada resolución. Tampouco é imprescindible o seu emprego, xa que, agás casos excepcionais (valores de K_a e das concentracións moi cativos), o derradeiro termo (K_aK_w) é pequeno abondo como para non o ter en conta. Deste xeito, a ecuación (2) pódese simplificar ata unha ecuación de segundo grao:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_a + c')[\text{H}_3\text{O}^+] - (K_w + cK_a) = 0$$

sendo a concentración de hidroxenións

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(K_a + c') + \sqrt{(K_a + c')^2 + 4cK_a}}{2} \quad (3)$$

Este valor da concentración dos ións $[H_3O^+]$ é perfectamente representativo (xa foi recomendado o emprego desta ecuación por Bishop no ano 1960 ⁽¹⁾) agás, como xa dixemos anteriormente, nos casos en que K_a e as concentracións de ácidos e bases sexan moi cativos, nos que habería que facer outras simplificacións.

Nos casos en que K_a é desprezable fronte a c' , a simplificación da ecuación (2) lévanos a

$$[H_3O^+] = \frac{cK_a}{c} \quad (4)$$

ecuación que dá resultados axeitados nunha gran cantidade de casos.

Considerando que a ecuación de segundo grao é suficientemente boa para dar conta da concentración dos hidroxenións, xorde a dúbida de ata qué punto é aplicable a ecuación simplificada (4). Se tomamos como exacto o valor da concentración de hidroxenións que se tira da ecuación (3) e como valor aproximado o correspondente á ecuación (4), podemos escribir, para os valores do pH *exacto* e aproximado,

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

$$pH^* = -\lg[H_3O^*]$$

onde o asterisco denota o valor aproximado.

A inexactitude no valor do pH virá dada pola diferenza entre os dous valores anteriores:

$$\Delta pH = pH - pH^* = -\lg \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^*]}$$

de onde

$$\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^*]} = 10^{-\Delta pH} = x$$

Substituíndo os valores de $[H_3O^+]$ e de $[H_3O^*]$ definidos polas ecuacións (3) e (4), tense

$$\frac{-(K_a + c') + \sqrt{(K_a + c')^2 + 4cK_a}}{2} = x \frac{cK_a}{c'}$$

Facendo os oportunos cálculos chégase ó resultado

$$K_a = c'^2 \frac{c-x}{c^2x^2 + cc'x} \quad (5)$$

que nos permitirá establecer-lo límite que ha de cumprir K_a para unha determinada aproximación no valor do pH.

Se consideramos que a concentración de hidroxenións dada pola ecuación (3) é satisfactoria (valor exacto), a inexactitude no valor do pH que tereamos ó toma-lo valor de $[H_3O^*]$ que subministra a ecuación (4) será

$$\Delta pH = -\lg[H_3O^+] - \lg[H_3O^*] = -\lg \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^*]}$$

onde o asterisco fai referencia ó valor aproximado. Do resultado anterior podemos deducir

$$\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^*]} = 10^{-\Delta pH} = x$$

e

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Substituíndo os valores destas concentracións dadas polas ecuacións (3) e (4), resulta

$$\frac{-(K_a + c') + \sqrt{(K_a + c')^2 + 4cK_a}}{2} = x \frac{cK_a}{c'}$$

Facendo os cálculos oportunos, chegamos a concluír que

$$K_a = c'^2 \frac{c - cx}{c^2 x^2 + cc'x}$$

Para simplificar un pouco a expresión anterior, podemos considerar que $c' = nc$, sendo n a relación existente entre as dúas concentracións. Deste xeito,

$$K_a = n \frac{c - cx}{x^2 + nx} \quad (5)$$

A expresión anterior permítenos, unha vez coñecida a aproximación desexada para o valor do pH e mailas concentracións de ácido e de sal, determina-lo valor límite superior que ha te-la constante de acidez para poder aplica-la ecuación simplificada (4).

Se consideramos unha aproximación dunha décima no valor do pH, o de x será

$$x = 10^{-0.1} = 0,79\dots$$

Polo tanto, se tomamos para x o valor de 0,8 a inexactitude no pH será inferior a 0,1. Con este valor,

$$K_a = n \frac{c - 0,8c}{0,8^2 - 0,8n} = \frac{nc}{3,2 + 4n}$$

de xeito que, para $n = 1$ ($c' = c$),

$$K_a = \frac{c}{7,2} \approx 0,14c$$

Para $n = 0,1$ ($c' = 0,1c$),

$$K_a = \frac{c}{36} \approx 0,028c$$

Por último, para $n = 10$ ($c' = 10c$), o valor da constante será

$$K_a = \frac{c}{43,2} \approx 0,23c$$

Redondeando os resultados anteriores, podemos concluír que para ter un erro no pH inferior a unha décima, a constante de acidez ha de estar comprendida, aproximadamente, entre a quinta e a cuadraxésima parte da concentración do ácido.

Se a exactitude que se desexa é inferior a unha centésima no valor do pH, o de x é 0,98, resultando

$$K_a = n \frac{c}{48 + 49n}$$

e, para $n = 1$,

$$K_a = \frac{c}{97} \approx 0,01c$$

Para $n = 0,1$,

$$K_a = \frac{c}{529} \approx 0,002c$$

Para $n = 10$,

$$K_a = \frac{c}{53,8} \approx 0,02c$$

Polo tanto, cando a exactitude que se desexa no pH é inferior a unha centésima, K_a ha de estar comprendida, aproximadamente, entre a quincuaxésima e a cincocentésima parte da concentración do ácido.

Obviamente, os mesmos resultados cabe esperar para unha disolución reguladora composta por unha base feble e un sal desta.

Os límites de $n = 10$ e $n = 0,1$ que manexamos anteriormente, tomámoslos de F. Bermejo⁽²⁾, quen se limita a comentar que a capacidade reguladora se restrinxe, en xeral, ás relacións [ácido] = 10[sal] e [ácido] = 0,1[sal], sen xustificar estes extremos.

É certo que a definición de disolución reguladora non precisa nin as cantidades de ácido ou base que se lle poden engadir, nin as variacións no valor do pH que se poden considerar admisibles. Esta imprecisión fai que o intento de cuantificación non teña máis ca un carácter orientativo. De tódolos xeitos, cómpre facer unha análise razoablemente correcta.

Partindo da ecuación (4), e tomando $c' = nc$, a concentración de ións hidronio virá dada por

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c}{c'} K_a = \frac{c}{nc} K_a = \frac{K_a}{n}$$

e o pH por

$$\text{pH} = -\lg K_a + \lg n \quad (6)$$

Ó engadir unha pequena cantidade de base forte, desaparecerá un tanto por un, α , do ácido, sendo a nova concentración $c(1-\alpha)$. Por outra banda, a concentración do sal aumentará na cantidade $c\alpha$. A nova concentración de hidroxenións será

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c(1-\alpha)}{nc + c\alpha} K_a = \frac{1-\alpha}{n + \alpha} K_a$$

e o pH resultante

$$\text{pH}' = -\lg K_a - \lg \frac{1-\alpha}{n + \alpha} \quad (7)$$

O incremento resultante no valor do pH virá dado, entón, por

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}' - \text{pH} = \lg \frac{n + \alpha}{n(1-\alpha)} \quad (8)$$

Se o que engadimos é un pouco de ácido forte, α representará o tanto por un de sal desaparecido, sendo a súa nova concentración $c'(1-\alpha) = nc(1-\alpha)$. A concentración de ácido aumentará na cantidade $c'\alpha = nc\alpha$. A concentración resultante de hidronio será agora

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c + nc\alpha}{nc(1-\alpha)} K_a = \frac{1 + n\alpha}{n(1-\alpha)} K_a$$

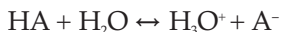
e o pH

$$\text{pH}' = -\lg K_a - \lg \frac{1 + n\alpha}{n(1-\alpha)} \quad (9)$$

resultando para a variación do pH

$$\Delta\text{pH} = 1\text{g} \frac{1 + n\alpha}{1 - \alpha} \quad (10)$$

As ecuacións (8) e (10) poden dar idea dos valores límites de n , sempre que fixemos de antemán o valor de α e a variación do pH admisible. É indubidable que tanto un coma outro teñen, pola falta de precisión na definición de disolución reguladora, á que xa fixemos mención, un carácter moi subxectivo. En efecto, ¿cantas décimas de variación no valor do pH poden ser consideradas axeitadas?; ¿que podemos entender por pequenas adicións de ácido ou base forte? Ámbalas dúas preguntas non teñen resposta definida, aínda que se poden establecer supostos razoables. Así, para o grao de eliminación de ácido ou sal (α) é lóxico supoñer-lo límite inferior superior ó 1 %. Confírmase isto polo feito de que, nesas condicións, a variación do pH dunha disolución dun ácido feble é practicamente nula. En efecto, se considerámo-lo equilibrio



a concentración de hidroxenións virá dada, aproximadamente, por

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{[\text{HA}]\text{K}_a} = \sqrt{c\text{K}_a}$$

Se a concentración de ácido diminúe na cantidade $c\alpha$, a nova concentración de H_3O^+ será

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c(1 - \alpha)\text{K}_a}$$

sendo a diferenza no valor do pH

$$\Delta\text{pH} = -1\text{g}[\text{H}_3\text{O}^+] + 1\text{g}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2}1\text{g}(1 - \alpha)$$

que desenvolvida en serie sería

$$\Delta\text{pH} = -\frac{1}{21\text{n}10} \left(-\alpha - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{3} - \dots \right)$$

Deste xeito, para $\alpha = 0,01$ (1 %) a diferenza de pH, despois de engadida a base á disolución ácida, sería menor de 23 dezmilésimas. Da mesma maneira, para $\alpha = 0,05$, o aumento no valor do pH sería inferior a 11 milésimas.

Analogamente, a adición dun ácido forte suporía unha concentración de hidroxenións

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c(1 + \alpha)\text{K}_a}$$

cunha variación no pH

$$\Delta\text{pH} = -1\text{g}[\text{H}_3\text{O}^+] + 1\text{g}[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2}1\text{g}(1 + \alpha)$$

e, desenvolvido en serie,

$$\Delta\text{pH} = \frac{1}{21\text{n}10} \left(\alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{3} - \dots \right)$$

Para $\alpha = 0,01$, a variación do pH é inferior a 22 dezmilésimas. E, para $\alpha = 0,05$, a variación é menor de 11 dezmilésimas.

Este resultado permitiranos tomar como límite inferior de α o valor de 0,05. Como límite superior podemos supoñer un 0,3, o que xa implica unha gran cantidade relativa de especie forte engadida.

Con estes límites, podemos agora determina-las variacións de pH que experimentan as disolucións reguladoras en función da relación [concentra-

ción de sal]/[concentración de ácido]. Na táboa seguinte, *b* e *a* indican a adición de base ou de ácido, respectivamente.

		n = 0,05	n = 0,1	n = 1	n = 10	n = 20
$\alpha = 0,05$	a	0,32	0,20	0,04	0,02	0,02
	b	0,02	0,02	0,04	0,20	0,32
$\alpha = 0,10$	a	0,52	0,35	0,09	0,05	0,05
	b	0,05	0,05	0,09	0,35	0,52
$\alpha = 0,15$	a	0,67	0,47	0,13	0,08	0,07
	b	0,07	0,08	0,13	0,47	0,67
$\alpha = 0,20$	a	0,80	0,57	0,18	0,11	0,10
	b	0,10	0,11	0,18	0,57	0,80
$\alpha = 0,30$	a	1	0,76	0,27	0,17	0,16
	b	0,16	0,17	0,27	0,76	1



O alquimista, Teniers, século XVII. Desde que no ano 1597 o alquimista Andreas Livau escribiu *Alchemia*, onde determina a preparación do ácido clorhídrico, entre outros, sen caer no misticismo, a química nace como ciencia, ó tempo que a alquimia se arredou dela para sempre.

Os valores sombreados en escuro corresponden a variacións do pH excesivas, na dereita da táboa debido a adición de base, e, na esquerda, a adición de ácido. Os sombreados máis en claro, atópanse no límite do admisible.

Nótase que a capacidade reguladora, dentro dunha marxe inferior a cinco unidades de pH, por riba ou por baixo, está efectivamente restrinxida a relacións de concentración sal/ácido entre 10 e 0,1.

As disolucións nas que a relación de concentracións é 1:1 son as máis efectivas na acción reguladora, ó responder da mesma maneira tanto por adición dun ácido como dunha base. Este resultado dedúcese tamén ó iguala-la variación do pH por adición de base coa variación do mesmo por adi-

ción de ácido; é dicir, ó iguala-las ecuacións (8) e (10):

$$\frac{n + \alpha}{n(1 - \alpha)} = \frac{1 + n\alpha}{1 - \alpha}$$

de onde se deduce

$$n = \sqrt{\frac{1 - \alpha}{1 - \alpha}} = 1$$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bishop, E., *Anal. Chim. Acta*, 22, 16, 1960.
- (2) Bermejo, F., *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, 516, Santiago de Compostela, Imp. do Seminario Conciliar, 1963.

