

TITULAÇÕES ÁCIDO-BASE COM O AUXÍLIO DO MICRO-COMPUTADOR

Wilson de Figueiredo Jardim

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
C. Postal 6154; 13.100 – Campinas (SP)

INTRODUÇÃO:

O crescente interesse despertado, associado ao baixo custo real, faz com que os micro-computadores tenham uma atuação marcante nas mais diversas atividades humanas. Já incorporados aos processos científicos desde a sua idealização, os micro-computadores começam agora a ocupar um lugar de destaque nos processos da educação, invadindo salas de aula e laboratórios.

O uso do micro-computador no ensino e na pesquisa da Química tem se intensificado nos últimos anos. De acordo com o Journal of Chemical Education, somente no ano de 1984 foram publicados, neste periódico, 28 artigos veiculando os micro-computadores ao ensino da Química. Segundo Suder¹, o uso dos micro-computadores é ilimitado, podendo ser usado como banco de dados, editor de textos, para fazer gráficos e os mais diversos cálculos.

Acredita-se que o número de micro-computadores instalados nas universidades brasileiras cresceu de 100 unidades em 1981, para mais de 3000 unidades em 1985. Somente neste ano, a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e a Universidade de São Paulo (USP) adquiriram perto de 500 unidades.

Particularmente, no Instituto de Química da UNICAMP, a utilização do micro-computador tem refletido esta tendência mundial. Na atual crise econômica enfrentada pela maioria das universidades, o uso do micro para simular experiências e criar modelos aparece como uma alternativa viável e prática.

Na Química Analítica, a volumetria de neutralização é um dos exemplos clássicos no qual o micro-computador pode ser usado de maneira didática. É comum aos alunos, nos primeiros anos de graduação, sentirem dificuldades em calcular os valores de pH durante a titulação de um ácido fraco com base forte, ou vice-versa. A maioria das aproximações utilizadas em sala de aula para este tipo de cálculo não são necessárias quando se dispõe do auxílio de um micro-computador.

Neste artigo, a variação do pH durante a titulação de um ácido com uma base é calculada sem as aproximações rotineiramente empregadas. Sob o ponto de vista didático, a resolução da equação cúbica pelo método iterativo de Newton-Raphson conforme descrito por Eberhart e Sweet², pode ser explorada como um início ao estudo dos métodos iterativos, métodos estes muito utilizados na Química.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

Considerando-se a titulação de um ácido monoprótico fraco, HA, com uma base forte tal como KOH, a variação do pH da solução em função do volume da base adicionado pode ser calculado, sem aproximações, com a ajuda de um micro-computador.

Seja CA a concentração analítica do ácido fraco e Ka sua constante de dissociação. Após a adição de um volume DV da base forte de concentração analítica CB sobre um volume inicial de ácido VA, as possíveis espécies presentes em solução serão, HA, A⁻, H⁺, OH⁻ e K⁺.

Sabe-se que:

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (1)$$

Da dissociação do ácido vem que:

$$K_a = [H^+] \times [A^-]/[HA] \quad (2)$$

Considerando-se que a soma das concentrações das espécies [A⁻] e [HA] é igual à concentração analítica do ácido,

$$CA = [HA] + [A^-] \quad (3)$$

que corrigida para o volume do ácido, pode ser re-escrita como:

$$CA \times VA/VT = [HA] + [A^-] \quad (4)$$

onde VT é o volume total da solução.

Combinando-se as equações (2) e (4), obtem-se

$$[A^-] = CA \times VA \times K_a/VT ([H^+] + K_a) \quad (5)$$

Por outro lado, a concentração de K⁺ é dada por

$$[K^+] = CB \times DV/VT \quad (6)$$

Deve-se considerar também que

$$VT = VA + DV \quad (7)$$

Levando-se em conta (1), (5), (6) e (7) a condição de neutralidade das cargas que é expressa por:

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (8)$$

pode por substituições e rearranjos ser escrita como:

$$[H^+] + \frac{(CB \times DV)}{(VA + DV)} - \frac{1,0 \times 10^{-14}}{[H^+]} - \frac{(CA \times VA \times K_a)}{[(VA + DV) \times ([H^+] + K_a)]} = 0 \quad (9)$$

A equação acima é o conhecido polinômio do terceiro grau que permite o cálculo exato de $[H^+]^3$. Embora esta equação não seja de fácil solução algébrica, diversos métodos iterativos podem ser aplicados para a obtenção das raízes deste polinômio².

O método gráfico é, geralmente, o mais utilizado quando a disponibilidade do tempo computacional é inexistente. Valores obtidos usando-se este método podem ser considerados como soluções aproximadas e conseqüentemente servirem de estimativa inicial para outros métodos iterativos.

O MÉTODO DE NEWTON-RAPHSON:

Seja x_R a raiz procurada da função

$$f(x) = 0 \quad (10)$$

Para uma estimativa inicial x_1 , próximo de x_R , existirá um valor mais próximo de x_R definido por

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \quad (11)$$

onde $f'(x_1)$ é a derivada da função $f(x)$ em relação a x . Após n aproximações, o valor de

$$\left| \frac{(x_n - x_{n-1})}{x_n} \right| \quad (12)$$

tende a zero. É óbvio que estas suposições serão válidas somente se a função permite a convergência².

O PROGRAMA DE COMPUTADOR:

O programa, auto-explicativo, foi escrito em linguagem BASIC APPLESOFT. A equação (9) foi re-escrita como:

$$F = H + CB * DV / (VA + DV) - 1E - 14 / H - CA * VA * K / ((VA + DV) * (H + K)) = 0 \quad (13)$$

e a derivada de F , DF ,

$$DF = 1 + 1E - 14 / H * H + CA * VA * K / ((VA + DV) * (H + K) * (H + K)) \quad (14)$$

A estimativa inicial do pH fica a critério do aluno. Po-

de-se escolher H inicial = $-\log CA$, ou um outro valor qualquer diferente de zero, uma vez que a convergência é obtida rapidamente. O valor de H é escolhido quando o teste de convergência $\left| \frac{(x_n - x_{n-1})}{x_n} \right| < 0,001$.

As curvas de titulação do ácido acético com KOH para diversas concentrações foram calculadas (figura 1).

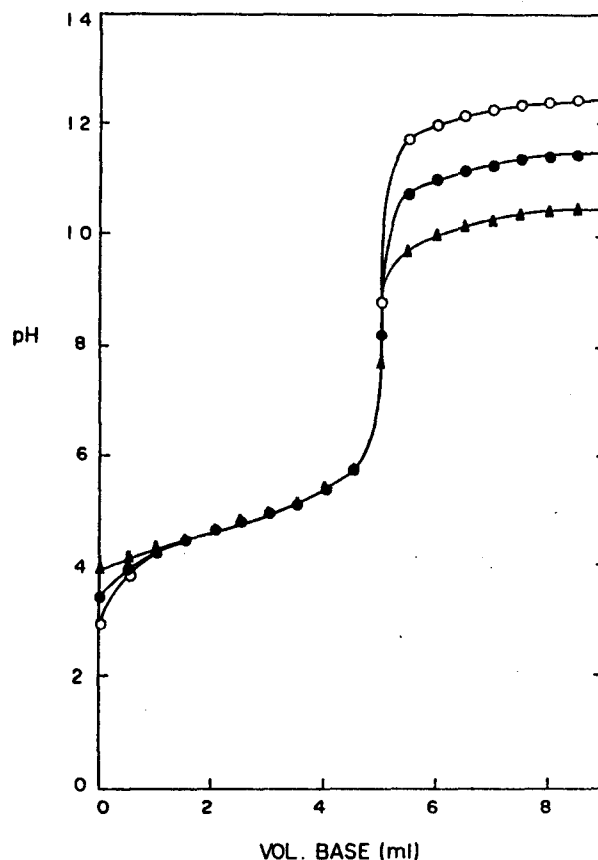


Fig. 1 - Variação do pH durante a titulação de 5 ml de ácido acético 0,1 M (○); 0,01 M (●) e 0,001 m (▲) com NaOH de mesmo título.

Este exemplo pode ser usado para ilustrar a formação de tampão na região que precede o ponto de equivalência. O efeito da concentração dos reagentes nos valores de pH no ponto de equivalência também poderia ser melhor explorado usando-se estas curvas.

Outro aspecto interessante é o da titulação dos ácidos fórmico, hipocloroso e cianídrico mostradas na figura 2. A partir destas curvas, pode-se reforçar aos alunos o conceito de tampão, destacar a influência do valor de K_a nas medidas de pH no ponto de equivalência e o uso de indicadores.

CONCLUSÃO:

Este programa é apenas um exemplo da viabilidade de se introduzir o micro-computador nas salas de aula de Química Analítica. Titulações complexiométricas, de

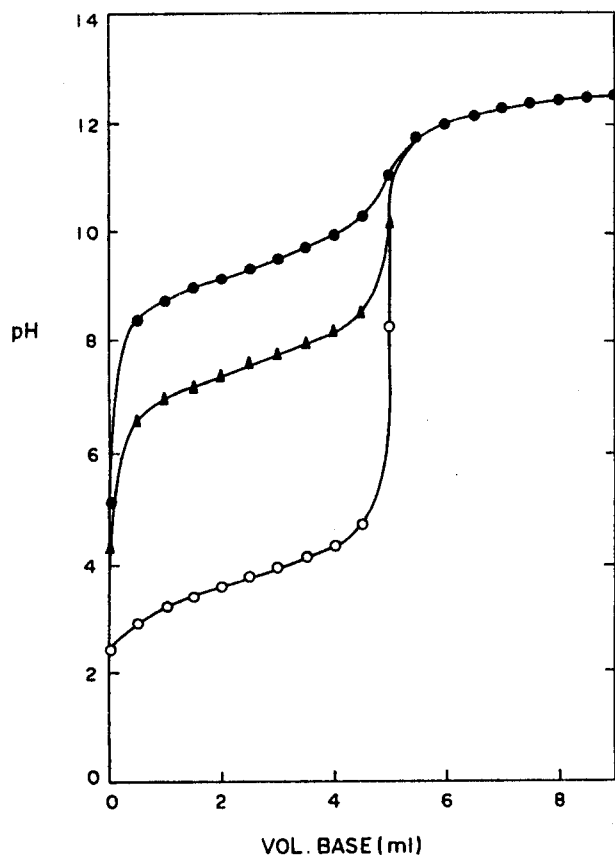


Fig. 2 - Variação do pH durante a titulação de 5 ml de ácido fórmico (○, pKa = 3,77); ácido hipocloroso (▲, pKa = 7,53) e ácido cianídrico (●, pKa = 9,30) com NaOH. A concentração dos ácidos e da base = 0,1 M.

oxi-redução e de sistemas polipróticos poderão ser desenvolvidas pelos próprios alunos.

Um programa deste tipo não exige nada mais do que alguns conhecimentos básicos de computação. Isto facilita o empenho e desperta o interesse dos alunos em adaptarem ou desenvolverem outros programas similares. Ao desenvolverem estes programas, estarão cada vez mais cientes dos fundamentos teóricos da volumetria.

LISTAGEM DO PROGRAMA:

Uma listagem bastante simplificada do programa encontra-se em anexo, apesar de não conter todas as informações para os alunos, permite o cálculo proposto. A saída dos dados obedece ao formato da tabela 1. A cópia do programa completo e auto-explicativo pode ser obtida enviando-se um disquete (5 1/4) para o autor.

OPÇÃO GRÁFICA:

Os micro-computadores da linha Apple apresentam uma capacidade gráfica de alta resolução (HGR2) que

pode ser explorada neste caso. Para tal, basta que se introduzam as seguintes modificações no programa original:

TABELA 1

Exemplo da saída de dados na titulação do ácido fórmico.

Constante do ácido = $1,7E - 0,4$
 Concentração molar do ácido = 0,1
 Volume do ácido (ml) = 5,0
 Volume total de base adicionado = 8,5
 Incremento do volume da base = 0,5
 Concentração da base = 0,1
 pH inicial = 2,0

VOLUME	pH	A ⁻
0	2,39	4.04E - 0,3
0,5	2,88	0,010
1,0	3,19	0,017
1,5	3,41	0,023
2,0	3,60	0,029
2,5	3,77	0,034
3,0	3,95	0,038
3,5	4,14	0,041
4,0	4,37	0,044
4,5	4,73	0,047
5,0	8,23	0,050*
5,5	11,68	0,048
6,0	11,96	0,045
6,5	12,12	0,043
7,0	12,22	0,042
7,5	12,30	0,040
8,0	12,36	0,038
8,5	12,41	0,037

* Ponto de Equivalência

```
150 HGR2
160 H PLOT 0,0 TO 279,0 TO 279,190 TO 0,190
    TO 0,190 TO 0,0
165 FOR Y=0 TO 190 STEP 13,6
166 H PLOT 0,Y TO 3,Y
167 H PLOT 276,Y TO 279,Y
168 NEXT Y
285 A=275/VF * I
290 B=190 - (13,6 * PH)
295 H PLOT A,B
296 H PLOT A,187 TO A,190
430 END
```

Após estas modificações, a escala usada para os valores do pH varia de 0 a 14 (em sub-divisões de uma unidade), enquanto que a escala do volume é sub-dividida em valores iguais aos do incremento escolhido no início do programa.

Ao terminar a construção gráfica da titulação, não esquecer de "sair" da tela gráfica digitando TEXT e RETURN.