

Curvas de titulação experimentais vs curvas de titulação simuladas

Carlos Alberto Costa Campos ^a

1. Introdução

A apresentação de curvas de titulação simuladas por computador não exclui, como é óbvio, a realização prática de uma ou mais titulações, quer a nível do 11.º ano quer a nível do 12.º ano.

A componente laboratorial do ensino da Química continuará praticamente ausente dos anos terminais do secundário, situação esta a que urge pôr cobro.

No entanto, a utilização de curvas simuladas por computador pode e deve ser um bom auxiliar didáctico nomeadamente no sentido de:

- Possibilitar uma melhor compreensão da variação de pH durante as titulações ácido-base e das características ácidas, básicas ou neutras das soluções no ponto de equivalência.
- Possibilitar aos alunos a comparação entre os valores experimentais de pH, obtidos durante uma titulação, e os previstos teoricamente.
- Dispor de curvas simuladas por computador de titulações não realizadas laboratorialmente.

Neste sentido, pretendeu-se obter um programa que realizasse a simulação de curvas de titulação consideradas a nível do secundário — ácido forte/base forte; ácido fraco/base forte; base fraca/ácido forte — possibilitando aos alunos, de acordo com o tipo de titulação realizada no laboratório, a comparação com a curva teórica prevista pela resolução exacta das equações de equilíbrio, assim como obter curvas dos tipos de titulação não realizadas.

O artigo de Fernando Fernandes e Leonel Neves inserto no Boletim da S.P.Q. — “Simulação de uma curva de titulação ácido fraco-base forte”, n.º 22, série II, Dez. 1985, serviu-nos de inspiração, limitando-se este trabalho a alargar o seu campo de aplicação a outros tipos de titulações e a substituir a escolha de um indicador adequado pela comparação das curvas simuladas com as obtidas experimentalmente.

2. Equações exactas para o cálculo do pH

Trata-se de encontrar para cada tipo de titulação, antes, no ponto de equivalência e depois, a equação $f([H^+], K_a, \dots, K_w, \dots) = 0$, em que K_a é a constante de acidez, K_b a constante de basicidade, K_w o produto iónico da água, e resolvê-la por um método numérico com a ajuda do computador (4). Um dos métodos de resolução destas equações é o da bissecção sucessiva de um intervalo prévio onde se sabe encontrar-se a raiz (1).

Foram deduzidas as equações exactas para o cálculo do pH, antes, no ponto de equivalência e depois, para o caso de uma titulação ácido forte/base forte, ácido

fraco/base forte e base fraca/ácido forte. Consideram-se sempre ácidos e bases monofuncionais. Utilizou-se o tratamento exacto de equilíbrio de ionização, efectuando para cada caso um balanço de massa, de carga e escrevendo as respectivas equações das constantes de equilíbrio.

2.1. Ácido forte/Base forte

Ao volume (cm³) original de ácido, V_a , de concentração molar C_a , adicionamos sucessivamente uma certa quantidade de base de concentração molar C_b .

O andamento da titulação é expresso pela fracção $r(i)$ do ácido original que foi neutralizado, ou seja:

$$r(i) = \frac{N_b}{N_a}$$

em que N_a é o número de moles de ácido e N_b o número de moles de base.

Definem-se ainda as seguintes variáveis e/ou constantes:

V_b — Volume de base adicionada

V_t — Volume total de solução ($V_t = V_a + V_b$)

C_{at} — concentração de ácido em cada momento da titulação

C_{bt} — concentração de base em relação ao volume total

2.1.1 — Antes e no ponto de equivalência

Considerando que todo o ácido e base se encontram ionizados, o balanço de massa conduz-nos a

$$C_{at} = [OH^-]_{eq} + C_{bt} \quad (1)$$

Em termos de balanço de cargas podemos escrever

$$[H^+]_{eq} + C_{bt} = [OH^-]_{eq} + C_{at} \quad (2)$$

Da definição do produto iónico da água

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

Da equação (1) tirámos que $[H^+]_{eq} = C_{at} - C_{bt}$ o que nos conduziria a $[H^+] = 0$ no ponto de equivalência. No entanto, muito próximo daquele ponto, há uma quantidade de H^+ proveniente da ionização da água, não desprezável.

Considerando as equações (2) e (3) temos:

$$[H^+] = C_{at} - C_{bt} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

que nos conduz a $[H^+]^2 - (C_{at} - C_{bt})[H^+] - K_w = 0$

^a Orientador de Estágio
Escola Secundária de D. Duarte
Coimbra

2.1.2 — Depois do ponto de equivalência

Após o ponto de equivalência estamos essencialmente a acrescentar iões OH^- a um certo volume de água pura. Mas exactamente, teremos, como anteriormente:

$$[\text{OH}^-] + C_{\text{at}} = C_{\text{bt}} + [\text{H}^+] \quad (2)$$

Depois do ponto de equivalência temos $N_b - N_a$ moles de base em excesso. A sua concentração será definida por:

$$C_{b'} = 1000 (N_b - N_a) / V_t$$

Assim a base total será $C_{\text{bt}} = C_{\text{at}} + C_{b'}$. Substituindo em (2) e utilizando a eq. (3) vem:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= C_{b'} + [\text{H}^+] \\ \frac{K_w}{[\text{H}^+]} &= C_{b'} + [\text{H}^+] \text{ donde} \\ [\text{H}^+]^2 + C_{b'}[\text{H}^+] - K_w &= 0 \end{aligned}$$

2.2. Base fraca/Ácido forte

Considerando uma solução de base fraca, B, da qual dispomos de $V_b \text{ cm}^3$ de concentração molar C_b . A esta solução vamos juntar pouco a pouco uma solução de ácido forte de concentração C_a . Escrevemos tantas equações quantas as espécies presentes em solução.

2.2.1 — Antes do ponto de equivalência

Considerando o equilíbrio $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ podemos escrever a seguinte equação:

$$K_b = [\text{BH}^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}} / [\text{B}]_{\text{eq}} \quad (4)$$

Sendo C_{bt} a concentração de base em cada momento, podemos escrever, efectuando um balanço de massa:

$$C_{\text{bt}} = [\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{B}]_{\text{eq}} \quad (5)$$

e, tendo em conta o princípio de electroneutralidade

$$[\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + C_{\text{at}} \quad (6)$$

em que $C_{\text{at}} = N_a \cdot 1000 / V_t$, como no caso anterior. Resolvendo a eq. (6) em ordem a $[\text{BH}^+]_{\text{eq}}$ e substituindo em (5) temos:

$$[\text{BH}^+]_{\text{eq}} = C_{\text{bt}} - [\text{OH}^-] - C_{\text{at}} + [\text{H}^+]$$

Substituindo em (4) $[\text{BH}^+]_{\text{eq}}$ e $[\text{B}]_{\text{eq}}$ pelos valores determinados a partir das eqs. (5) e (6) temos:

$$\frac{([\text{OH}^-] + C_{\text{at}} - [\text{H}^+]) [\text{OH}^-]}{C_{\text{bt}} - [\text{OH}^-] - C_{\text{at}} + [\text{H}^+]} = K_b$$

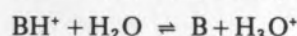
Utilizando a eq. (2) e resolvendo a eq. anterior em ordem a $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+]^3 + (C_{\text{bt}} - C_{\text{at}} + K_w/K_b)[\text{H}^+]^2 - (K_w + C_{\text{at}} K_w/K_b)[\text{H}^+] - K_w^2/K_b = 0$$

2.2.2 — No ponto de equivalência e depois

No ponto de equivalência formam-se N_b moles de sal cuja concentração será $C_{\text{st}} = 1000 N_b / V_t$; depois do ponto de equivalência teremos N_b moles de sal e $N_a - N_b$ moles de ácido em excesso, cuja concentração será $C_{a'} = 1000 (N_a - N_b) / V_t$.

Teremos de considerar, neste caso, a hidrólise do sal



Deste equilíbrio podemos escrever a equação:

$$K_h = K_w/K_b = \frac{[\text{B}]_{\text{eq}} [\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}} \quad (7)$$

As outras equações são as resultantes da ionização da água, de um balanço de massa e de carga.

$$\text{balanço de massa: } C_{\text{st}} = [\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{B}]_{\text{eq}} \quad (8)$$

$$\text{balanço de carga: } [\text{BH}^+]_{\text{eq}} + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + C_{\text{st}} + C_{a'} \quad (9)$$

em que o ácido em excesso é dado por $C_{a'} = 1000 (N_a - N_b) / V_t$.

Determinando os valores de $[\text{B}]_{\text{eq}}$ e $[\text{BH}^+]_{\text{eq}}$ das eqs. (8) e (9) e substituindo em (7) teremos:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{(C_{\text{st}} - [\text{OH}^-] - C_{\text{st}} - C_{a'} + [\text{H}^+])[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-] + C_{\text{st}} + C_{a'} - [\text{H}^+]}$$

Resolvendo em ordem a $[\text{H}^+]$ vem:

$$[\text{H}^+]^3 + (K_w/K_b - C_{a'})[\text{H}^+]^2 + (K_w + C_{\text{st}}K_w + C_{a'} K_w/K_b)[\text{H}^+] - K_w^2/K_b = 0$$

2.3 Ácido fraco/Base forte

Procede-se de forma idêntica à do caso anterior. Para a dedução pormenorizada das equações ver (1).

2.3.1 — Antes do ponto de equivalência

$$[\text{H}^+]^3 + (K_a + C_{\text{bt}})[\text{H}^+]^2 + (K_a C_{\text{bt}} - K_a C_{\text{at}} - K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0$$

2.3.2 — No ponto de equivalência e depois

$$[\text{H}^+]^3 + (C_{b'} + C_{\text{st}}) + K_w/K_h[\text{H}^+]^2 \times (K_w - C_{b'} K_w/K_h)[\text{H}^+] - K_w^2/K_h = 0$$

3. Considerações sobre o algoritmo

O computador começa por ler a variável OP que vai definir o tipo de titulação em questão. Em seguida lê os parâmetros necessários ao cálculo.

Como se disse, o andamento da titulação é definido pela fracção $r(i)$ do ácido e/ou da base original que foi neutralizada. No início da titulação temos $r(i) = 0$ e no ponto de equivalência, $r(i) = 1$.

Faz-se variar $r(i)$ de 0 a 2 por incrementos de 0.1

$$r(i) = 10.i/100$$

Assim, antes do ponto de equivalência i varia de 0 a 9, no ponto de equivalência $i = 10$ e depois i varia de 11 a 20.

Para o cálculo da raiz da equação $f([\text{H}^+], \dots) = 0$ é necessário fornecer para cada tipo de titulação e para os períodos antes, após e no ponto de equivalência, um intervalo de valores de $[\text{H}^+]$ onde se encontre a raiz. No algoritmo a variável BAND (1) define o período da titulação (BAND=0, antes do ponto de equivalência; BAND=1, no ponto de equivalência e depois).

Os intervalos utilizados foram os seguintes:

BAND=0: $X_1 = 0$; $X_2 = \text{AT} + \sqrt{K_w}$ (para os três tipos de titulação)

BAND=1: OP=0 (Ác. forte/B. forte); $X_1 = 0$; $X_2 = 10^{-6}$

OP=1 (Á. fraco/B. forte); $X_1 = 0$; $X_2 = 10^{-7}$

OP=2 (B. fraco/Ác. forte); $X_1 = 10^{-7}$;

$$X_2 = \text{ST} + \text{AE} + \sqrt{K_w}$$

Os valores escolhidos de PE (condiciona o número de bissecções a efectuar e portanto o erro com que a raiz é calculada), foram os seguintes:

OP=0 ou OP=1

antes do p. eq.: $PE = 10^{-6}$
no p. eq. e depois: $PE = 10^{-14}$

OP=2

antes do p. eq.: $PE = 10^{-14}$
no p. eq. e depois: $PE = 10^{-6}$

No caso da titulação Base fraca/Ác. forte foi utilizado um factor multiplicativo K, no período antes do p. eq. dado que os valores de $f([H^+], \dots)$ são muito pequenos (da ordem de 10^{-20}). Ao analisar, na subrotina RAÍZ, o sinal do produto $S(X1) S(X2)$, para este caso, os valores obtidos são da ordem de 10^{-40} , tornando-os o computador igual a zero.

A subrotina DADOS EXPERIMENTAIS utilizada (2) permite que se faça a correcção de valores fornecidos pelos alunos ao computador e representa-os no écran antes da sua representação gráfica.

No algoritmo utilizaram-se as seguintes variáveis e/ou constantes:

NA e NB — número de moles de ácido e de base
CA e CB — concentração molar de ácido e de base
VA e VB — volume de ácido e de base
VT — volume total de solução
AT e BT — concentração total de ácido e de base
AE e BE — concentração de ácido e de base em excesso
ST — concentração total de sal
KA e KB — constantes de acidez e basicidade
KW — produto iónico da água

4. Algoritmo

Algoritmo principal

LER P

Se OP=0 ou OP=1

LER VA; CA; CB; KW
 $PE = 10^{-6}$

Se OP=1

LER KA

Se OP=2

LER VB; CB; CA; KB; KW
 $PE = 10^{-14}$

Para i de 0 a 9 repetir

Se OP=0 ou OP=1

$NA = VA * CA / 1000$
 $r(i) = i * 10 / 100$
 $NB = r(i) * NA$
 $VB = 1000 * NB / CB$

Se OP=2

$NB = VB * CB / 1000$
 $r(i) = i * 10 / 100$
 $NA = r(i) * NB$
 $VA = 1000 * NA / CA$

$VT = VA + VB$
 $AT = 1000 * NA / VT$
 $BT = 1000 * NB / VT$
BAND ← 0
X1 ← 0

$X2 = AT + \sqrt{KW}$

LER S(X) {Esta função depende de OP}

Chamar subrotina RAÍZ

Escrever r(i), pH(i)

Se OP=0 ou OP=1

$PE = 10^{-14}$

Se OP=2

$PE = 10^{-6}$

Para i de 10 a 20 repetir

$r(i) = i * 10 / 100$

Se OP=0 ou OP=1

$NB = r(i) * NA$
 $VB = 1000 * NB / CB$
 $VT = VA + VB$
 $ST = 1000 * NA / VT$
 $BE = 1000 * (NB - NA) / VT$

Se OP=2

$NA = r(i) * NB$
 $VA = 1000 * NA / CA$
 $VT = VA + VB$
 $ST = 1000 * NB / VT$
 $AE = 1000 * (NA - NB) / VT$

BAND ← 1

Se OP=0

X1 ← 0
 $X2 = 10^{-6}$
LER D(X)

Se OP=1

X1 ← 0
 $X2 = 10^{-7}$
LER D(X)

Se OP=2

$X1 = 10^{-7}$
 $X2 = ST + AE + \sqrt{KW}$
LER D(X)

Chamar subrotina RAIZ

Escrever r(i), pH(i)

Representação gráfica de r(i) vs pH(i)

{ Traçado dos eixos e representação das variáveis }

Para i variando de 0 a 20 repetir

PLOT (F1*r(i), F2*pH(i)) { em que F1 e F2 são factores de escala }

Fim do algoritmo principal

Subrotina DADOS EXPERIMENTAIS

LER n número de pares de valores

LER (r(j), pH(j))

Para j de 1 a n repetir

PLOT (F1*r(j), F2*pH(j))

Retorno

Subrotina RAIZ

Se BAND=0

{ Se OP=0 ou OP=1


```

| FX1 ← S(X1)
| FX2 ← S(X2)
Se OP = 2
| FX1 ← S(X1) * K
| FX2 ← S(X2) * K
Se BAND = 1
| FX1 ← D(X1)
| FX2 ← D(X2)
Se FX1 * FX2 ≥ 0
| Se FX1 = 0
|   H ← X1
Senão
|   H ← X2
| Senão escrever «Erro nos limites»
| Parar
Senão
Enquanto |X1 - X2| > PE repetir
| XM ← (X1 + X2) / 2
| Se BAND = 0
|   Se OP = 0 ou OP = 1
|     FX1 ← S(X1)
|     FXM ← S(XM)
|     Senão
|       | FX1 ← S(X1) * K
|       | FXM ← S(XM) * K
|   Se BAND = 1
|     | FX1 ← D(X1)
|     | FXM ← D(XM)
|   Se FXM = 0
|     H ← XM
|   Se FXM * FX1 > 0
|     X1 ← XM
|   Senão
|     X2 ← XM
H ← (X1 + X2) / 2
pH ← -Log10(H)
Retorno

```

Funções

```

Se OP = 0
| S(X) ← X12 - (AT - BT) * X - KW
| D(X) ← X12 + BE * X - KW
Se OP = 1
| S(X) ← X13 + (KA + BT) * X12 + (KA * BT -
|   - KA * AT - KW) * X - KA * KW
| D(X) ← X13 + (BE + ST + KA) * X12 -
|   - (KW - BE * KA) * X - KA * KW
Se OP = 2
| S(X) ← X13 + (BT - AT + KW / KB) * X12 -
|   - (KW + AT * KW / KB) * X -
|   - KW12 / KB
| D(X) ← X13 + (KW / KB - AE) * X12 -

```

$$-(KW + KW * AE / KB + KW * ST / KB) * X - KW12 / KB$$

5. Resultados

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos utilizando o presente processo de simulação para o caso duma titulação ácido forte (HCl)/base forte (NaOH), ácido fraco (CH₃COOH)/base forte (NaOH) e base fraca (NH₃)/ácido forte (HCl) (Tabelas I-III; Figuras 1-3).

A linguagem usada foi o BASIC e o computador um TIMEX-2068.

f	pH	f	pH
0.0	1.000	0.0	3.000
0.1	1.000	0.1	3.000
0.2	1.000	0.2	3.000
0.3	1.000	0.3	3.000
0.4	1.000	0.4	3.000
0.5	1.000	0.5	3.000
0.6	1.000	0.6	3.000
0.7	1.000	0.7	3.000
0.8	1.000	0.8	3.000
0.9	1.000	0.9	3.000
1.0	1.000	1.0	3.000
1.1	1.000	1.1	3.000
1.2	1.000	1.2	3.000
1.3	1.000	1.3	3.000
1.4	1.000	1.4	3.000
1.5	1.000	1.5	3.000
1.6	1.000	1.6	3.000
1.7	1.000	1.7	3.000
1.8	1.000	1.8	3.000
1.9	1.000	1.9	3.000
2.0	1.000	2.0	3.000

Tabela I

Tabela II

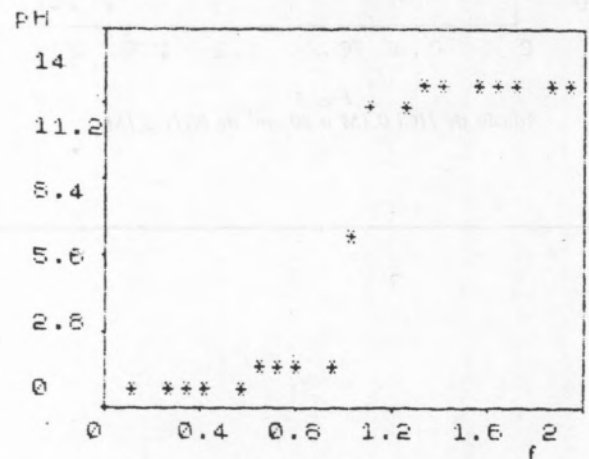


Fig. 1

Adição de 100 cm³ de HCl 0.1M a NaOH de igual concentração

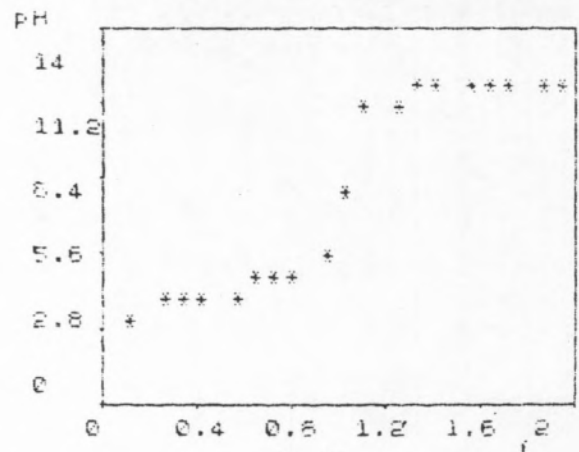


Fig. 2

100 cm³ de CH₃COOH 0.1M com NaOH de igual concentração

