

TITULAÇÕES ÁCIDO-BASE

Daniel Rodrigues de Moura

Setor de Química Analítica – Departamento de Química – ICEx – UFMG
 Caixa Postal 702 – 30.161 – Belo Horizonte – MG

Recebido em 10/05/89

ABSTRACT

Acid-base titrations

A general method for simulating acid-base titrations, in aqueous media, is proposed. In such titrations both the titrating agent and the titrated – alone or in mixture – may be any substance with acidic or basic character, with the exception of a weak non-charged base and its salts or an amphoteric molecular acid and its salts. The present method does not have any limitations about the number of equilibria involved neither has any approximation of calculus. As the equations employed are of the first degree, the use of this method is much simpler than the iterative methods.

INTRODUÇÃO

A finalidade deste trabalho é mostrar que é possível, sem fazer aproximações, sem resolver polinômios e sem fazer iterações, simular, em meio aquoso, um grande número de titulações ácido-base, utilizando-se apenas de uma única equação matemática genérica.

A substância a ser titulada, sozinha ou em mistura, bem como o titulante, pode ser:

- um ácido molecular: não anfótero, mono ou poliprótico, forte ou fraco, ou com dissociações fortes e fracas;
- um sal: oriundo da neutralização parcial ou total de um ácido (com as características descritas em a), por base forte;
- uma base forte MOH.

O método desenvolvido se baseia na expansão da proposta de Willis¹ e engloba, por ser mais genérico, nossos trabalhos anteriores^{2,3}.

O raciocínio proposto consta de três etapas distintas:

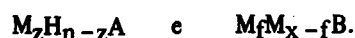
I. Desenvolvimento de uma notação especial que permita, através de uma única fórmula química genérica, representar qualquer um dos compostos que se deseja titular. Fazer o mesmo em relação ao titulante;

II. Estabelecimento de uma equação do primeiro grau que relacione o volume adicionado da solução titulante com a concentração molar protônica ($[H^+]$) do meio em que ocorre a reação da titulação;

III. Adaptação da equação obtida em II para os casos em que se deseja titular uma mistura de compostos.

I. DEDUÇÃO DAS FÓRMULAS GENÉRICAS

Imagine que os ácidos não carregados, H_nA e H_xB , sejam capazes de reagir, respectivamente, com até n e x moléculas da base forte MOH, formando os compostos genericamente denominados.



Nestes compostos deve-se levar em conta que:

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

$$z \leq n; z = 0, \text{ ou } 1, \text{ ou } 2, \dots, \text{ ou } n.$$

$$x = 1, 2, 3, \dots$$

$$f \leq x; f = 0, \text{ ou } 1, \text{ ou } 2, \dots, \text{ ou } x.$$

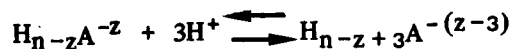
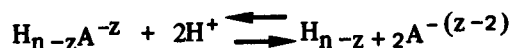
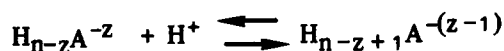
(n e x são, respectivamente, o número de prótons dissociáveis de H_nA e H_xB).

Suponha agora que o composto $M_zH_{n-z}A$, em solução, se dissocie totalmente:



e que o grupamento $H_{n-z}A^{-z}$, no seio da solução, seja capaz de:

- fixar prótons



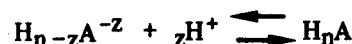
,

,

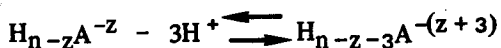
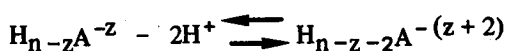
,

,

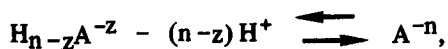
,



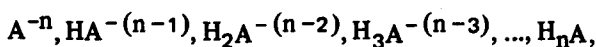
b. e ou perder prótons



,
,
,
,
,



de tal forma que vão coexistir na solução todas as espécies químicas que contém A,



e todos os equilíbrios existentes entre estas espécies podem ser representados genericamente por:



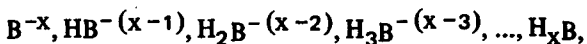
com a constante de equilíbrio, a_i , dada por:

$$a_i = \frac{[H_iA^{-(n-i)}]}{[A^{-n}][H^+]^i} \geq 0 \quad (1)$$

sendo

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

Para as espécies químicas que contém B,



por raciocínio análogo, conclui-se que os equilíbrios existentes entre elas podem ser representados por



com a constante de equilíbrio definida como:

$$b_t = \frac{[H_tB^{-(x-t)}]}{[B^{-x}][H^+]^t} \geq 0 \quad (2)$$

$$(t = 1, 2, 3, \dots, x)$$

Como se pode observar, a atribuição de valores adequadas à n, z, a_i, x, f e b_t , faz com que $M_zH_{n-z}A$ e $M_fH_{x-f}B$ representem os compostos que participam da titulação que se deseja simular. Exemplos desta atribuição de valores são

mostrados na Tabela 1, na qual os valores das constantes de equilíbrio são tomados da literatura⁴, com exceção para o NaOH e para os ácidos fortes e seus sais com bases fortes.

II. TRATAMENTO MATEMÁTICO

Suponha que sobre o volume VA de solução, a concentração CA molar, do composto $M_zH_{n-z}A$, sejam adicionados volumes variáveis, VB, de solução CB molar do composto $M_fH_{x-f}B$.

Nesta titulação vamos tomar

$$KW = [H^+][OH^-] \quad (3)$$

e por definição

$$pH = -\log [H^+] \therefore [H^+] = 10^{-pH} \quad (4)$$

$$\psi = CBVB/CAVA \quad (5)$$

e ainda supor que durante a titulação a temperatura e a força iônica sejam mantidas constantes.

Para cada valor de VB ter-se-á:

II.1 Utilizando o conceito de balanço de massas:

$$[M^+] = (zCAVA + fCBVB)/(VA + VB) \quad (6)$$

$$C_{M_zH_{n-z}A} = CAVA/(VA + VB) = [A^{-n}] + [HA^{-(n-1)}] + [H_2A^{-(n-2)}] + [H_3A^{-(n-3)}] + \dots + [H_nA]$$

Usando-se a Eq. 1 e colocando $[A^{-n}]$ em evidência, obtém-se

$$CAVA/(VA + VB) = [A^{-n}] S$$

onde

$$S = 1 + \sum_{i=1}^n a_i [H^+]^i \quad (7)$$

logo

$$[A^{-n}] = (CAVA/S)/(VA + VB). \quad (8)$$

$$C_{M_fH_{x-f}B} = CBVB/(VA + VB) = [B^{-x}] + [HB^{-(x-1)}] + [H_2B^{-(x-2)}] + [H_3B^{-(x-3)}] + \dots + [H_xB]$$

Usando-se a Eq. 2 e colocando $[B^{-x}]$ em evidência, obtém-se

$$CBVB/(VA + VB) = [B^{-x}] S_B$$

onde

$$S_B = 1 + \sum_{t=1}^x b_t [H^+]^t \quad (9)$$

logo

$$[B^{-x}] = (CBVB/S_B) / (VA + VB) \quad (10)$$

II.2 Utilizando o conceito de balanço de cargas:

$$\begin{aligned} [H^+] + [M^+] &= [OH^-] + n[A^{-n}] + (n-1)[HA^{-(n-1)}] + \\ &+ (n-2)[H_2A^{-(n-2)}] + (n-3)[H_3A^{-(n-3)}] + \dots + \\ &+ [H_{n-1}A^-] + x[B^{-x}] + (x-1)[HB^{-(x-1)}] + \\ &+ (x-2)[H_2B^{-(x-2)}] + (x-3)[H_3B^{-(x-3)}] + \dots + \\ &+ [H_{x-1}B^-] \end{aligned}$$

Usando-se as Eqs. 1 e 2 e colocando $[A^{-n}]$ e $[B^{-x}]$ em evidência, obtém-se

$$[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [A^{-n}]D + [B^{-x}]D_B \quad (11)$$

onde

$$D = n + \sum_{i=1}^n (n-i) a_i [H^+]^i \quad (12)$$

$$D_B = x + \sum_{t=1}^x (x-t) b_t [H^+]^t \quad (13)$$

Usando-se as Eqs. 6, 3, 8 e 10 na Eq. 11, esta, após rearranjo, toma a forma

$$\frac{[H^+]^2 - KW}{[H^+]} = \frac{CAVA(R-z) + CBVB(R_B - f)}{VA + VB} \quad (14)$$

onde

$$R = D/S \quad (15)$$

$$R_B = D_B/S_B \quad (16)$$

A eq. 14, após rearranjo, finalmente fornece

$$VB = \frac{[H^+] CAVA(R-z) - VA([H^+]^2 - KW)}{([H^+]^2 - KW) - [H^+] CB(R_B - f)} \quad (17)$$

A Eq. 17 permite calcular, para cada valor de $[H^+]$ que se proponha, o valor correspondente de VB. O cálculo é tão simples que pode ser facilmente executado em uma sala de aula, utilizando-se apenas de uma calculadora de bolso.

II. 3 Simulação da titulação:

A curva da titulação simulada pode ser do tipo:

pH versus VB ou pH versus ψ

e os pontos necessários para se traçar o gráfico são obtidos através da seguinte sequência de operações:

1. Defina o composto a ser titulado, fixando os valores de n, z e a_i. (Veja os exemplos mostrados na Tabela 1);
2. Defina a solução a ser titulada, fixando os valores de CA e VA;
3. Defina o titulante, fixando os valores de x, f e b_t. (veja os exemplos da Tabela 1);
4. Defina a solução titulante, fixando o valor de CB. Fixe o valor de KW;
5. Proponha um valor de pH e calcule os valores correspondentes de $[H^+]$, S, D, R, S_B, D_B, R_B, VB e ψ , usando as Eqs. 4, 7, 12, 15, 9, 13, 16, 17 e 5, respectivamente. (Descarte os valores negativos e ou indeterminados de VB);
6. Repetir o ítem 5 tantas vezes quantas julgar necessário variando o valor de pH;
7. Com os dados obtidos trace o gráfico pH vs. VB ou pH vs. ψ .

Observação: Como se pode notar na Tabela 1, a definição das substâncias é facilmente entendida; entretanto para o NaOH (ou qualquer hidróxido alcalino MOH) ela não é tão óbvia.

Os números mostrados, relativos ao NaOH, foram obtidos através de um artifício que consta das seguintes etapas:

1ª - Verificação de que forma assume a Eq. 17 quando se titula H_nA por M_fH_x - fB: como para H_nA tem-se z = 0, a Eq. 17 fica sob a forma

$$VB = \frac{[H^+] CAVAR - VA([H^+]^2 - KW)}{([H^+]^2 - KW) - [H^+] CB(R_B - f)} \quad (18)$$

2ª - Verificação de que forma assume a Eq. 17 quando se titula H_nA por MOH: trata-se da Eq. 9 da Referência 2, que rearranjada fica como

$$VB = \frac{[H^+] CAVAR - VA([H^+]^2 - KW)}{([H^+]^2 - KW) + [H^+] CB} \quad (19)$$

3ª - Comparação das duas equações obtidas (Eqs. 18 e 19) e verificação de que valores se deve atribuir a f, x e b_t, para que elas se tornem iguais: a igualdade é obtida quando se faz:

$$f = 1 \quad \text{e} \quad R_B = 0.$$

Tomando-se a definição de R_B (Eqs. 16, 13 e 9)

$$R_B = \frac{x + \sum_{t=1}^x (x-t) b_t [H^+]^t}{1 + \sum_{t=1}^x b_t [H^+]^t}$$

verifica-se que seu valor jamais poderá ser nulo, uma vez que x não pode assumir o valor zero.

Entretanto R_B assume o seu menor valor quando se faz:

$$x = 1 \quad \text{e} \quad b_1 = \text{infinito:}$$

hipótese inviável, pois faria R_B assumir um valor indeterminado, devido ao valor atribuído à b_1 .

A solução para o problema surgiu com a idéia de se fazer:

$$f = 1 \quad ; \quad x = 1$$

e de atribuir à b_1 um valor finito muito grande, de tal forma que R_B seja muito menor que f , forçando a máquina que está sendo usada para efetuar os cálculos a fazer $(R_B - f) = -f$, ou seja, $(R_B - 1) = -1$. Deste modo os resultados numéricos obtidos pelo emprego da Eq. 18 serão os mesmos que aqueles da Eq. 19.

Nós verificamos que para nosso microcomputador (HB 8000-MSX) basta que se faça $b_1 \geq 1E29$, para valores de $[H^+]$ compreendidos entre 1 e $1E-14$. Entretanto como ele consegue operar números até $1E62$, nós sugerimos para b_1 , como mostrado na Tabela 1, o valor de $1E50$.

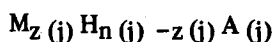
Este tipo de raciocínio serve também para o caso em que se queira que $M_zH_n - zA$ seja uma base alcalina. Deve-se fazer então $z = 1, n = 1$ e $a_1 = 1E50$.

No caso dos ácidos fortes e ou seus sais com base forte, as definições de a_i e b_t (Eqs. 1 e 2), implicam em valores nulos para as constantes de equilíbrio.

III. GENERALIZAÇÃO

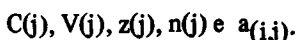
Baseando-se no raciocínio desenvolvido pode-se facilmente chegar às expressões correspondentes ao caso em que se queira simular a titulação de uma mistura constituída por K soluções de compostos $M_zH_n - zA$, usando $M_fH_x - fB$ como titulante. ($K = 1, 2, \dots, n$).

Nesta situação cada substância a ser titulada será designada por:



onde j é o número de ordem do composto na mistura que se quer titular.

Para cada composto deve-se definir, como anteriormente, os valores de CA, VA, z, n e a_i , usando a notação



Deve-se levar em conta que

$$j = 1, 2, 3, \dots, K$$

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

e que todos os equilíbrios existentes no meio [para as espécies químicas que contém $A(j)$], são dados genericamente por:

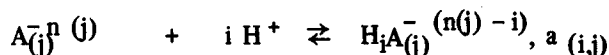


Tabela 1: Exemplos de definições das substâncias que participam da reação ácido-base proposta.

$M_zH_n - zA$	z	n	a_i
e ou	e ou	e ou	e ou
$M_fH_x - fB$	f	x	b_t
HCl, HClO ₄ , ...	0	1	a_1 (e ou b_1) = 0
NaCl, NaClO ₄ , ...	1		
CH ₃ COOH	0	1	a_1 (e ou b_1) = 5,556E4
CH ₃ COONa	1		
H ₂ SO ₄	0		a_1 (e ou b_1) = 8,333E1
NaHSO ₄	1	2	a_2 (e ou b_2) = 0
Na ₂ SO ₄	2		
Ácido ftálico	0		a_1 (e ou b_1) = 2,564E5
Bif. de potássio	1	2	a_2 (e ou b_2) = 1,709E8
Ftalato de Na e K	2		
H ₂ CO ₃	0		a_1 (e ou b_1) = 2,083E10
NaHCO ₃	1	2	a_2 (e ou b_2) = 4,849E16
Na ₂ CO ₃	2		
H ₃ PO ₄	0		a_1 (e ou b_1) = 2,083E12
NaH ₂ PO ₄	1	3	a_2 (e ou b_2) = 3,360E19
KNaHPO ₄	2		a_3 (e ou b_3) = 4,870E21
Na ₃ PO ₄	3		
NaOH	1	1	a_1 (e ou b_1) = 1E50

com cada constante de equilíbrio definida como:

$$a_{(i,j)} = \frac{[H_i A_{(j)}]^{- (n(j)-i)}}{[A_{(j)}]^{- n(j)} [H^+]^i} \quad (20)$$

Nesta nova situação vamos redefinir a grandeza ψ , que toma a forma:

$$\psi = CBVB / \sum_{j=1}^K C(j) V(j) \quad (21)$$

Tem-se então, por analogia com o caso anterior, para cada VB que se adiciona:

$$[M^+] = \left(\sum_{j=1}^K z(j) C(j) V(j) + fCBVB \right) / \left(\sum_{j=1}^K V(j) + VB \right) \quad (22)$$

(Deve-se levar em conta que M^+ não precisa ser o mesmo nos diversos compostos: basta que o seja um cation de um metal alcalino).

$$S_{(j)} = 1 + \sum_{i=1}^{n(j)} a_{(ij)} [H^+]^i \quad (23)$$

$$[A^{-n(j)}] = [C(j) V(j) / S_{(j)}] / \left(\sum_{j=1}^K V(j) + VB \right) \quad (24)$$

$$D_{(j)} = n(j) + \sum_{i=1}^{n(j)} (n(j) - i) a_{(ij)} [H^+]^i \quad (25)$$

$$[B^{-x}] = (CBVB / S_B) / \left(\sum_{j=1}^K V(j) + VB \right) \quad (26)$$

e os valores de S_B e D_B não mudam, sendo dados pela Eqs. 9 e 13, respectivamente.

A expressão do balanço de cargas (ver Eq. 11) ficará então, como:

$$[H^+] + [M^+] = [OH^-] + \sum_{j=1}^K [A^{-n(j)}] D_{(j)} + [B^{-x}] D_B$$

Usando-se as Eqs. 22, 3, 24 e 26, obtém-se, após reorganizar:

$$[H^+]^{2-KW} = \frac{\sum_{j=1}^K C(j) V(j) [R_{(j)} - z(j)] + CBVB (R_B - f)}{\sum_{j=1}^K V(j) + VB} \quad (27)$$

onde

$$R_{(j)} = D_{(j)} / S_{(j)} \quad (28)$$

e R_B está definido na Eq. 16.

O desenvolvimento da Eq. 27 fornece, finalmente:

$$VB = \frac{[H^+] \sum_{j=1}^K C(j) V(j) [R_{(j)} - z(j)] - ([H^+]^{2-KW}) \sum_{j=1}^K V(j)}{([H^+]^{2-KW}) - [H^+] CB (R_B - f)} \quad (29)$$

Como se pode observar, a relação entre VB e $[H^+]$ continua sendo uma equação do primeiro grau em relação a VB e, a Eq. 29 se transforma na Eq. 17 quando se faz $K = 1$.

III. 1 Simulação da titulação:

1. Defina o número de constituintes (K) da mistura a ser titulada; fixe o valor de KW;
2. Defina o titulante, fixando os valores de CB, f, x e b_1 ;
3. Defina cada solução participante da mistura que se vai titular, fixando os valores de $C(j)$, $V(j)$, $z(j)$, $n(j)$ e $a_{(aj)}$;
4. Proponha um valor de pH e calcule os valores correspondentes de $[H^+]$, $S_{(j)}$, $D_{(j)}$, $R_{(j)}$, S_B , D_B , R_B , V_B e ψ , empregando as Eqs. 4, 23, 25, 28, 9, 13, 16, 29 e 21, respectivamente. (Descarte os valores negativos e ou indeterminados de VB);
5. Repetir o item 4 tantas vezes quantas julgar necessário, variando o valor de pH;
6. Com os valores obtidos trace o gráfico de pH em função de VB ou de pH em função de ψ .

Para exemplificar e mostrar a potência do método, ele foi aplicado na simulação da titulação de uma mistura de 8 componentes. As condições desta titulação estão mostradas na Tabela 2; os resultados obtidos estão na Tabela 3 e o gráfico correspondente está mostrado na Figura 1.

Embora seja dispensável, a utilização de um computador na realização dos cálculos leva a uma considerável economia de tempo. Com esta finalidade, nós elaboramos um programa, em Basic, que se encontra à disposição dos interessados, através de solicitação ao autor.

Tabela 2: Condições usadas na simulação da titulação de uma mistura.

Titulante: Na_3PO_4	0,500 M
Valor tomado para KW:	$1E - 14$
Solução titulada	
Número de constituintes da mistura: 8	
Constituintes da mistura:	
1. HCl	0,100 M, 5,000 ml
2. CH_3COOH	0,105 M, 6,000 ml
3. Biftalato de K	0,110 M, 4,000 ml
4. H_2SO_4	0,115 M, 5,000 ml
5. NaOH	0,120 M, 8,000 ml
6. NaH_2PO_4	0,125 M, 3,000 ml
7. CH_3COONa	0,130 M, 7,000 ml
8. H_3PO_4	0,135 M, 9,000 ml

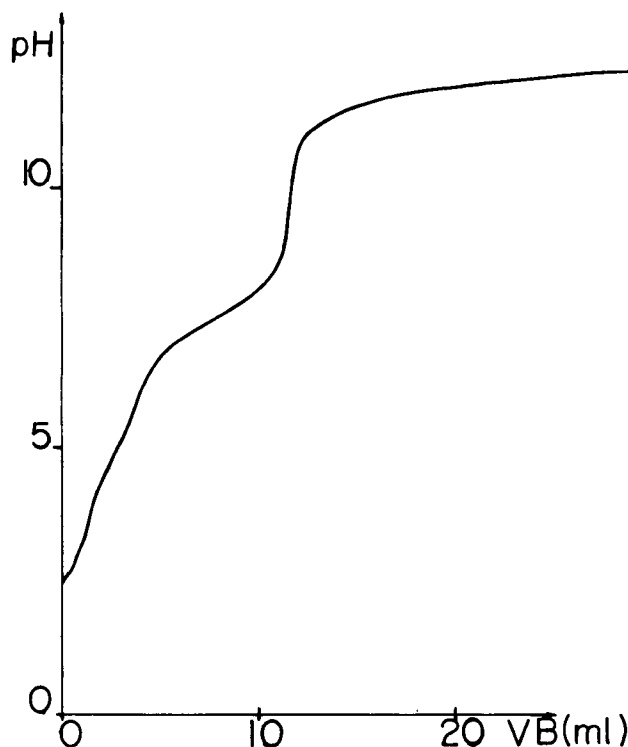
A definição de cada uma das substâncias foi feita como mostrado na Tabela 1.

Tabela 3: Dados numéricos da titulação nas condições da Tabela 2.

pH	VB (ml)	ψ	pH	VB (ml)	ψ
2,541	0,000	0,000	7,500	6,013	0,536
2,600	0,078	0,007	7,750	6,871	0,614
2,750	0,262	0,023	8,000	7,626	0,680
3,000	0,522	0,047	8,250	8,184	0,730
3,250	0,726	0,065	8,500	8,561	0,764
3,500	0,888	0,079	8,750	8,799	0,785
3,750	1,030	0,092	9,000	8,944	0,798
4,000	1,180	0,105	9,250	9,032	0,806
4,250	1,360	0,121	9,500	9,090	0,811
4,500	1,584	0,141	9,750	9,134	0,815
4,750	1,844	0,165	10,000	9,180	0,819
5,000	2,117	0,189	10,250	9,244	0,825
5,250	2,375	0,212	10,500	9,347	0,834
5,500	2,601	0,232	10,750	9,524	0,850
5,750	2,798	0,250	11,000	9,838	0,878
6,000	2,983	0,266	11,250	10,401	0,928
6,250	3,189	0,284	11,500	11,424	1,019
6,500	3,459	0,309	11,750	13,314	1,188
6,750	3,849	0,343	12,000	16,932	1,510
7,000	4,407	0,393	12,100	19,246	1,717
7,250	5,147	0,459	12,250	24,342	2,171

Figura 1- Variação do pH com o volume (VB) do titulante.

(Dados da Tabela 3)



REFERÊNCIAS

¹ Willis, C. J.; *J. Chem. Ed.* (1981) 58, 659.

² Moura, D. R. de; Campos Filho, F. F.; *Quím. Nova* (1988) 11, 182.

³ Moura, D. R. de; *Quím. Nova* (1988) 11, 373.

⁴ Ohlweiler, O. A.; "*Química Analítica Quantitativa*", Vol. I, 3ª Ed., Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro (1982).