

EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE. I. SIMULAÇÃO DA CURVA DE TITULAÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO POR UMA BASE FORTE.

Daniel Rodrigues de Moura e Frederico F. Campos, Filho

Instituto de Ciências Exatas — UFMG — C. Postal 702; 31.270-Belo Horizonte (MG).

Recebido em 2/9/87

ABSTRACT

Has been demonstrated how to simulate the titration curve of a weak acid H_nA ($n = 1, 2, 3, \dots$) with a strong base, without approximations and also without, necessarily, a computer.

Mathematical equations have been derived which allow the general solution of the problem, as well as a new method for the determination of the number of dissociated protons of an acid from the experimental titration curve.

I - INTRODUÇÃO

No estudo da Química Analítica Clássica, um dos capítulos mais importantes é aquele que trata das curvas de titulação, e, neste particular, podem-se destacar as titulações de ácidos fracos por base forte, em meio aquoso.

Entretanto, nos livros didáticos, tanto os de graduação quanto os de pós-graduação, de um modo geral, o problema é abordado simplifadamente, devido às aproximações introduzidas no conjunto de equações utilizado¹⁻¹⁴. Mesmo o Professor Charlot¹⁵, com toda visualização que consegue mostrar do processo, não foge a esta generalização.

Com o advento dos computadores as simplificações das equações perderam o sentido, mas o caso passou a ser abordado como sendo de matemática computacional¹⁶⁻¹⁹.

A nossa proposta é mostrar que se pode simular a curva de titulação de um ácido fraco (mono ou poliprótico) por uma base forte, sem se fazer nenhuma aproximação e sem necessariamente utilizar o computador. O processo parece-nos tão simples que pode ser ensinado em um curso de graduação, com a vantagem adicional de, teoricamente, poder-se propor que o ácido tenha qualquer número de prótons dissociáveis e sem ter a necessidade de se fixar qualquer relação entre os valores das constantes parciais de dissociação do ácido considerado.

O desdobramento do raciocínio desenvolvido leva, se obedecidas certas condições, a uma maneira simples de se calcular, a partir de uma curva de titulação experi-

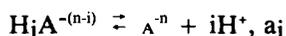
mental, o número de prótons dissociáveis do ácido titulado.

Na publicação de Willis²⁰ o problema é tratado de uma maneira muito semelhante à nossa. Entretanto, o autor, além de representar a curva de titulação de um modo não usual, não se preocupa em dar um caráter de generalização ao conjunto de equações matemáticas, como fazemos no desenvolvimento deste trabalho.

II - CURVA DE TITULAÇÃO

Suponha que uma solução (VA é o seu volume e CA é a sua concentração molar) de um ácido fraco do tipo H_nA ($n \geq 1$, é o número de prótons dissociáveis), seja titulada por uma solução de uma base forte do tipo BOH, à concentração molar CB.

Se forem conhecidos os valores de CA, n, VA e CB, bem como aqueles das constantes de equilíbrio (a_i) que envolvem as espécies químicas do ácido em solução,



$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

$$a_i = \frac{[H_iA^{-(n-i)}]}{[A^{-n}] \cdot [H^+]^i} \quad (1)$$

pode-se simular a curva de titulação.

Deve-se notar que a relação existente entre a_i e as constantes de dissociação parciais do ácido pode ser visualizada ao se admitir que o equilíbrio entre duas espécies químicas quaisquer do ácido H_nA possa ser representado por:



e que a constante de dissociação da espécie $H_jA^{-(n-j)}$ seja definida como

$$K_{a_j} = \frac{[H_{j-1}A^{-(n-j+1)}] \cdot [H^+]}{[H_jA^{-(n-j)}]} \quad (2)$$

$$(j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

Substituindo-se os valores de j na Eq. 2, e, comparando as expressões obtidas com aquelas oriundas da Eq. 1, conclui-se que

$$\begin{aligned} K_{a_1} &= 1/a_1 \\ K_{a_1}K_{a_2} &= 1/a_2 \\ K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} &= 1/a_3 \\ K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} \dots K_{a_{n-1}} &= 1/a_{n-1} \\ K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} \dots K_{a_{n-1}}K_{a_n} &= 1/a_n \end{aligned}$$

ou seja,

$$\prod_{z=1}^i K_{a_z} = 1/a_i$$

Associando-se a Eq. 1 aos balanços de carga e de massa do sistema químico proposto, ter-se-á, à cada volume (VB) de base forte adicionado:

$$\begin{aligned} \frac{CA \ VA}{VA + VB} &= [A^{-n}] + [HA^{-(n-1)}] + \\ &+ [H_2A^{-(n-2)}] + [H_3A^{-(n-3)}] + \\ &+ \dots + [H_n A] \end{aligned}$$

Como $[H_i A^{-(n-1)}] = a_i [A^{-n}] [H^+]^i$,

tem-se

$$\frac{CA \ VA}{VA + VB} = [A^{-n}] \sum_{i=0}^n a_i [H^+]^i \quad (3)$$

com $a_0 = 1$. Por outro lado:

$$\begin{aligned} [H^+] + [B^+] - [OH^-] &= n [A^{-n}] + (n-1) [HA^{-(n-1)}] + \\ &+ (n-2) [H_2A^{-(n-2)}] + (n-3) [H_3A^{-(n-3)}] + \\ &+ \dots + [n - (n-1)] [H_{n-1} A^{-(n-1)}]. \end{aligned}$$

Uma vez que $[B^+] = CB \ VB / (VA + VB)$, e fazendo-se $[OH^-] = KW / [H^+]$, tem-se

$$\frac{[H^+]^2 - KW}{[H^+]} + \frac{CV \ VB}{VA + VB} = [A^{-n}] \sum_{i=0}^n (n-i) a_i [H^+]^i \quad (4)$$

com $a_0 = 1$.

Associando-se as Eq. 3 e 4, elimina-se $[A^{-n}]$ e, substituindo-se a expressão $[H^+]$ por H , por simplificação de grafia, define-se uma expressão genérica da forma

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^n a_i H^i [H^2 (VA + VB) + \\ + HCBVB - KW (VA + VB)] - \\ \sum_{i=0}^n (n-i) a_i H^i (HCAVA) = 0 \quad (5) \end{aligned}$$

que relaciona a concentração protônica molar do meio, (H), com cada volume de base forte adicionado, (VB). Nesta equação $a_0 = 1$, por definição, e KW é o produto iônico da água, cujo valor, à 25°C, pode ser tomado como sendo $1 \cdot 10^{-14}$.

O desenvolvimento da Eq. 5 leva a um polinômio, de grau $n+2$ em relação a H , de solução muito difícil (ao se propor valores para VB) nos casos em que se tenha $n > 2$. A nossa intenção é de resolver este problema através de uma equação do 1º grau, sem que se faça nenhuma aproximação. Para tal, rearranja-se a Eq. para a forma

$$\begin{aligned} \frac{\sum_{i=0}^n a_i H^i}{\sum_{i=0}^n (n-i) a_i H^i} &= \\ &= \frac{HCAVA}{H^2(VA + VB) + HCBVB - KW (VA + VB)} \end{aligned} \quad (6)$$

Logo, pode-se definir

$$X = \frac{\sum_{i=0}^n a_i H^i}{\sum_{i=0}^n (n-i) a_i H^i} \quad (7)$$

e também

$$X = \frac{HCAVA}{H^2(VA + VB) + HCBVB - KW (VA + VB)} \quad (8)$$

Como se pode observar, propondo-se um dado valor para H , pode-se calcular X através da Eq. 7. Em seguida, levando-se o valor proposto de H e o valor correspondente de X à Eq. 8, rearranjada sob a forma

$$VB = \frac{VA[HCA + X(KW - H^2)]}{X(H^2 - KW + HCB)} \quad (9)$$

calcula-se o valor correspondente de VB .

Definindo-se $pH = -\log[H^+]$, tem-se então os dados para traçar a curva $pH = f(VB)$.

Se no lugar da forma convencional, desejar-se representar a curva de titulação sob a forma:

$$pH = f(Q) \quad ; \quad [0 \leq Q \leq (n+1)]$$

sendo Q definido por

$$Q = \frac{CB \ VB}{CA \ VA} \quad (10)$$

basta associar as Equações 9 e 10 para se ter o valor de Q

sendo Q definido por

$$Q = \frac{CB \text{ HCA} - XH^2 + XKW}{CA \text{ X} (H^2 + HCB - KW)} \quad (11)$$

basta associar as Eq. 9 e 10 para se ter o valor de Q

Neste tipo de representação o(s) ponto(s) de equivalência é(são) dado(s) em

$$Q = 1, 2, 3, \dots, n.$$

Este modo de representar a curva de titulação é, ao nosso ver, mais elegante que a maneira convencional, $\text{pH} = f(\text{VB})$.

TABELA 1

Variações de X, VB e Q, com o pH do meio
($n = 1; a_1 = 1E5; CA = 1E-1; VA = 20; CB = 1$).

pH	X	VB	Q
4	1,1000E1	0,1798	0,0899
5	2,0000	0,9998	0,4999
6	1,1000	1,8182	0,9091
7	1,0100	1,9802	0,9901
8	1,0010	1,9980	0,9990
9	1,0001	2,0002	1,0001
10	1,0000	2,0022	1,0011
11	1,0000	2,0220	1,0110
12	1,0000	2,2222	1,1111
13	1,0000	4,4444	2,2222

As utilizações deste raciocínio (divisão da Eq. 6 em seus dois componentes e proposição de valores para H) e das Eq. 7, 9 e 11, permitiram a construção das Tabelas 1, 2 e 3 (mostradas como ilustração do método) nas quais se tem $n = 1, 3$ e 5 , respectivamente. Nelas a unidade de VB é a mesma que for usada para VA.

Deve ser ressaltado que o cálculo de H para $\text{VB} = 0$ é feito por extrapolação e aquele de H para $\text{VB} < 0$ é feito por interpolação.

Os dados da Tabela 2 foram utilizados na construção da Figura 1, onde foram traçados os gráficos $\text{pH} = f(\text{VB})$ e $\text{pH} = f(Q)$.

TABELA 2

Variações de X, VB e Q, com o pH do meio ($n = 3;$
 $a_1 = 1E10; a_2 = 1E17; a_3 = 1E21; CA = 1E-1;$
 $VA = 50; CB = 1$)

pH	X	VB	Q
3	1,0998E1	0,4042	0,0808
4	1,9970	2,4985	0,4997
5	1,0882	4,5940	0,9188
6	0,9250	5,4054	1,0811
7	0,6667	7,5000	1,5000
8	0,5211	9,5946	1,9189
9	0,4805	10,4060	2,0812
10	0,4001	12,5025	2,5005
11	0,3438	14,6100	2,9220
12	0,3344	15,6066	3,1213
13	0,3334	22,2167	4,4433

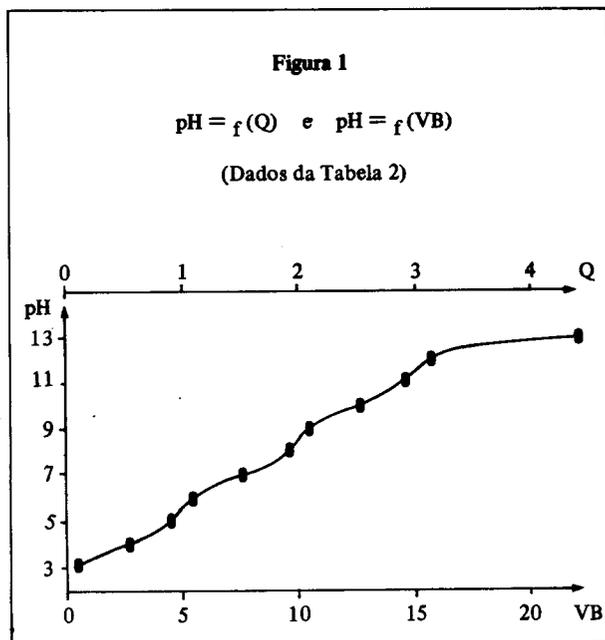


TABELA 3

Variações de X, VB e Q, com o pH do meio ($n = 5;$
 $a_1 = 1E5; a_2 = 1E9; a_3 = 1E12; a_4 = 1E14;$
 $a_5 = 1E15; CA = 1E-2; VA = 100; CB = 1$)

ph	X	VB	Q
2	0,6662	0,4962	0,4962
3	0,4000	2,3976	2,3976
4	0,2858	3,4885	3,4885
5	0,2259	4,4264	4,4264
6	0,2038	4,9073	4,9073
7	0,2004	4,9901	4,9901
8	0,2000	4,9991	4,9991
9	0,2000	5,0009	5,0009
10	0,2000	5,0105	5,0105
11	0,2000	5,1051	5,1051
12	0,2000	6,0606	6,0606
13	0,2000	16,6667	16,6667

III - CÁLCULO DO NÚMERO DE PRÓTONS DISSOCIÁVEIS

Observando-se as Tabelas 1, 2 e 3, verifica-se que o valor de X, em todas elas, tende para 1/n à medida que o pH cresce. Na análise desta tendência pode-se constatar que sob o ponto de vista experimental, em valores de $\text{pH} \geq (\log a_1) + 3$, tem-se $X = 1/n$.

Então, se em uma curva experimental forem conhecidos os valores da VA, CA, CB e dos pares VB, pH, pode-se através da Eq. 8 calcular os valores de X. Uma tabela que relacione os valores de X com os pH, leva ao valor de n, desde que $a_1 \leq 10^9$ e CB seja aproximadamente igual à unidade. A utilização dos dados da Tabela 3 conduz aos resultados mostrados na Tabela 4, que serve de ilustração do uso desta propriedade de X.

TABELA 4

Varição de 1/X com o pH do meio (Valores de pH e VB retirados da Tabela 3 e X calculado pela Eq. 8)

pH	VB	X	1/X
2	0,4962	0,6662	1,5011
3	2,3976	0,4000	2,5000
4	3,4885	0,2858	3,4990
5	4,4264	0,2259	4,4267
6	4,9073	0,2038	4,9068
7	4,9901	0,2004	4,9900
8	4,9991	0,2000	5,0000
9	5,0009	0,2000	5,0000
10	5,0105	0,2000	5,0000
11	5,1051	0,2000	5,0000
12	6,0606	0,2000	5,0000
13	16,6667	0,2000	5,0000

BIBLIOGRAFIA

- Butler, J.N.; "Tonic Equilibrium, A Mathematical Approach", Addison - Wesley; Reading (1964).
- Peters, D.G.; Hieftje, G.M.; "Chemical Separations and Measurements, Theory and Practice of Analytical Chemistry", W.B. Saunders; Philadelphia (1974).
- Vogel, A.I.; "Análise Inorgânica Quantitativa", 4^o Ed., Guanabara Dois; Rio de Janeiro (1981).
- Ayres, G.H.; "Análisis Químico Cuantitativo", Ediciones del Castillo; Madrid (1970).
- Brown, G.H.; Salee, E.M.; "Química Cuantitativa", Editorial Reverté; Barcelona (1967).
- Baccan, M.; Andrae, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.; "Química Analítica Quantitativa Elemental", 2^a Ed., Edgard Blucher; São Paulo (1985).
- Guenter, W.B.; "Química Quantitativa, Medições e Equilíbrio", Editora Universidade de São Paulo; São Paulo (1972).
- Kreshkov, A.P.; Yaroslavtsev, A.A.; "Curso de Química Analítica, Análise Cuantitativo", Mir, Moscou (1985).
- Pickering, W.F.; "Química Analítica Moderna", Editorial Reverté; Barcelona (1976).
- Alexeyev, V.N.; "Análisis Cuantitativo", 2^a Ed., Mir; Moscou (1978).
- Skoog, D.A.; West, D.N.; "Fundamentos de Química Analítica", Vol. I, Editorial Reverté; Barcelona (1970).
- Ohlweiler, O.A.; "Química Analítica Quantitativa", Vol. I, 3^a Ed., Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro (1982).
- Dick, J.G.; "Analytical Chemistry", McGraw Hill Kogakusha; Tokyo (1973).
- Kobal Jr., J.; Sartório, L.; "Química Analítica Quantitativa, 2^a Ed., Moderna; São Paulo (1982).
- Charlot, G.; "Cours de Chimie Analytique Générale, Solutions Aqueuses et non Aqueuses", Vol. I, Masson et Cie; Paris (1967).
- Jardim, W.F.; *Química Nova* (1986) 9(1), 91.
- Sayce, I.G.; *Talanta* (1968) 15, 1937.
- Perrin, D.D.; Sayce, I.G.; *Talanta* (1967) 14, 833.
- Johnson, K.F.; "Numerical Methods in Chemistry", Marcel Dekker; New York (1978).
- Willis, C.J.; *J. Chem. Ed.* (1981) 58(8), 659.