



COMPUTAÇÃO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO — IX* — CÁLCULO DE CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO E ANÁLISE DAS SUAS CARACTERÍSTICAS

A. A. S. C. MACHADO
C. I. Q. (U. P.), Departamento de Química
Faculdade de Ciências
4000 PORTO — PORTUGAL

(*) Parte VIII: ref. [5]

1 — INTRODUÇÃO

O recrudescer recente do interesse por diagramas para exprimir resultados de cálculos referentes a equilíbrios de ácido-base [1-6] induziu-nos à publicação, neste artigo, dos resultados de um estudo do traçado e análise das características das curvas de neutralização, realizado por computação, na sequência dos estudos relatados nos artigos anteriores desta série [5, 7-12]. Apresenta-se um método geral para o traçado de curvas de neutralização, bem como diagramas de variações de pH na vizinhança dos pontos de equivalência das curvas de neutralização de ácidos monopróticos e ácidos dipróticos com base forte.

2 — MÉTODO DE CÁLCULO PARA O TRAÇADO DE CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO

O traçado de uma curva de neutralização consiste no cálculo repetido dos valores de pH, a partir da eliminante apropriada, com valores das concentrações analíticas recalculadas em cada ponto, para atender não só às variações da concentração da espécie titulante resultantes das sucessivas adições de titulante, como também às variações de outras concentrações por efeito de diluição. Quando se usa computação, para facilitar a programação do algoritmo, a eliminante deve ser suficientemente geral para se manter a mesma durante toda a titulação, pelo que deve dizer respeito à mistura das partículas do titulado com a partícula titulante. Por exemplo, na titulação de um ácido intermédio ou fraco com base forte, pode calcular-se o pH recorrendo sucessivamente a três eliminantes diferentes:

1.^a) Antes do ponto de equivalência: solução de par conjugado de ácido-base:

$$[H^+]^3 + (K_a + b)[H^+]^2 - (aK_a + K_{ag})[H^+] - K_aK_{ag} = 0 \quad (1)$$

2.^a) No ponto de equivalência: solução pura de base fraca ou intermédia (K_a é a constante de acidez do respectivo ácido conjugado):

$$[H^+]^3 + (K_a + b)[H^+]^2 - K_{ag}[H^+] - K_aK_{ag} = 0 \quad (2)$$

3.^a) Depois do ponto de equivalência: solução de mistura de duas bases, uma forte (concentração b_1) e a outra intermédia ou fraca (concentração b_2 , K_a é a constante de acidez do respectivo ácido conjugado):

$$|H^+|^3 + [K_a + (b_1 + b_2)]|H^+|^2 - (-b_1K_a + K_{ag})|H^+| - K_aK_{ag} = 0 \quad (3)$$

No entanto, é preferível usar a eliminante referente à mistura de um ácido intermédio ou fraco com base forte

$$|H^+|^3 + (K_a + b)|H^+|^2 - [(a-b)K_a + K_{ag}]|H^+| - K_aK_{ag} = 0 \quad (4)$$

pois esta equação permite calcular o pH em qualquer uma das três situações. Note-se que esta última equação inclui as anteriores como casos particulares. Por exemplo, uma mistura de ácido intermédio ou fraco (concentração a) com base forte (concentração b) em defeito ($b < a$), é equivalente a uma mistura de ácido e base conjugadas com concentrações respectivamente $a' = a - b$ e $b' = b$; eliminando a e b , por meio destas expressões, na equação (4), obtém-se, justamente, a expressão (2).

Na tabela 1 apresentam-se as eliminantes apropriadas para o cálculo de curvas de neutralização por computação nos casos vulgares que se encontram na prática. Incluem-se, apenas, as eliminantes referentes à titulação de um ácido (ou mistura de ácidos), usado como titulado, com base, usada como titulante. As eliminantes dos casos inversos podem ser obtidas atendendo à simetria dos fenómenos de ácido-base e à simetria das eliminantes com respeito aos parâmetros que definem um ácido (a , K_a) e uma base (b , K_b) e às concentrações $|H^+|$ e $|OH^-|$, conforme se discutiu anteriormente [7]. A notação usada é a descrita anteriormente [7, 13].

O cálculo de curvas de neutralização pode ser realizado facilmente, por computação, com base na subrotina pH descrita em [13] ou noutra subrotina

mais simples em que o método de Newton-Raphson para a determinação do valor final de raiz da eliminante é substituído pelo método das bissecções sucessivas. Esta substituição tem vantagens porque diminui o tempo de execução no computador [14], além de simplificar suficientemente o algoritmo de modo a ele ser executável numa máquina de calcular programável (por exemplo, Texas TI59). Exemplos de programas (listagens em FORTRAN IV) para realização dos cálculos poderão ser fornecidos pelo autor, a pedido.

3 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Os cálculos para o traçado dos diagramas de variação brusca de pH na vizinhança dos pontos de equivalência apresentados e discutidos a seguir foram realizados num computador CNR 4100 por meio de programas que calculam o pH nos pontos de equivalência e nos extremos definidores das respectivas vizinhanças, repetitivamente, para valores diversos da ou das constantes de acidez do ácido e da sua concentração. Como anteriormente [7-12], os resultados foram obtidos como tabelas, a partir dos quais se traçaram os diagramas.

4 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

A fig. 1 é um diagrama de variações de pH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência (ΔpH) da curva de neutralização de 25 cm³ de ácido não muito forte, com a concentração indicada, com base muito forte 0,1 M. Representa-se, em função do pK_a do ácido, o pH 1% antes do ponto de equivalência (curva inferior), no ponto de equivalência (curva intermédia) e 1% depois do ponto de equivalência (curva superior). O ΔpH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência é dado pela distância entre as curvas superior e inferior, conforme indicado pelo segmento com setas para o caso referente a ácido 0,1 M. O diagrama mostra a extensão em que o ΔpH decresce à medida que se consideram ácidos mais fracos.

Tabela 1

ELIMINANTES PARA O CÁLCULO DE CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO

$A_1 H^+ ^n + \dots + A_n H^+ + A_{n+1} = 0$
<p>Ácido forte titulado com base forte</p> <p>$n = 2$ $A_1 = 1$ $A_2 = -(a-b)$ $A_3 = -K_{ag}$</p>
<p>Ácido fraco (monoprótico) titulado com base forte</p> <p>$n = 3$ $A_1 = 1$ $A_2 = K_a + b$ $A_3 = -[K_a(a-b) + K_{ag}]$ $A_4 = -K_a K_{ag}$</p>
<p>Mistura de dois ácidos, um forte (a_1) e outro fraco (a_2), titulada com base forte</p> <p>$n = 3$ $A_1 = 1$ $A_2 = K_a - a_1 + b$ $A_3 = -[K_a(a_1 + a_2 - b) + K_{ag}]$ $A_4 = -K_a K_{ag}$</p>
<p>Mistura de dois ácidos (fracos) monopróticos, titulada com base forte</p> <p>$n = 4$ $A_1 = 1$ $A_2 = K_{a1} + K_{a2} + b$ $A_3 = K_{a1}K_{a2} - K_{a1}(a_1 - b) - K_{a2}(a_2 - b) - K_{ag}$ $A_4 = -[K_{a1}K_{a2}(a_1 + a_2 - b) + (K_{a1} + K_{a2})K_{ag}]$ $A_5 = -K_{a1}K_{a2}K_{ag}$</p>
<p>Ácido diprótico titulado com base forte</p> <p>$n = 4$ $A_1 = 1$ $A_2 = K_{a1} + b$ $A_3 = K_{a1}K_{a2} - K_{a1}(a - b) - K_{ag}$ $A_4 = -K_{a1}[K_{a2}(2a - b) + K_{ag}]$ $A_5 = -K_{a1}K_{a2}K_{ag}$</p>
<p>Ácido diprótico, forte na primeira protólise e fraco na segunda, titulado com base forte (*)</p> <p>$n = 4$ $A_1 = 1$ $A_2 = K_{a2} - a + b$ $A_3 = -[K_{a2}(2a - b) + K_{ag}]$ $A_4 = -K_{a2}K_{ag}$</p>

(*) Este caso é matematicamente equivalente ao da titulação com base forte de uma mistura de dois ácidos, um forte (a_1) e outro fraco (a_2) com concentrações iguais ($a_1 = a_2 = a$).

Anião HA^- derivado do ácido diprótico H_2A , titulado como ácido, com base forte (**)

$$\begin{aligned}
 n &= 4 \\
 A_1 &= 1 \\
 A_2 &= K_{a1} + a + b \\
 A_3 &= K_{a1}K_{a2} + K_{a1}b - K_{ag} \\
 A_4 &= -K_{a1}[K_{a2}(a - b) + K_{ag}] \\
 A_5 &= -K_{a1}K_{a2}K_{ag}
 \end{aligned}$$

(**) Este caso corresponde à titulação com base forte do ácido diprótico respectivo, a partir do primeiro ponto de equivalência; a eliminante pode ser obtida a partir da deste caso por substituição de b por $a + b$.

Ácido triprótico, titulado com base forte

$$\begin{aligned}
 n &= 5 \\
 A_1 &= 1 \\
 A_2 &= K_{a1} + b \\
 A_3 &= K_{a1}K_{a2} - K_{a1}(a - b) - K_{ag} \\
 A_4 &= -K_{a1}[K_{a2}(2a - b) + K_{ag} - K_{a2}K_{a3}] \\
 A_5 &= -K_{a1}K_{a2}[K_{a3}(3a - b) + K_{ag}] \\
 A_6 &= -K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{ag}
 \end{aligned}$$

Ácido forte titulado com base fraca

$$\begin{aligned}
 n &= 3 \\
 A_1 &= K_b \\
 A_2 &= -K_b(b - a) + K_{ag} \\
 A_3 &= -(a + K_b)K_{ag} \\
 A_4 &= -K_{ag}^2
 \end{aligned}$$

Ácido fraco (monoprótico) titulado com base fraca

$$\begin{aligned}
 n &= 4 \\
 A_1 &= K_b \\
 A_2 &= K_a K_b + b K_b + K_{ag} \\
 A_3 &= (K_a - K_b)K_{ag} - K_a K_b(a - b) \\
 A_4 &= -K_{ag}(a K_a + K_a K_b + K_{ag}) \\
 A_5 &= -K_a K_{ag}^2
 \end{aligned}$$

Mistura de dois ácidos, um forte (a_1) e outro fraco (a_2), titulada com base fraca

$$\begin{aligned}
 n &= 5 \\
 A_1 &= K_b \\
 A_2 &= K_b(b - a_1) + K_b K_a + K_{ag} \\
 A_3 &= -[K_a K_b(a_1 + a_2 - b) + a_1 K_{ag} + K_{ag}(K_b - K_a)] \\
 A_4 &= -K_a K_{ag}^2(a_1 + a_2 + K_b) - K_{ag}^2 \\
 A_5 &= -K_a K_{ag}^2
 \end{aligned}$$

Partícula anfiprótica, titulada como ácido, com base forte (***)

$$\begin{aligned}
 n &= 4 \\
 A_1 &= K_b \\
 A_2 &= K_{ag} + (c + b)K_b \\
 A_3 &= K_{ag}(K_a - K_b) + K_{ag}b \\
 A_4 &= -K_{ag}[K_a(c - b) + K_{ag}] \\
 A_5 &= -K_a K_{ag}
 \end{aligned}$$

(***) Este caso corresponde à titulação com base forte do anião HA^- derivado de um ácido diprótico H_2A , com $a = c$, $K_{a1} = K_{ag}/K_b$ e $K_{a2} = K_a$.

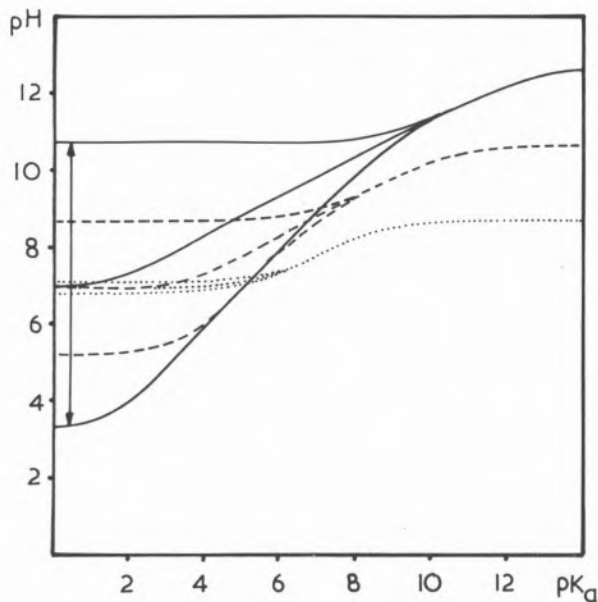


Fig. 1

Diagrama de variações de pH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência da curva de neutralização de 25 cm^3 de ácido não muito forte com base muito forte $0,1 \text{ M}$, representadas em função do pK_a . Concentração de ácido: — 10^{-1} M ; ---- 10^{-3} M ; 10^{-5} M .

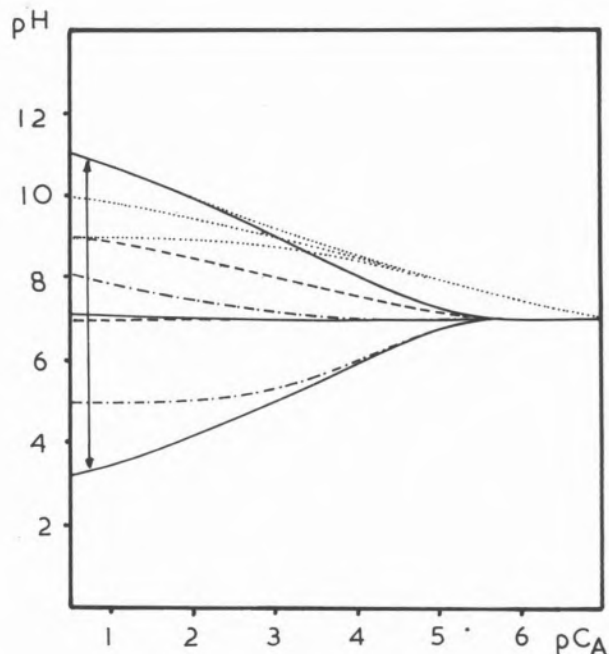


Fig. 2

Diagrama de variações de pH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência da curva de neutralização de 25 cm^3 de ácido não muito forte com base muito forte $0,1 \text{ M}$, representadas em função do pC_A . O pK_a foi usado como parâmetro: — 1; ---- 3; 5; 7. As curvas superiores a traço-ponto e a tracejado coincidem com a curva a cheio que se representa.

Na fig. 2 apresenta-se uma forma alternativa do diagrama, em que se usou a concentração do ácido como abcissa (e o pK_a como parâmetro). Esta forma do diagrama mostra melhor o modo como o ΔpH decresce à medida que diminui a concentração do ácido titulado.

Na fig. 3 apresentam-se diagramas de variações de pH nas vizinhanças dos pontos de equivalência da curva de neutralização de 50 cm^3 de ácido diprótico com base forte $0,1 \text{ M}$. Como o ácido envolve duas constantes, optou-se por fazer a representação do pH em função de pK_{a2} em abcissa, para valores diversos de pK_{a1} (ver legenda). Apresentam-se diagramas para duas concentrações de ácido, 10^{-1} M (a cheio) e 10^{-3} M (a tracejado). Em cada diagrama, a família de linhas inferior diz respeito ao primeiro ponto de equivalência, a superior ao segundo. Como é, necessariamente, $pK_{a2} > pK_{a1}$, as curvas de família superior são representadas a ponteadas no

intervalo de pH de 0 a pK_{a1} , onde não têm significado físico. Em cada família de três linhas a inferior diz respeito a 1% antes do ponto de equivalência, a intermédia a este ponto e a superior a 1% depois; o ΔpH é dado pela distância entre a curva superior e a curva inferior.

Além de mostrarem que, como para o caso do ácido monoprótico, o ΔpH na vizinhança de cada ponto de equivalência é tanto maior quanto maior for a concentração e quanto maior for a constante de acidez da protólise a que o ponto de equivalência se refere, os diagramas permitem concluir facilmente se, em determinadas condições experimentais, se observam, ou não, duas variações bruscas de pH, isto é, se as duas neutralizações sucessivas são, ou não, separáveis. Mais precisamente, uma análise atenta dos diagramas permite concluir que só se observam duas variações bruscas de pH se os valores de pK_{a1} e pK_{a2} diferirem de mais de quatro unidades.

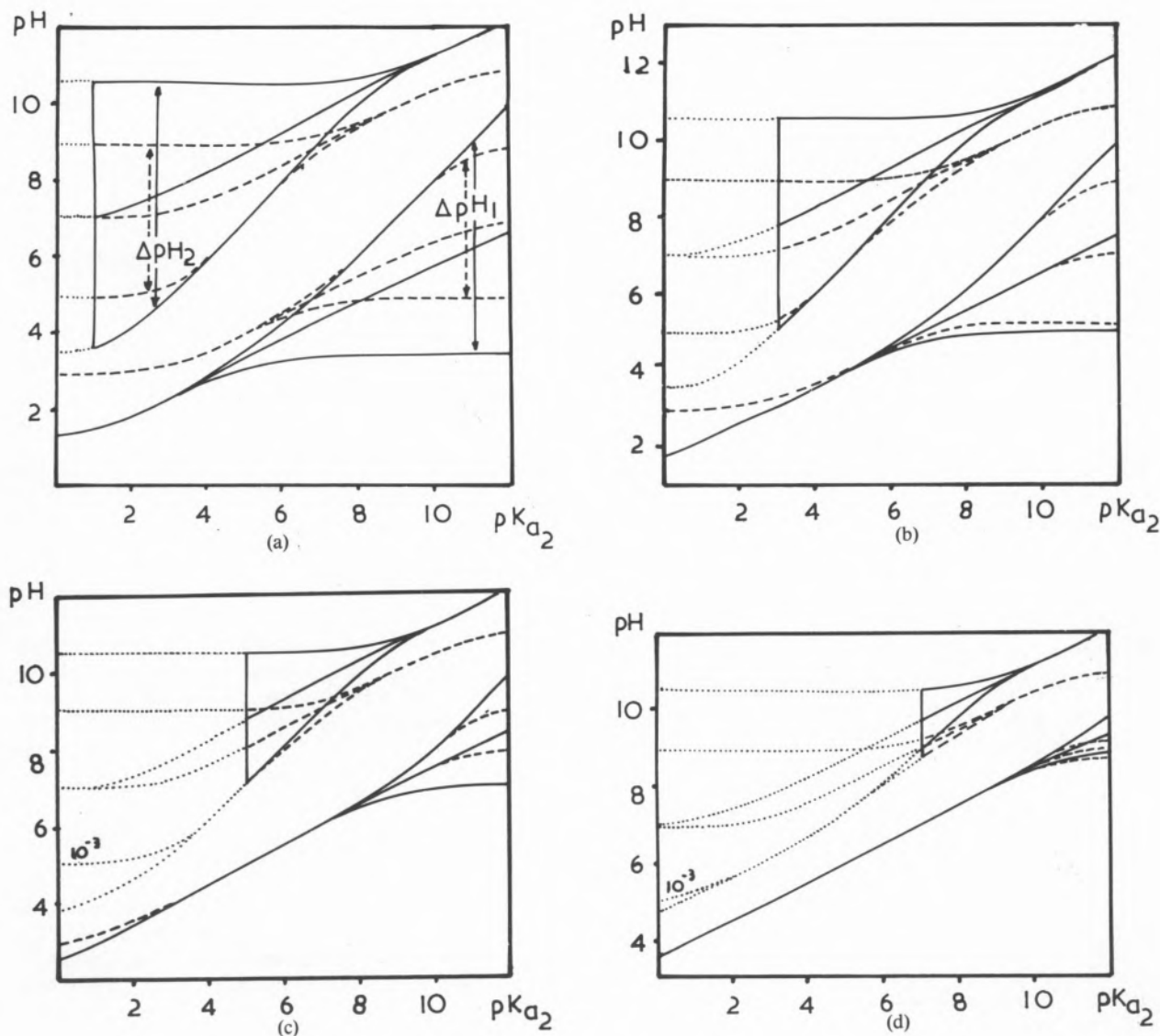


Fig. 3

Diagramas de variações de pH nas vizinhanças ($\pm 1\%$) dos pontos de equivalência da curva de neutralização de 50 cm^3 de ácido diprótico com base muito forte $0,1 \text{ M}$, representadas em função do pK_{a2} do ácido. Cada figura diz respeito a um valor da pK_{a1} do ácido: (a) 1; (b) 3; (c) 5; (d) 7; e contém curvas referentes a ácido 10^{-1} M (a cheio) e 10^{-3} M (a tracejado). A família de três linhas inferior diz respeito ao primeiro ponto de equivalência, a superior ao segundo; em ambos os casos o ΔpH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência é dada pela distância entre a curva superior e a inferior (ver fig. a). O significado das linhas a pontilhado é explicado no texto.

5 — CONCLUSÕES

O traçado de curvas de titulação por computação mediante programas com base na subrotina pH [13] descrito neste artigo é, em virtude de esta não requerer um valor inicial da raiz da eliminante para a sua resolução numérica, muito simples de implementar. Apesar da simplicidade, é muito preciso: pode obter-se um grande número de pontos da cur-

va com a precisão desejada, seja qual for a complexidade do sistema, pois não é necessário proceder a simplificações químicas da eliminante. Ao contrário do que sucede com outros processos [15-21] que têm sido usados para o traçado computacional de curvas de neutralização, o presente processo é absolutamente geral (apenas o usado por BRAND [17] se lhe pode comparar). O processo é apenas limitado pelo conhecimento dos valores das constantes de protó-

lise dos ácidos em jogo, nas condições de temperatura e meio a que a curva se refere, como aliás qualquer outro.

O estudo realizado sobre as variações de pH nas vizinhanças dos pontos de equivalência mostra, mais uma vez, a utilidade de diagramas na apresentação compacta de resultados de cálculo de equilíbrio químico. Os diagramas de variações de pH nas vizinhanças dos pontos de equivalência apresentados nas figs. 1-3 permitem resolver expeditamente não só os problemas triviais para que o traçado clássico das curvas de neutralização constituía solução (executabilidade de titulações visuais e escolha de indicadores) mas também outros de diferente natureza, referentes a titulações potenciométricas. Por exemplo, uma consulta ao diagrama apropriado indica a zona de pH de uma titulação em que será necessário fazer leituras para determinar o ponto final pelo método da segunda derivada [22] (zona restrita de variação brusca de pH, compreendendo o ponto de equivalência); ou, alternativamente, se se pretender usar o método de Gran [23-25] para a determinação do ponto final, as zonas onde não há variações bruscas de pH e se devem fazer as leituras.

Recebido 5. Junho. 1981

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. NARASAKI, *Talanta*, **26**, 605 (1979).
- [2] *Idem, idem*, **27**, 187 (1980).
- [3] *Idem, idem*, **27**, 193 (1980).
- [4] *Idem, idem*, **27**, 409 (1980).
- [5] A. A. S. C. MACHADO, *Talanta*, **27**, 1099 (1980).
- [6] S. DOELLER, *Anal. Chim. Acta*, **115**, 261 (1980).
- [7] A. A. S. C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
- [8] *Idem, idem*, **13**, 236 (1971).
- [9] *Idem, idem*, **14**, 1 (1972).
- [10] *Idem, idem*, **14**, 7 (1972).
- [11] *Idem, idem*, **15**, 133 (1973).
- [12] *Idem, idem*, **16**, 65 (1974).
- [13] *Idem, idem*, **13**, 14 (1971).
- [14] E. BEIRA, comunicação particular.
- [15] D. DYRSSEN, D. JAGNER, F. WENGELIN, "Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures", Almquist & Wiksell, Stockholm (1968).
- [16] H. R. ELLISON, *J. Chem. Ed.*, **51**, 738 (1974).
- [17] G. BRENNEMAN, *J. Chem. Ed.*, **51**, 812 (1974).
- [18] M. J. D. BRAND, *J. Chem. Ed.*, **53**, 771 (1976).
- [19] E. STILL, R. SARA, *J. Chem. Ed.*, **54**, 348 (1977).
- [20] G. E. KNUDSON, D. NIMROD, *J. Chem. Ed.*, **54**, 351 (1977).
- [21] A. OLIN, B. WALLEN, *Talanta*, **25**, 720 (1978).
- [22] H. P. WILLIAMS, *J. Chem. Ed.*, **56**, 237 (1979).
- [23] I. M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL, E. J. MEEHAN, S. BRUCKENSTEIN, "Quantitative Chemical Analysis", 4.^a edição, Collier-MacMillan, London, p. 772 (1969).
- [24] G. GRAN, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 559 (1950).
- [25] G. GRAN, *Analyst*, **77**, 661 (1952).
- [26] F. J. C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI, *J. Chem. Ed.*, **42**, 375 (1965).

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Lic. D. Maria Assunção Costa Lima o trabalho de submissão dos dados ao computador e ao Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto as facilidades concedidas para utilização do computador NCR 4100.

RESUMO

Apresenta-se um método geral para o traçado de curvas de neutralização por computação e diagramas de variações de pH na vizinhança dos pontos de equivalência das curvas de neutralização de ácidos monoproticos e ácidos diproticos com base forte.

ABSTRACT

Computation of Chemical Equilibrium in Solution — IX — Calculation and Properties of Acid-Base titration Curves
A general procedure for computer calculation of acid-base titration curves has been developed. Diagrams showing pH breaks in the vicinity of equivalence points for titrations of mono- and diprotic acids with strong base have been developed and their usefulness is discussed.