

**“O pH de soluções de Ácido Acético, Cítrico,
Oxálico e Tartárico”¹**

**R. A. CATANI²
J. C. ALCARDE²**

1 — Entregue para publicação em 16-11-66; 2 — Cadeira de Química Analítica e Físico Química da ESALQ.

RESUMO

O presente trabalho descreve os dados obtidos sôbre a determinação do pH em soluções desde 0,005 até 0,50 molar de ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico e ácido tartárico. Os dados obtidos experimentalmente, quando expressos em função de pC, isto é, em função de $\log \frac{1}{C}$ apresentaram uma relação linear.

Por outro lado, calculando-se o pH das diversas soluções dos ácidos estudados, através de duas equações, uma do primeiro grau e outra do segundo grau, observou-se que os resultados calculados pela segunda equação apresentaram valores muito próximos aos determinados experimentalmente, conquanto no cálculo tenha sido usada apenas a primeira constante termodinâmica de ionização, para os ácido cítrico, oxálico e tartárico.

Uma vez que o valor do pH determinado e o do pH calculado constituem uma função linear do pC, foram estabelecidas duas equações de regressão para cada ácido estudado. Na primeira equação de regressão o pH determinado figura como variável dependente e na segunda, o pH calculado é a variável dependente. Nas duas equações o pC é a variável independente.

1 — INTRODUÇÃO

O valor do pH de soluções de diversas concentrações de muitos ácidos orgânicos, como o cítrico, oxálico, tartárico e outros, não é encontrado com facilidade na bibliografia. Por outro lado, quando se pretende calcular o pH de soluções de ácidos monopróticos e polipróticos em geral, as expressões preconizadas por diversos autores (KOLTHOFF & STENGER, 1942; BRUCKENSTEIN & KOLTHOFF, 1959; LAITINEN, 1960; e FREISER & FERNANDO, 1963) podem variar em seu conteúdo. Assim, o cálculo da concentração de ions-gramas de hidrogênio por litro de solução de ácidos monopróticos fracos, pode ser feito através das expressões 1 e 2.

$$[H^+] = \sqrt{K_{(c)} \cdot C} \quad (1)$$

$$[H^+] = \frac{-K_{(c)} + \sqrt{K_{(c)}^2 - 4 K_{(c)} C}}{2} \quad (2)$$

Nas expressões 1 e 2, $[H^+]$ é dado em concentração, isto é, em ions gramas de hidrogênio por litro de solução; $K_{(c)}$ é a constante de equilíbrio em termos de concentração; e C é a concentração de ácido, em molaridade. A expressão 1 é indicada para o cálculo de $[H^+]$ de ácidos monoproticos fracos em soluções cujo grau de ionização não vai além de 5%. A expressão 2 é indicada para ácidos monoproticos fracos, quando o grau de ionização é maior de 5%.

O cálculo de $[H^+]$ de soluções de ácidos diproticos e poliproticos em geral, pode envolver o uso de duas constantes de equilíbrio, referentes à primeira e à segunda ionização. Nesse caso as expressões usadas podem tomar a forma de uma equação do terceiro grau, dificultando o cálculo.

Finalmente, deve-se considerar que os valores das constantes de ionização de ácidos e bases, que figuram na maioria das tabelas, referem-se às constantes termodinâmicas $K_{(t)}$, e não em termos de concentração $K_{(c)}$. Entretanto o uso das constantes termodinâmicas implicam no conhecimento do valor do coeficiente de atividade f_1 de cada íon presente, que multiplicado pela concentração do mesmo íon, fornece o valor da atividade a , conforme esclarece a expressão 3:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+] f_H \cdot [A^-] f_A}{[HA] f_{HA}} = K_{(t)} \quad (3)$$

A expressão 3, representando as condições de equilíbrio na ionização de um ácido monoprotico HA, esclarece que

para um ácido desse tipo HA em solução, a constante termodinâmica de ionização $K_{(t)}$ é dada em função da atividade das espécies presentes. Como o valor do coeficiente de atividade das espécies iônicas presentes, em soluções de vários ácidos, não pode ser obtida com facilidade, resulta que o cálculo da concentração de íons hidrogênio, presentes em soluções de ácido fracos, torna-se um tanto difícil, quando se parte das constantes termodinâmicas.

O objetivo do presente trabalho foi o de determinar experimentalmente o pH de soluções de diversas concentrações de ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico e ácido tartárico, comparando os dados obtidos com os calculados através de diversas expressões.

2 — MATERIAL E MÉTODOS

O material constituiu-se de ácido acético glacial, reagente analítico; ácido cítrico, p. a., ácido oxálico, reagente analítico; e ácido tartárico, reagente analítico.

Foi preparada uma solução aproximadamente 0,5 M de cada ácido, e a concentração exata foi determinada por alcalimetria, através de cinco titulações. A preparação de soluções de menor concentração de cada ácido foi feita por diluição das soluções tituladas.

O quadro 1 reúne os dados relativos às concentrações das soluções dos diversos ácidos. A solução n.º 1 de cada ácido aparece com um valor para a molaridade que é a média de cinco determinações, seguida do desvio padrão da média. Para as outras seis soluções de cada ácido, do n.º 2 ao 7, são apresentados os valores de molaridade, calculados a partir da diluição da primeira solução.

QUADRO 1 — Concentração, em molaridade, das soluções dos ácidos.

Ácidos	Concentração em molaridade das soluções						
	N.º 1	N.º 2	N.º 3	N.º 4	N.º 5	N.º 6	N.º 7
Acético	$0,5497 + 2,23 \times 10^{-4}$	0,2749	0,1099	0,0550	0,0275	0,0110	0,0055
Cítrico	$0,5014 + 3,05 \times 10^{-4}$	0,2507	0,1003	0,0501	0,0251	0,0100	0,0050
Oxálico	$0,5020 + 2,23 \times 10^{-4}$	0,2510	0,1004	0,0502	0,0251	0,0100	0,0050
Tartárico	$0,4984 + 3,55 \times 10^{-4}$	0,2492	0,0997	0,0498	0,0249	0,0100	0,0050

O pH das soluções foi determinado no medidor de pH Beckman, modelo 76, na escala "standard", após a padronização do aparelho a $\text{pH} = 4,00$, usando-se o tampão constituído de solução 0,05M de ftalato ácido de potássio (padrão primário), na faixa térmica de 20-25°C (BATES, 1959). A determinação do pH de cada solução foi feita com cinco repetições. O valor do pH de cada solução foi também calculado através das expressões 1 e 2 apresentadas na Introdução. Nas mencionadas expressões, figura a constante de ionização em termos de concentração $K_{(c)}$. Entretanto o cálculo do pH das soluções foi feito, usando-se os valores de constantes termodinâmicas de ionização $K_{(t)}$, dado na forma de $\text{p}K_{(t)}$, 25°C, por BRUCKENSTEIN & KOLTHOFF (1959), e que aparecem no quadro 2.

QUADRO 2 — Constante termodinâmica de ionização dada em $\text{p}K_{(t)}$ ($\log \frac{1}{K_{(t)}}$) e em $K_{(t)}$ dos ácidos acético, cítrico, oxálico e tartárico a 25°C.

Ácido	$\text{p}K_{(t)}$	$K_{(t)}$
Acético, $\text{p}K_1$	4,76	$1,74 \times 10^{-5}$
Cítrico, $\text{p}K_1$	3,13	$7,41 \times 10^{-4}$
Cítrico, $\text{p}K_2$	4,76	$1,74 \times 10^{-5}$
Cítrico, $\text{p}K_3$	6,40	$3,98 \times 10^{-7}$
Oxálico, $\text{p}K_1$	1,25	$5,62 \times 10^{-2}$
Oxálico, $\text{p}K_2$	4,28	$5,25 \times 10^{-5}$
Tartárico, $\text{p}K_1$	3,04	$9,12 \times 10^{-4}$
Tartárico, $\text{p}K_2$	4,37	$4,27 \times 10^{-5}$

3 — RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos experimentalmente e calculados pelas expressões 1 e 2 para o valor do pH das soluções dos diversos ácidos acham-se reunidos nos quadros n.º 3 a 6.

QUADRO 3 — pH de soluções de ácido acético de diversas concentrações

Concentração em molaridade	pH das soluções		
	Determinado	Calculado pela expressão 1	Calculado pela expressão 2
0,5497	2,50	2,51	2,51
0,2749	2,70	2,66	2,66
0,1099	2,90	2,86	2,86
0,0550	3,05	3,01	3,01
0,0275	3,20	3,16	3,17
0,0110	3,40	3,36	3,37
0,0055	3,55	3,51	3,52

QUADRO 4 — pH das soluções de ácido cítrico de diversas concentrações

Concentração em molaridade	pH das soluções		
	Determinado	Calculado pela expressão 1	Calculado pela expressão 2
0,5014	1,65	1,72	1,72
0,2507	1,85	1,87	1,88
0,1003	2,10	2,06	2,08
0,0501	2,25	2,22	2,24
0,0251	2,40	2,37	2,40
0,0100	2,65	2,57	2,62
0,0050	2,80	2,72	2,80

QUADRO 5 — pH das soluções de ácido oxálico de diversas concentrações

Concentração em molaridade	pH das soluções		
	Determinado	Calculado pela expressão 1	Calculado pela expressão 2
0,5020	0,90	0,78	0,85
0,2510	1,10	0,95	1,03
0,1004	1,35	1,13	1,27
0,0502	1,60	1,27	1,50
0,0251	1,80	1,43	1,73
0,0100	2,15	1,68	2,06
0,0050	2,40	1,78	2,34

QUADRO 6 — pH das soluções de ácido tartárico de diversas concentrações

Concentração em molaridade	pH das soluções		
	Determinado	Calculado pela expressão 1	Calculado pela expressão 2
0,4984	1,60	1,67	1,68
0,2492	1,85	1,82	1,83
0,0997	2,05	2,02	2,04
0,0498	2,20	2,17	2,20
0,0249	2,40	2,32	2,36
0,0100	2,60	2,52	2,59
0,0050	2,80	2,67	2,76

No quadro 3 acham-se apresentados os dados obtidos e calculados para as soluções de ácido acético; no quadro n.º 4, para as soluções de ácido cítrico; no quadro n.º 5, para as soluções de ácido oxálico e, finalmente, no quadro n.º 6, os dados obtidos e calculados para as soluções de ácido tartárico.

Examinando-se os dados obtidos através da determinação experimental e os calculados através das expressões n.º 1 e 2, para as soluções de ácido acético, verifica-se que, praticamente, são equivalentes. Esses dados permitem concluir que em soluções de ácido acético de 0,5497 M a 0,0055 M

o valor da atividade $^a \text{H}_3\text{O}^+$ ou $^a \text{H}^+$, medida através da determinação do pH, é praticamente igual ao valor de $[\text{H}^+]$, calculado pelas expressões 1 e 2, onde o valor da constante de ionização, em termos de concentração, foi substituído pelo valor constante termodinâmica $K_{(t)}$. Aliás, até certo ponto, isso poderia ser esperado, uma vez que a diferença entre os dois tipos de constantes é pequena. Assim a lei limitante de DEBYÉ-HUCKEL (GLASSTONE & LEWIS, 1960; BARROW, 1961 e MOORE, 1962), que pode ser aplicada para o ácido acético, é representada pela expressão 4:

$$-\log f_1 = 0,51 z_1^2 \cdot \sqrt{v} \quad (4)$$

z_1 é a carga do íon considerado; v é a força iônica da solução; e f_1 é o coeficiente de atividade do íon considerado.

Combinando-se a expressão 4 com a 3, transformada de maneira a se substituir $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ pela constante de concentração $K_{(c)}$ obtem-se a equação 5, onde $K_{(t)}$ e $K_{(c)}$ são respectivamente as constantes termodinâmica e de concentração.

$$pK_{(c)} = pK_{(t)} - \frac{V}{v} \quad (5)$$

A força iônica da solução (v) de um ácido fraco HA, é dada por cg , onde c , é a concentração do ácido em molaridade, e g é o grau de ionização. Resulta, então, a expressão 6:

$$pK_{(c)} = pK_{(t)} - \frac{V}{cg} \quad (6)$$

Na expressão 6, o valor de g é obtido através da determinação da condutância equivalente ou pode ser calculado, com certa aproximação, através da determinação do pH. Assim, por exemplo, para a solução 0,11 molar de ácido acético, cujo pH determinado foi de 2,90, o valor da constante em termos de concentração, $pK_{(c)}$ calculado a partir da expressão 6, é igual a 4,755, isto é, tem um valor próximo de 4,76, que é o $pK_{(t)}$.

Comparando-se os dados obtidos e os calculados, mediante as duas expressões 1 e 2, para as soluções de ácido cítrico, oxálico e tartárico (quadros n.º 4, 5 e 6) verifica-se que as diferenças são maiores do que as observadas para as soluções de ácido acético. Entretanto, o valor do pH, calculado através da expressão 2, para as soluções de 0,25 a 0,005 molar de ácido cítrico e de ácido tartárico, foi muito próximo ao valor do pH determinado experimentalmente, conforme mostram os dados dos quadros n.º 4 e 6, respectivamente.

O emprêgo da expressão 1, para o cálculo do pH de soluções de ácido cítrico e de ácido tartárico, forneceu resultados aproximados aos determinados, quando a concentração dos citados ácidos variou de 0,010 a 0,25 molar. De qualquer maneira, julga-se que a expressão 2, seja mais adequada para o cálculo do pH de soluções de ácido cítrico e de ácido tartárico, quando a concentração é menor do que 0,025 molar, em virtude do valor relativamente elevado do grau de ionização dos citados ácidos, nas referidas soluções.

Empregando-se a expressão 6, pode-se calcular o $pK_{(c)}$ das soluções 0,1 M; 0,025 M e 0,005 M de ácido cítrico e tartárico.

Por outro lado, partindo-se da expressão 3, fazendo-se $f_{HA} = 1$, $f_{H^+} = f_{A^-}$ e $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_{(c)}$ chega-se a expressão (7):

$$K_{(c)} \cdot f_1^2 = K_{(t)} \quad (7)$$

Invertendo-se a expressão 7, aplicando-se logaritmo e isolando-se o valor de f_1 , obtém-se a expressão 8, que permite calcular o valor do coeficiente de atividade dos produtos da dissociação do ácido cítrico e do ácido tartárico. Os dados assim calculados constam do quadro 7.

$$f_1 = \frac{1}{\text{antilog. } 0,5 (pK_{(t)} - pK_{(c)})} \quad (8)$$

QUADRO 7 — Valor do $pK_{(c)}$ e do coeficiente de atividade f_1 , em soluções de ácido cítrico e de ácido tartárico.

	Solução de ácido cítrico			Solução de ácido tartárico		
	0,10 M	0,025 M	0,005 M	0,10 M	0,025 M	0,005 M
$pK_{(c)}$	3,04	3,07	3,09	2,94	2,97	3,00
f_1	0,902	0,933	0,955	0,891	0,923	0,955

Comparando os dados do quadro 7 com os do quadro 2, conclue-se que, como é evidente, o valor do $pK_{(c)}$ (constante em termos de concentração) é menor do que o $pK_{(t)}$. O valor do coeficiente de atividade passou de 0,902 para 0,933, quando a solução de ácido cítrico variou de 0,10 M para 0,025 M. Em seguida, elevou-se para 0,955 na solução 0,005 M de ácido cítrico.

Para o ácido tartárico, o coeficiente de atividade passou de 0,891 para 0,923 e para 0,955 quando a concentração variou de 0,10 M para 0,025 M e 0,005 M, respectivamente.

Em resumo, pode-se afirmar que o cálculo do pH de soluções de ácido cítrico e tartárico pode ser conduzido através da expressão 2, e levando-se em conta apenas a primeira constante termodinâmica de ionização.

O uso da expressão 1 para o cálculo do pH das soluções de ácido oxálico, fornece dados completamente diferentes dos obtidos experimentalmente, conforme evidencia o quadro n.º 5. Isso é motivado pelo valor elevado do grau de ionização do ácido oxálico, que em solução 0,1 molar pode ser avaliado em 56%, através do $\text{pH} = 1,35$, determinado. Já a expressão 2 para o cálculo do pH de soluções do mesmo ácido (oxálico), fornece resultados mais próximos dos obtidos experimentalmente. As diferenças observadas entre os valores calculados e os determinados pela expressão 2 variam de 0,06 a 0,10 unidade de pH. Os valores calculados foram sempre mais baixos que os determinados, o que está de acôrdo com o esperado, uma vez que o pH determinado traduz a atividade.

Calculando-se o valor de $\text{pK}_{(c)}$ para as soluções 0,1 M, 0,025 M e 0,005 M de ácido oxálico, pode-se, em seguida, avaliar o coeficiente de atividade f_1 através da expressão 8. Os dados assim calculados para as soluções de ácido oxálico acham-se resumidos no quadro 8.

QUADRO 8 — Valor do $\text{pK}_{(c)}$ e do coeficiente de atividade f_1 da solução de ácido oxálico

<i>Solução de ácido oxálico</i>			
	0,10 M	0,025 M	0,005 M
$\text{pK}_{(c)}$	1,01	1,11	1,18
f_1	0,759	0,851	0,955

Comparando os dados do quadro 8 com os do quadro 2, verifica-se que o $\text{pK}_{(c)}$ é sempre mais baixo do que o $\text{pK}_{(t)}$. O valor do coeficiente de atividade cresceu com o decréscimo da concentração do ácido oxálico.

Uma visão geral da relação entre a concentração das soluções dos ácidos estudados e o valor do pH determinado experimentalmente e o do calculado pela expressão 2, pode ser obtida através da apreciação das figuras n.º 1 a 4.

A figura n.º 1 representa a relação entre o pC ($\log \frac{1}{C}$) onde C é a concentração de ácido acético, dada em molaridade, e o pH determinado e o pH calculado (pela expressão 2) da solução.

A figura n.º 2 representa a mesma relação descrita, para as soluções de ácido cítrico; a figura n.º 3 para o ácido oxálico; e a figura n.º 4, para o ácido tartárico.

Examinando-se as figuras n.º 1 a n.º 4 verifica-se que a relação entre o pC e o pH das diversas soluções dos diferentes ácidos foi linear. Talvez poderia constituir exceção, a relação entre o pC e o pH calculado, para o ácido oxálico, que apresentaria a tendência de uma parábola discreta. Entretanto, a citada relação pode ser considerada também linear dentro de um intervalo determinado a fim de se calcular a linha de regressão dos dados obtidos.

As equações que representam as diversas linhas de regressão dos dados obtidos são as de n.º 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16.

$$\text{pH}_{(\text{det.})} = 0,510 \text{ pC} + 2,400 \quad (9)$$

A equação 9 relaciona a variação do pH determinado (variável dependente) em função do pC (variável independente) para soluções de ácido acético, quando pC varia de 0,26 a 2,26.

$$\text{pH}_{(\text{calc.})} = 0,511 \text{ pC} + 2,370 \quad (10)$$

A equação 10 relaciona a variação do pH calculado pela expressão 2, em função do pC, para soluções de ácido acético, quando pC varia de 0,26 a 2,26.

$$\text{pH}_{(\text{det.})} = 0,573 \text{ pC} + 1,498 \quad (11)$$

A equação 11 relaciona a variação do pH determinado, em função do pC, para soluções de ácido cítrico, quando pC varia de 0,30 a 2,30.

$$\text{pH}_{(\text{calc.})} = 0,538 \text{ pC} + 1,550 \quad (12)$$

A equação 12 relaciona a variação do pH calculado, em função do pC, para soluções de ácido cítrico, quando pC varia de 0,30 a 2,30.

$$\text{pH}_{(\text{det.})} = 0,750 \text{ pC} + 0,639 \quad (13)$$

A equação 13 relaciona a variação do pH determinado, em função do pC, para soluções de ácido oxálico, quando pC varia de 0,30 a 2,30.

$$\text{pH}_{(\text{calc.})} = 0,746 \text{ pC} + 0,570 \quad (14)$$

A equação 14 relaciona a variação do pH calculado, em função do pC, para soluções de ácido oxálico, quando pC varia de 0,30 a 2,30.

$$\text{pH}_{(\text{det.})} = 0,579 \text{ pC} + 1,461 \quad (15)$$

A equação 15 relaciona a variação do pH determinado, em função do pC, para soluções de ácido tartárico, quando pC varia de 0,30 a 2,30.

$$\text{pH}_{(\text{calc.})} = 0,534 \text{ pC} + 1,516 \quad (16)$$

A equação 16 relaciona a variação do pH calculado, em função do pC, para soluções de ácido tartárico, quando pC varia de 0,30 a 2,30.

Confrontando a figura 1 e as equações 9 e 10, conclue-se que o valor do pH calculado, pela expressão 2, é muito próximo ao valor do pH determinado em soluções de ácido acético. No caso particular desse ácido (acético), o pH de suas soluções, calculado pela expressão 1, fornece valores quase iguais aos calculados pela expressão 2 e aos determinados experimentalmente, conforme já foi citado.

A figura 2, conjuntamente com as equações 11 e 12, para as soluções de ácido cítrico, e a figura 4, conjuntamente com equações 15 e 16, para as soluções de ácido tartárico, esclarecem que o valor do pH de soluções dos citados ácidos, calculado pela expressão 2, é muito próximo ao valor do pH determinado experimentalmente.

A figura 3, conjuntamente com as equações 13 e 14, esclarecem que o valor do pH de soluções de ácido oxálico determinado experimentalmente pode diferir um pouco do calculado pela expressão 2. Essa diferença apesar de não

ser grande, é maior do que a observada entre os outros três ácidos estudados. Entretanto, é possível estabelecer uma expressão, que forneça o valor do pH que seria determinado experimentalmente, em função do pH calculado pela expressão 2, para as soluções de ácido oxálico. Assim, subtraindo-se a equação 14 da 13 e isolando-se o valor de $\text{pH}_{(\text{det.})}$, obtém-se a equação 17:

$$\text{pH}_{(\text{det.})} = \text{pH}_{(\text{calc.})} + 0,004 \text{ pC} + 0,069 \quad (17)$$

Com o auxílio da equação 17, pode-se obter o valor do pH que seria determinado experimentalmente, a partir do pH calculado pela expressão quadrática (n.º 2), para soluções de ácido oxálico de concentração 0,5 a 0,005 molar.

4 — CONCLUSÕES

a) O pH determinado em soluções 0,005 a 0,50 molar de ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico e ácido tartárico

é uma função linear do pC ($\log \frac{1}{C}$).

b) O pH calculado, através da equação quadrática para os citados ácidos e empregando-se apenas a primeira constante termodinâmica de equilíbrio é também uma função linear, com exceção do ácido oxálico, que parece apresentar a tendência de uma parábola discreta.

c) O valor do pH calculado pela expressão quadrática é muito próximo do valor do pH determinado experimentalmente em soluções de ácido acético, de ácido cítrico, de ácido oxálico e de ácido tartárico. Para as soluções de ácido oxálico, o valor do pH calculado difere de 0,05 a 0,10 unidade do pH determinado, no intervalo da concentração estudada.

d) Para o caso do ácido acético, o pH calculado mediante a equação do primeiro grau, já fornece um valor praticamente igual ao determinado. Para o ácido cítrico, a equação do primeiro grau fornece valores próximos aos determinados para as soluções de 0,25 até 0,025 molar; para as soluções 0,01 e 0,005 molar a diferença entre o pH determinado e o calculado é de 0,08. Para o ácido tartárico, os valores são semelhantes desde a concentração 0,25 até 0,050

molar ;para as soluções 0,025M, 0,01M, e 0,005M a diferença entre o pH determinado e o calculado pela equação do primeiro grau, é de 0,08, 0,08 e 0,13 unidade de pH, respectivamente.

5 — SUMMARY

This paper reports the data obtained concerning the determination of pH of acetic acid, citric acid, oxalic acid and tartaric acid solutions from 0,005 M to 0,5 M. There is a linear relationship, between pH and $pC \left(\log \frac{1}{C} \right)$, where C is the concentration in molarity, of studied acids.

On the other hand, the calculation of pH through a quadratic equation, using only the first thermodynamic constant, furnishes data very close to the determined values.

The calculated pH of acetic acid solutions (from 0,55 to 0,0055 M) of citric acid solutions (from 0,25 to 0,025 M) and of tartaric acid solutions (from 0,25 to 0,05 M) through an equation of first degree, using only the first thermodynamic constant, gave results which are also very close to the determined pH value.

It was possible to establish two equations for the line of regression of pH on pC for each acid. In the first equation the determined pH is the dependent variable and in the second equation the calculated pH is dependent variable. The independent variable in both equations is pC.

6 — BIBLIOGRAFIA CITADA

- BARROW, G. M., 1961 — Physical Chemistry. International Student Edition. McGraw-Hill Book Co. Inc. York; Kogakucha Company, Ltd. Tokyo. pp 694.
- BRUCKENSTEIN, S. & KOLTHOFF, I. M., 1959 — Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water. Em Treatise on Analytical Chemistry. Part I Volume 1, pp 421-474. Edited by I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Interscience Encyclopedia, Inc. New York.
- FREISER, H. & FERNANDO, Q., 1963 — Ionic Equilibria in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons. Inc. New York. 334 pp.

GLASSTONE, S. & LEWIS, D., 1960 — Elements of Physical Chemistry. 2nd edition. D. Van Nostrand Company, Inc. New York. 758 pp.

KOLTHOFF, I. M. & STENGER, V. A., 1964 — Volumetric Analysis. Vol. I. Interscience Publishers, Inc. New York. 309pp.

LAITINEN, H. A., 1960 — Chemical Analysis. MacGraw-Hill Book Company, Inc. New York. 611 pp.

MOORE, W. J., 1962 — Physical Chemistry. 3rd. edition, Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs. N. J. 844 pp.

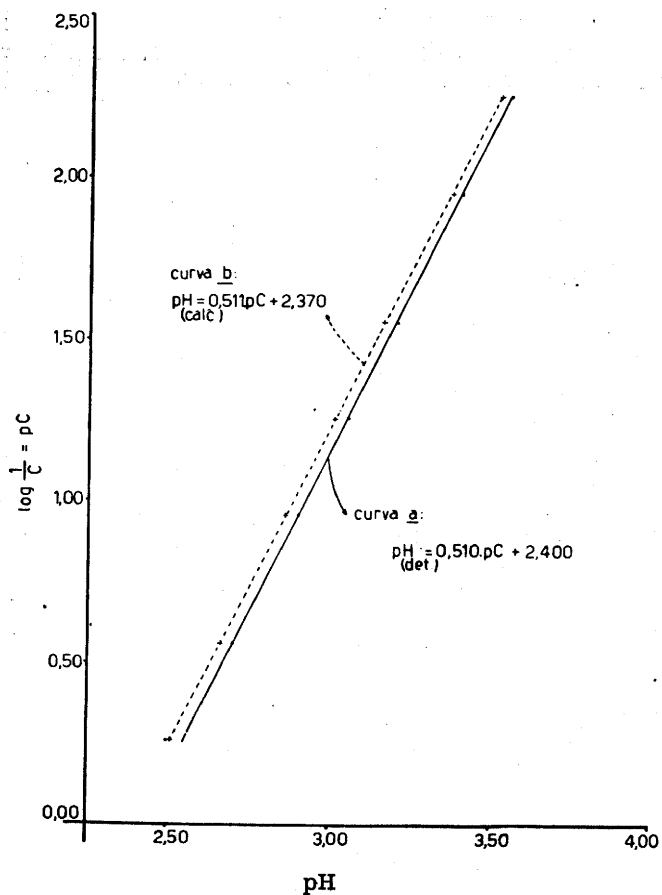


Fig. 1 — Relação entre o pC e o pH de soluções de ácido acético.
Curva a: pC e pH determinado; Curva b: pC e pH calculado.

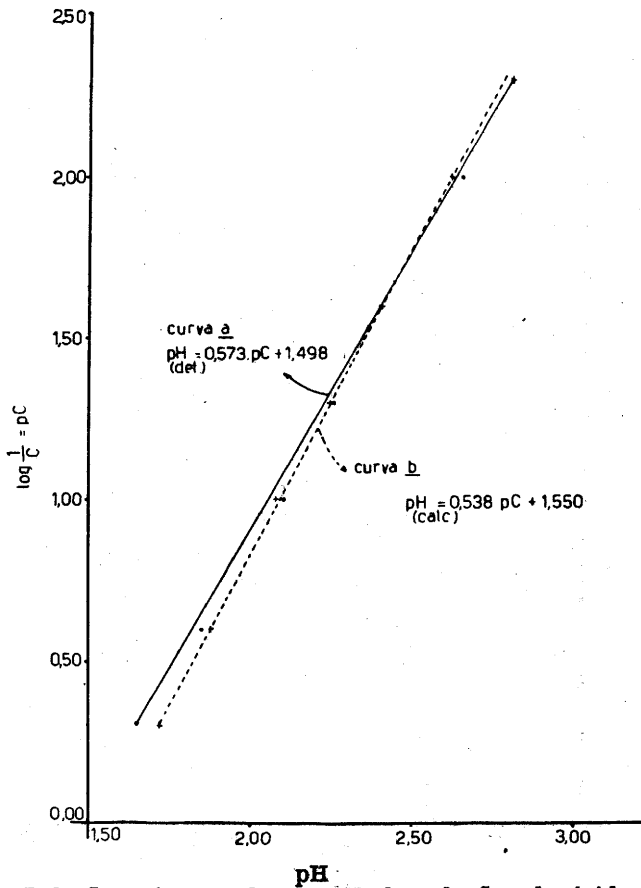


Fig. 2 — Relação entre o pC e o pH de soluções de ácido cítrico. Curva a: pC e pH determinado; Curva b: pC e pH calculado.

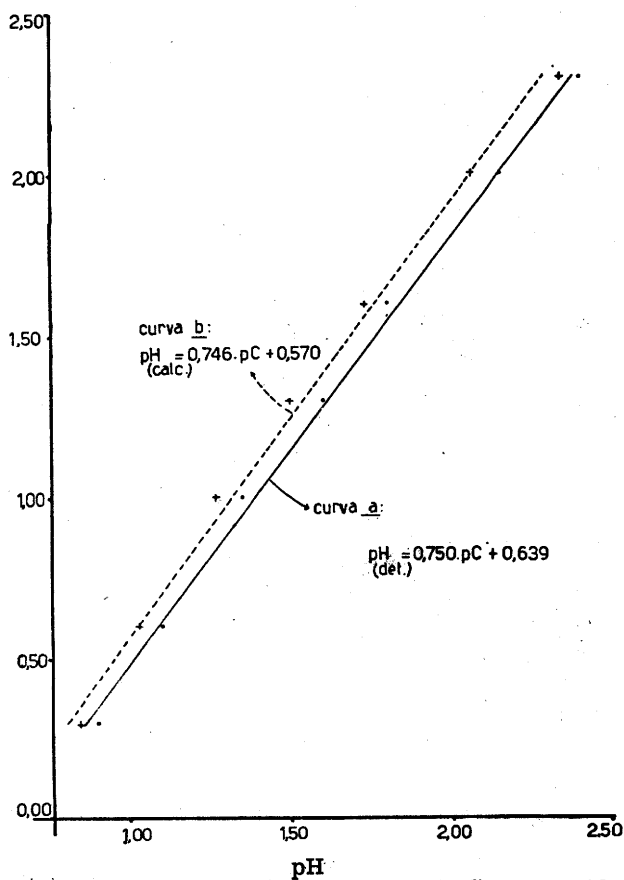


Fig. 3 — Relação entre o pC e o pH de soluções de ácido oxálico.
Curva a: pC e pH determinado; Curva b: pC e pH calculado.

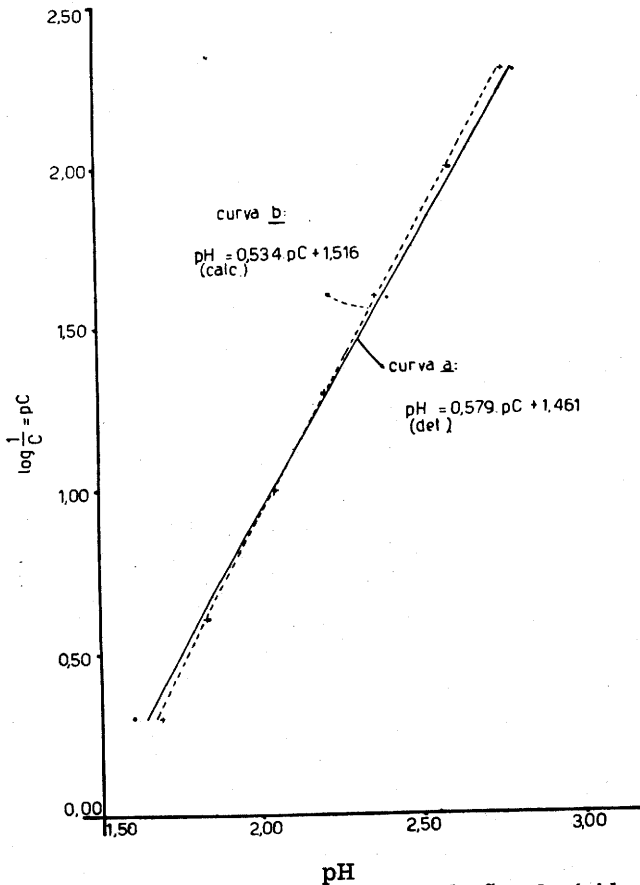


Fig. 4 — Relação entre o pC e o pH de soluções de ácido tartárico.
Curva a: pC e pH determinado; Curva b: pC e pH calculado.

