

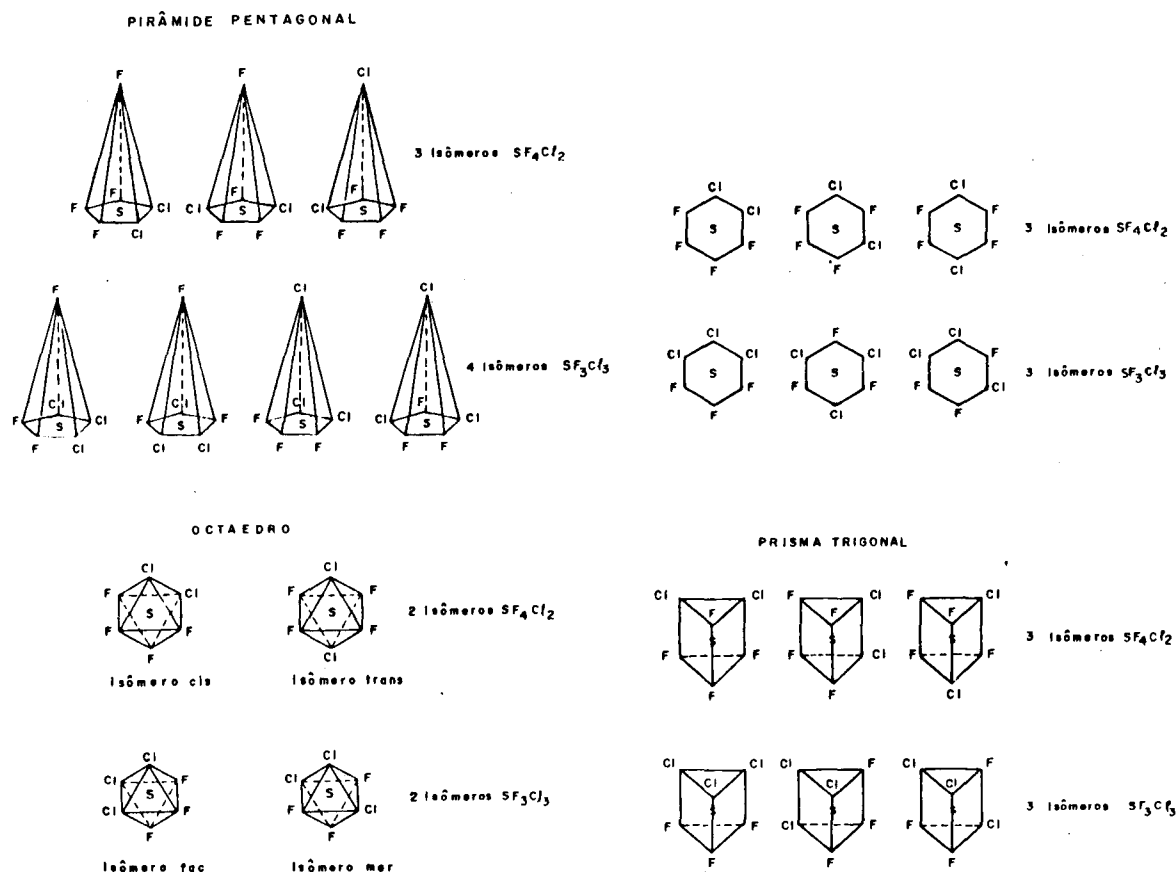


Fig. 3 Possibilidades geométricas para SF_4Cl_2 e SF_3Cl_3

REFERÊNCIAS

- ¹ K. Hedberg, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6491 (1955);
- ² J.J. Zuckerman, Chem. Eng. News, **63**, 20 (1984);

- ³ W. Korner, Gazz. Chim. Ital., **4**, 305 (1874);
- ⁴ G.B. Kauffman, ed., "Classics in Coordination Theory, The Selected Papers of Alfred Werner", Dover Publications, Part 1, 1968, Part 2, 1976, Part 3, 1978;
- ⁵ H.A. Bent, Chem. Rev., **61**, 275 (1961).

EDUCAÇÃO

MÉTODO DE REPRESENTAÇÃO GRÁFICA PARA CURVAS DE GRAN LINEARIZAÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO

M. Filomena G.F.C. Camões, Carlos G.P. Ferreira

Centro de Electroquímica e Cinética – Departamento de Química – Faculdade de Ciências
Universidade de Lisboa – Portugal

Recebido em 16/08/85

RESUMO

As curvas de Gran representam um meio de detecção rigorosa do ponto final duma titulação, através da intersecção de duas linhas retas. Tais retas são a representação gráfi-

ca duma função antilogarítmica do potencial de Nernst (E), ou de pH (titulações ácido-base), em função do volume (V) de solução padrão titulante adicionada.

Apesar do método ter sido desenvolvido em 1952 e ser largamente referido em livros de texto, como conse-

quência da importância da Potenciometria, e mesmo já incorporado em aparelhos de medida, a omissão de importantes pormenores de cálculo, tem impedido a sua ampla divulgação.

O objetivo do presente trabalho é o de contribuir para a utilização prática e regular das curvas de Gran, apresentando uma forma explícita

- a obtenção das funções algébricas que são representadas graficamente
- a escolha de eixos e escalas
- um papel universal de Gran
- alguns exemplos de aplicações a titulações ácido-base
- um programa de cálculo e representação gráfica para o micro-computador Spectrum ZX.

ABSTRACT

Gran curves give very exact means of detection of the end point of a titration, through the intersection of two straight lines. These lines are the graphic representation of antilogarithmic equations, derived from Nernst equation.

Although the method has been developed in 1952 and widely mentioned, important details have been omitted, limiting its use.

The purpose of this work is to present, clearly and methodically, the convenient calculations which lead to the

- algebraic functions which are plotted against volume of added titrant
- choice of axis and scales
- presentation of a universal Gran paper

A few examples of applications to acid-base titration are also given, and a desk computer program is developed for easy and systematic Gran calculations and plots.

INTRODUÇÃO

O ponto de equivalência numa curva de titulação, conhecido com rigor, dá valiosa informação sobre as espécies envolvidas na reação química que serve de base ao método volumétrico.

As volumetrias mais usuais são sem dúvida as de neutralização ou ácido-base, e as reações são seguidas potenciométricamente. Daí, a função representada ser normalmente pH, ou E, potencial de Nernst, em função do volume (V) de solução padrão titulante adicionada (Fig. 1). O ponto de equivalência é o ponto de inflexão da curva, onde o declive é máximo, localizado geralmente no ponto médio do trecho "vertical" da curva. Se a sua determinação é fácil para reações ácido-base fortes, o mesmo já não se pode dizer de titulações de bases ou de ácidos fracos (Fig. 2), ou ainda, em volumetrias, de precipitação, com precipitados relativamente solúveis, de complexação, com complexos relativamente instáveis, e em volumetrias redox. Nestes casos recomenda-se o traçado de curvas diferenciais, $\Delta\text{pH}/\Delta V$ vs V ou $\Delta E/\Delta V$ vs V, sendo o ponto de equivalência o máximo dessas curvas. Embora melhor que o anterior, este método é ainda deficiente, pois os poucos pontos experimentais na vizinhança do ponto de equivalência, determinados em si-

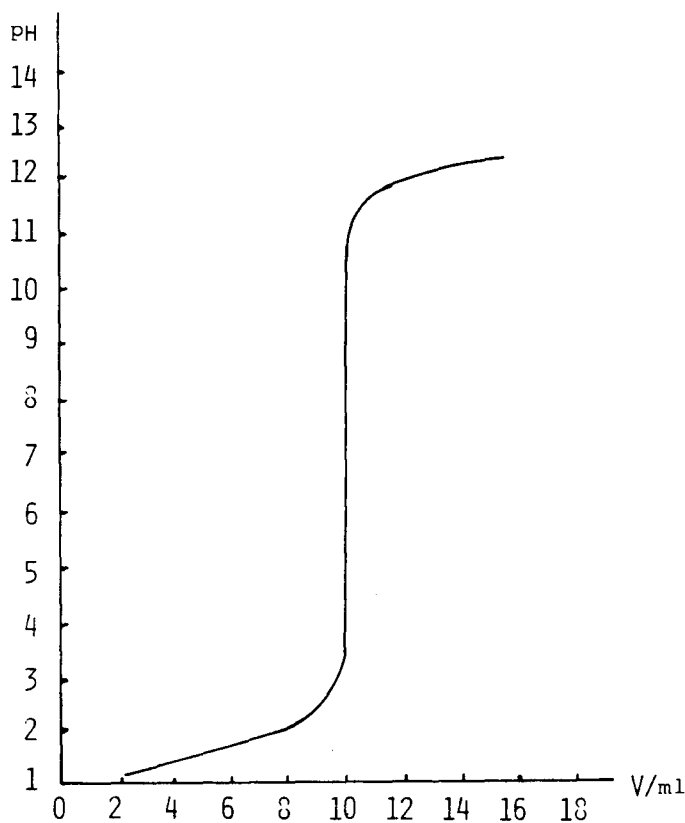


Fig. 1 Curva de titulação pH vs. V de 10 ml de HCl 0,1M com NaOH 0,1M.

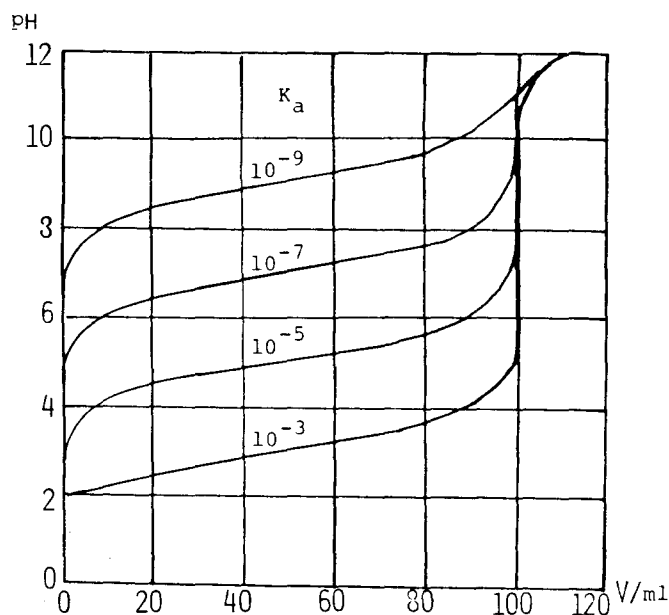


Fig. 2 Curva de titulação de ácidos hipotéticos com diferentes constantes de ionização.

tução de baixa força iônica do meio, levam a uma má definição do máximo, agravada para as curvas assimétricas observadas para reações em que a estequiometria não é do tipo 1:1 (Fig. 3).

Em 1950, Gran (1) propôs um primeiro método que ultrapassa esta última dificuldade. O método proposto consistia no traçado das curvas inversas das anteriores, isto é, $\Delta V/\Delta pH$ ou $\Delta V/\Delta E$ vs V . Desta forma tem-se a representação de duas retas definidas por pontos experimentais antes (A.P.E.) e depois (D.P.E.) do ponto de equivalência, onde se interceptam (Figs. 3, 4, 5, 6, 7). Em reações de estequiometria diferente de 1:1, os declives das retas A.P.E. e D.P.E. são diferentes. Nos casos em que um desvio à linearidade é encontrado perto do P.E., este problema é solucionado por extrapolação das seções retilíneas, cuja interseção ocorre no eixo dos volumes.

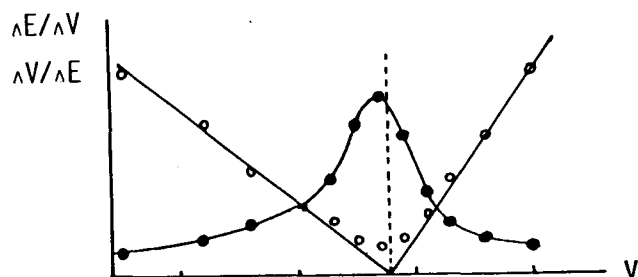


Fig. 3 Curvas $\Delta V/\Delta E$ —○—○— e $\Delta E/\Delta V$ —●—●— para a titulação de Ag^+ com CrO_4^{2-} .

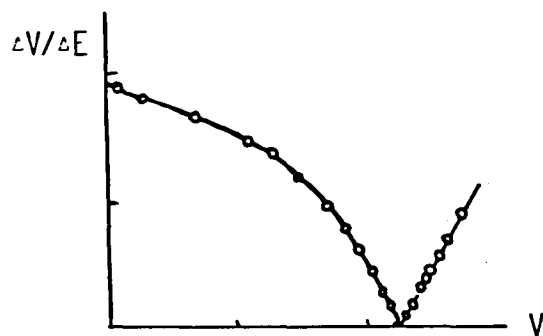


Fig. 4 Curva $\Delta V/\Delta E$ para a titulação de Ag^+ com CN^- .

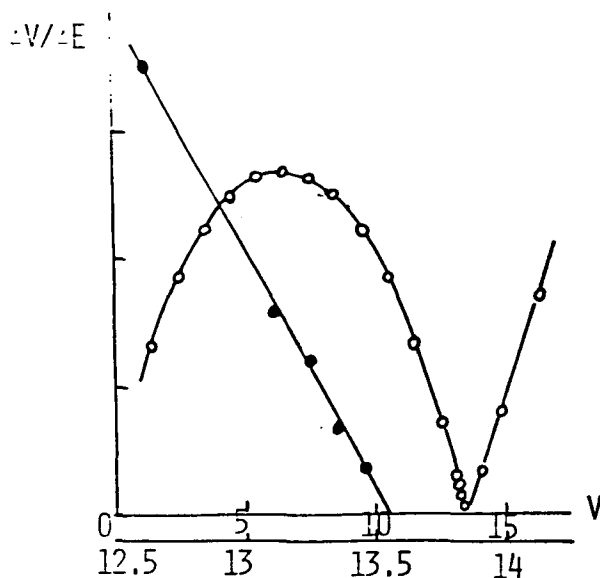


Fig. 5 Curvas $\Delta V/\Delta E$ —○—○— para a titulação de Fe^+ com MnO_4^- ; —●—●— expansão da curva.

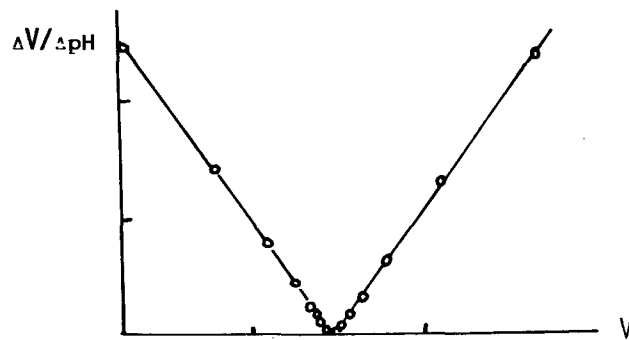


Fig. 6 Curva $\Delta V/\Delta pH$ para a titulação de HCl com $NaOH$.

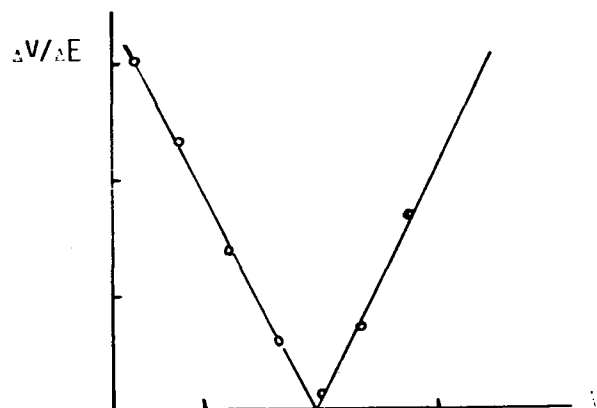


Fig. 7 Curva $\Delta V/\Delta E$ para a titulação do ácido benzóico em etilenodiamina com uma solução de aminoetóxico de sódio em etilenodiamina.

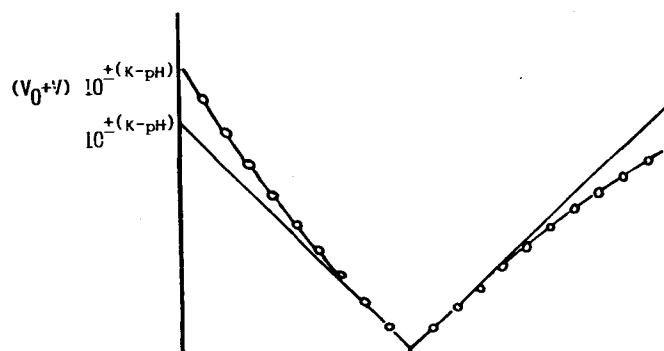


Fig. 8 Titulação de 40 ml de 0,025M HCl com 0,1M $NaOH$
—○—○— Curva de Sørensen, $10^{(k-pH)}$
—●—●— Curva de Gran, com correção de volume, $(V_0 + V) 10^{(k-pH)}$.

Em 1951, Sørensen mostrou que gráficos muito semelhantes aos anteriores são obtidos representando o antilogaritmo de pH em função do volume V de titulante adicionado

A.P.E.: 10^{k-pH} vs V

D.P.E.: 10^{pH-k} vs V (Fig. 8).

Sørensen limitou os seus estudos a reações de neutralização ácido forte-base forte e de precipitação de AgCl.

Em 1952, Gran (3) alargou o trabalho de Sørensen às demais volumetrias, introduzindo ainda fatores de correção de volume (Fig. 8);

$$\text{A.P.E.: } (V_0 + V) \cdot 10^{k - \text{pH}} \text{ vs } V$$

$$\text{D.P.E.: } (V_0 + V) 10^{\text{pH} - k} \text{ vs } V$$

V_0 = volume inicial de solução titulada

K = grandeza a definir caso a caso para efeitos da representação gráfica.

Embora o método de Sørensen-Gran apresentasse vantagens de rigor sobre os anteriores, tinha a desvantagem de não haver um papel semi-logarítmico que facilitasse a representação, sendo os cálculos da função representada relativamente elaborados.

Com os meios atuais, auxiliares de cálculo e registro numérico e gráfico, as dificuldades são minimizadas e com o presente trabalho pretende esclarecer-se pontos como, determinação do parâmetro K e seleção da escala.

DEDUÇÃO DAS FUNÇÕES DE GRAN

Ex.: Titulações Ácido forte-Base forte

Titulação de volume inicial V_0 de ácido forte, de concentração inicial c_a , com base forte de concentração c_b :

A concentração em íons hidrogênio depois da adição dum volume V de base é

$$c_H = c_a \frac{V_0}{V_0 + V} - c_b \frac{V}{V_0 + V} \quad (1)$$

No ponto de equivalência, P.E., é

$$c_a V_0 = c_b V_e \quad (2)$$

em que V_e é o volume de base adicionada quando se atinge P.E.

Por substituição resulta

$$c_H = c_b \frac{V_e - V}{V_0 + V} \quad (3)$$

Atendendo a que $\text{antilog } x = 10^x$, é

$$\text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}} = a_H = \gamma_H \cdot c_H \quad (4)$$

$$10^{-\text{pH}} = \gamma_H c_b \frac{V_e - V}{V_0 + V} \quad (5)$$

$$(V_0 + V) 10^{-\text{pH}} = \gamma_H \cdot c_b (V_e - V) \quad (6)$$

ou em termos gerais

$$\text{A.P.E.} - (V_0 + V) 10^{k_1 - \text{pH}} = M_1 (V_e - V) \quad (7)$$

ou, atendendo à definição operacional de pH

$$\text{pH}(x) - \text{pH}(S) = \frac{(E_x - E_s)}{RT \ln 10} F \quad (7a)$$

$$\Delta \text{pH} = \Delta E \cdot 17 \quad (T = 25^\circ \text{C}) \quad (7b)$$

com E expresso em Volt

$$(V_0 + V) \cdot 10^{17(K_1 - E)} = M_1 (V_e - V) \quad (7c)$$

em que K_1 é uma constante arbitrária cujo interesse será discutido adiante e M_1 , é uma grandeza que inclui o coeficiente de atividade e que em muitas situações pode ser considerada constante.

Uma vez ultrapassado P.E. passam a existir íons hidróxido em excesso

$$c_{\text{OH}} = c_b \frac{V}{V_0 + V} - c_a \frac{V_0}{V_0 + V_b} = c_b \frac{V - V_e}{V_0 + V} \quad (8)$$

Explicitando em termos de c_H através da introdução do produto iônico da água

$$c_H = \frac{k_w}{c_{\text{OH}}} \quad (9)$$

$$c_H = \frac{V_0 + V}{c_b (V - V_e)} \cdot k_w \quad (10)$$

Substituindo em (4)

$$10^{\text{pH}} = \frac{c_b (V - V_e)}{H \cdot k_w (V_0 + V)} \quad (11)$$

ou em termos gerais

$$\text{D.P.E.} - (V_0 + V) 10^{\text{pH} - k_2} = M_2 (V - V_e) \quad (12)$$

em que k_2 e M_2 têm justificação idêntica à de k_1 e M_1 . Ou, introduzindo potenciais, pela equação (7b), resulta:

$$(V_0 + V) 10^{17(E - k_2)} = M_2 (V - V_e) \quad (13)$$

Na tabela 1, indicam-se esquematicamente as expressões a serem utilizadas na representação das curvas de titulação de Gran em vários tipos de reação ácido-base. O fator de correção de volume pode tomar formas diferentes para outras titulações (ex.: ácido fraco - base forte), ou até nem ser necessário.

Para outros processos volumétricos, foram estabelecidas, por raciocínio análogo, fórmulas de utilização (tabela 1).

TABELA 1

Expressões a serem utilizadas para a representação gráfica de curvas de titulação de Gran em vários tipos de neutralização ácido-base

Titulação	Forma simples		Forma corrigida	
A — Ácido forte - base forte				
1 — APE	10^{k-pH}	$10^{17(k-E)}$	$(V_0 + V) 10^{k-pH}$	$(V_0 + V) 10^{17(k-E)}$
2 — DPE	10^{pH-k}	$10^{17(E-k)}$	$(V_0 + V) 10^{pH-k}$	$(V_0 + V) 10^{17(E-k)}$
B — Ácido fraco - base forte				
a) Ácido monobásico				
1 — APE	A_1	A_1	$V 10^{k-pH}$	$V \times 10^{17(k-E)}$
2 — DPE	A_2	A_2	A_2	A_2
b) Ácido dibásico				
1 — APE ₁	A_1	A_1	Ba_1	Ba_1
2 — DPE ₁	A_2	A_2	$(V_{e_1} - V) 10^{pH-k}$	$(V_{e_1} - V) 10^{17(E-k)}$
3 — APE ₂	A_1	A_1	$(V - V_{e_1}) 10^{k-pH}$	$(V - V_{e_1}) 10^{17(k-E)}$
4 — DPE ₂	A_2	A_2	A_2	A_2
c) Ácido polinumérico (n)				
1 — APE	10^{k-pH}	$10^{\frac{17(k-E)}{n}}$	$V \times 10^{\frac{(k-pH)}{n}}$	$V \times 10^{\frac{17(k-E)}{n}}$
2 — DPE	A_2	A_2	A_2	A_2

ATRIBUIÇÃO DE VALORES A k

Os valores a atribuir a k serão de molde a que as funções,

$$(V_0 + V) 10^{\pm(k-pH)} \text{ ou } (V_0 + V) 10^{\pm 17(k-E)} \quad (14)$$

(15)

duma forma geral

$$f(y) = D 10^{\pm P(k-y)} \quad (16)$$

em que

y = pH ou E

D — fator de correção de volume

P — fator dependente da grandeza y selecionada e da estequiometria

ou as suas transformadas por aplicação de logaritmos

$$f.g. = \log f(y) = \log D + P(K - y) \quad (17)$$

se concentrem numa gama adequada à representação gráfica.

$$\log D_{\max} + P(k_1' - y_{\max}) < z_{\max}$$

$$\log D_{\min} + P(k_1'' - y_{\min}) > z_{\min}$$

$$k_1' < \frac{z_{\max} - \log D_{\max}}{P} + y_{\max}$$

$$k_1'' > \frac{z_{\min} - \log D_{\min}}{P} + y_{\min}$$

$$\log D_{\max} + P(y_{\max} - k_2') < z_{\max}$$

$$\log D_{\min} + P(y_{\min} - k_2'') > z_{\min}$$

$$k_2' > y_{\max} - \frac{z_{\max} - \log D_{\max}}{P}$$

$$k_2'' < y_{\min} - \frac{z_{\min} - \log D_{\min}}{P}$$

tomando-se

$$k_1 = \frac{k_1' + k_1''}{2} \quad k_2 = \frac{k_2' + k_2''}{2}$$

O papel de Gran pode ser normalizado considerando $z_{\min} = 0$ e $z_{\max} = 3$.

As curvas obtidas podem ser melhoradas adicionando numa constante, W, tal que o valor máximo da função generalizada de Gran, F.G., coincida com o valor máximo da escala

$$\text{F.G.} = \log D \pm P(k - y) + W \quad (18)$$

A constante pode ser diferente para as zonas A.P.E., W_1 e D.P.E., W_2 .

GRADUAÇÃO DOS EIXOS COORDENADOS

Os eixos ortogonais, são desenhados de forma a que a origem dos mesmos fique situada no canto inferior esquerdo e as dimensões tenham presentes as limitações de espaço. Toma-se o eixo das abcissas para representar a variável independente (V) numa escala aritmética e o eixo das ordenadas para representar a variável dependente E ou pH numa escala funcional, antilogarítmica.

i) Eixo das abcissas

Utiliza-se uma escala aritmética, em que os pontos são graduados a distâncias proporcionais aos módulos dos valores da variável representada.

Considerando dois pontos graduados x_a e x_b , denomina-se abscissa de x_b em relação a x_a , a distância entre os mesmos $dx_b \rightarrow x_a$.

A razão entre a abscissa dum dado ponto graduado, dx , e o módulo da grandeza correspondente a esse mesmo ponto graduado, $|x|$, é constante

$$\frac{dx}{x} = c^{te} = \alpha \quad (19)$$

sendo α a constante de proporcionalidade.

O conhecimento de α permite uma graduação de escala através da equação de escala

$$dx = \alpha |x| \quad (20)$$

O objetivo de considerar o valor da variável em módulo destina-se a que a mesma equação de escala se aplique a valores positivos ou negativos da variável.

Definindo a constante $\beta = \frac{1}{\alpha}$, esta permite saber os valores da variável da graduação a partir das abcissas.

Duma forma geral, querendo graduar a escala entre $x_{\min}$ e $x_{\max}$ com um comprimento $L = dx_{\max \rightarrow x_{\min}}$, as equações (19) e (20) tomarão a forma

$$\frac{L}{|x_{\max} - x_{\min}|} = \alpha \quad (21)$$

$$d_{x_i \rightarrow x_{\min}} = \alpha |x_i - x_{\min}| \quad (22)$$

Neste caso $x = V/\text{cm}^3$ de solução padrão titulante adicionada.

II) Eixo das ordenadas

Neste eixo coordenado, a escala utilizada é uma escala funcional. Entende-se por escala funcional aquela em que as ordenadas dos pontos graduados são marcadas a distâncias proporcionais aos módulos dos valores duma dada função da variável representada

$$\alpha' = \frac{dy}{|f'(y)|} \quad (23)$$

Considerando dois pontos graduados, designa-se por ordenada de um em relação ao outro, a distância entre ambos. A equação será

$$dy = \alpha' |f'(y)| \quad (24)$$

Se a escala tiver um comprimento L'

$$\alpha' = \frac{L'}{|f'(y_{\max}) - f'(y_{\min})|} \quad (25)$$

e

$$dy_i \rightarrow y_{\min} = \alpha' |f'(y_i) - f'(y_{\min})| \quad (26)$$

Neste caso $y = \text{pH}$ ou E

$$f'(y) = \text{F.G.} \quad (27)$$

Desta forma se desenvolveu o papel semi-antilogarítmico de utilização generalizada, (Fig. 9), escolhidos k e w convenientemente.

Apresentam-se a seguir tabelados os valores de funções de Gran para uma titulação ácido forte – base forte (tabela 2; Fig. 10) e para uma titulação ácido forte – base fraca (tabela 3; Fig. 11).

O procedimento foi programado e encontra-se registrado em “cassette” para utilização num microcomputador Spectrum ZX, com possibilidade de registro numérico e gráfico.

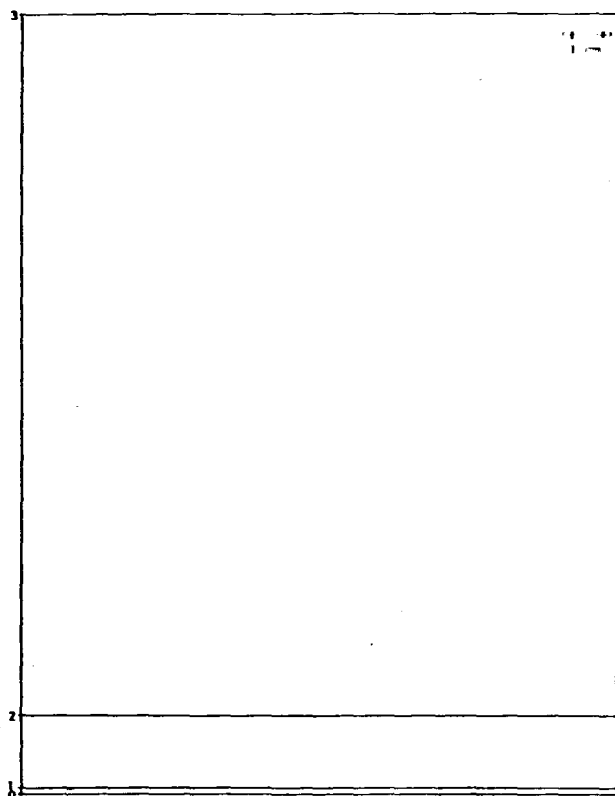


Fig. 9 Papel de Gran; Eixo das abcissas: V/ml em escala aritmética linear; eixo das ordenadas: F.G. em escala funcional antilogarítmica de 3 unidades, a utilizar em folha de papel milimétrico tamanho standard.

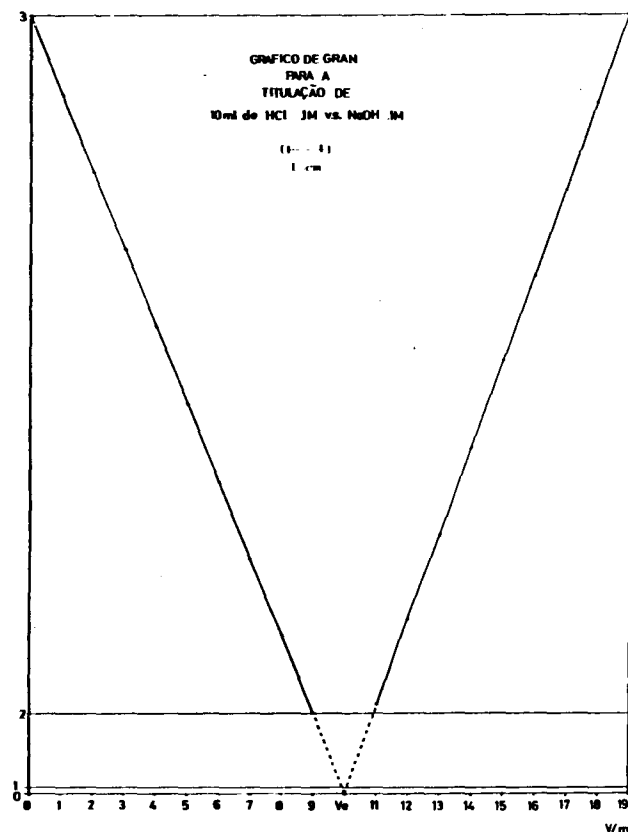


Fig. 10 Determinação do ponto de equivalência, V_e , duma titulação ácido forte – base forte.

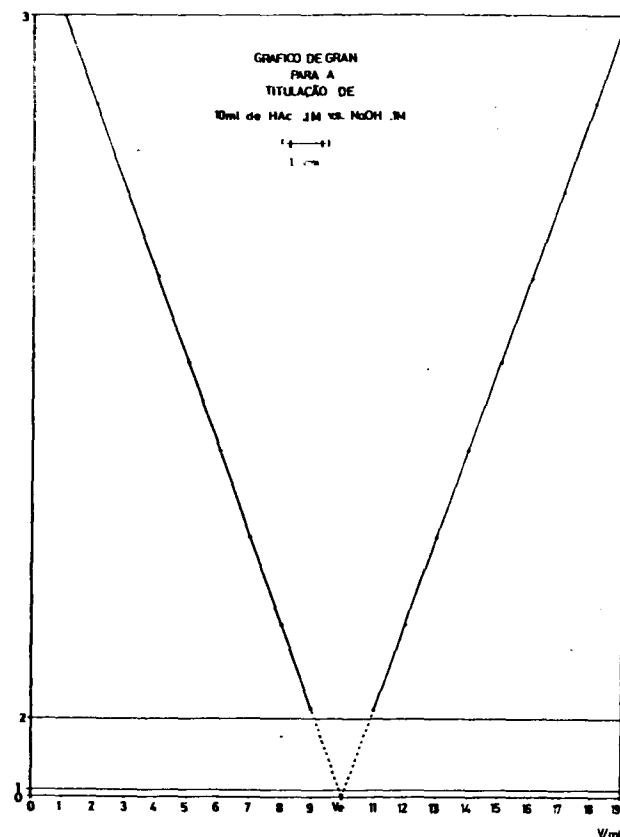


Fig. 11 Determinação do ponto de equivalência, V_e , duma titulação ácido fraco – base forte.

TABELA 2

Cálculo das funções de Gran, F.G., para a titulação de 10 ml HCl 0,1M por adição de 0,1M NaOH

$$\text{A.P.E.} \rightarrow D = \frac{10 + V}{10}; \text{ f.c.} = \log D + (K_1 - \text{pH}); K_1 = 3,0001; W_1 = 0,9999$$

log D	V (ml)	pH	f.G.	F.G.=f.G.+W ₁	H ₃ O ⁺ (M)
0,0000	0	1,000	2,0001	3,0000	0,1000
0,0414	1	1,087	1,9545	2,9544	0,0818
0,0792	2	1,176	1,9033	2,9032	0,0667
0,1139	3	1,269	1,8450	2,8449	0,0538
0,1461	4	1,368	1,7782	2,7781	0,0429
0,1761	5	1,577	1,6992	2,6991	0,0333
0,2041	6	1,602	1,6022	2,6021	0,0250
0,2304	7	1,753	1,4775	2,4774	0,0176
0,2553	8	1,954	1,3014	2,3013	0,0111
0,2788	9	2,279	0,9999	1,9998	0,0059

$$\text{D.P.E.} \rightarrow D = \frac{10 + V}{10}; \text{ f.c.} = \log D + (\text{pH} - K_2); K_2 = 10,9773; W_2 = 1,0229$$

log D	V (ml)	pH	f.G.	F.G.=f.g.+W ₂	[H ₃ O ⁺] (M)
0,3222	11	11,678	1,0229	2,0458	2,08 x 10 ⁻¹²
0,3424	12	11,959	1,3241	2,3470	1,10 x 10 ⁻¹²
0,3617	13	12,115	1,4994	2,5223	7,69 x 10 ⁻¹³
0,3802	14	12,222	1,6249	2,6478	5,99 x 10 ⁻¹³
0,3979	15	12,301	1,7216	2,7445	5,00 x 10 ⁻¹³
0,4150	16	12,363	1,8007	2,8236	4,33 x 10 ⁻¹³
0,4314	17	12,414	1,8681	2,8910	3,86 x 10 ⁻¹³
0,4472	18	12,456	1,9259	2,9488	3,50 x 10 ⁻¹³
0,4624	19	12,492	1,9771	3,0000	3,23 x 10 ⁻¹³
0,4771	20	12,523	2,0228*	3,0457*	3,00 x 10 ⁻¹³

* Pontos não utilizados.

TABELA 3

Cálculo das funções de Gran, F.G., para a titulação de 10 ml HAc 0,1M por adição de 0,1M NaOH

$$\text{A.P.E.} \rightarrow D = V; \text{ f.G.} = \log D + (K_1 - \text{pH}); K_1 = 5,7829; W_1 = 1,0231$$

log D	V (ml)	pH	f.G.	F.G.=f.G.+W ₁	[H ₃ O ⁺] (M)
—	0	2,878	—	—	1,323 x 10 ⁻³
0,0000	1,	3,806	1,9769	3,0000	1,564 x 10 ⁻⁵
0,3010	2	4,158	1,9259	2,9490	6,951 x 10 ⁻⁵
0,4771	3	4,392	1,8680	2,8911	4,055 x 10 ⁻⁵
0,6021	4	4,584	1,8010	2,8241	2,607 x 10 ⁻⁵
0,6990	5	4,760	1,7219	2,7450	1,738 x 10 ⁻⁵
0,7782	6	4,936	1,6251	2,6482	1,159 x 10 ⁻⁵
0,8451	7	5,128	1,5000	2,5231	7,448 x 10 ⁻⁶
0,9031	8	5,362	1,3240	2,3471	4,545 x 10 ⁻⁶
0,9542	9	5,714	1,0231	2,0462	1,931 x 10 ⁻⁶

$$\text{D.P.E.} \rightarrow D = \frac{10 + V}{10}; \text{ f.c.} = \log D + (\text{pH} - K_2); K_2 = 10,9773; W_2 = 1,0229$$

log D	V (ml)	pH	f.G.	F.G.=f.G.+W ₂	[H ₃ O ⁺] (M)
0,3222	11	11,678	1,0229	2,0458	2,100 x 10 ⁻¹²
0,3424	12	11,959	1,3241	2,3470	1,100 x 10 ⁻¹²
0,3617	13	12,115	1,4994	2,5233	7,667 x 10 ⁻¹²
0,3802	14	12,222	1,6249	2,6478	6,000 x 10 ⁻¹³
0,3979	15	12,301	1,7216	2,7445	5,000 x 10 ⁻¹³
0,4150	16	12,363	1,8007	2,8236	4,333 x 10 ⁻¹³
0,4314	17	12,414	1,8681	2,8910	3,857 x 10 ⁻¹³
0,4472	18	12,456	1,9259	2,9488	3,500 x 10 ⁻¹³
0,4624	19	12,492	1,9771	3,0000	3,222 x 10 ⁻¹³
0,4771	20	12,523	2,0228*	3,0457*	3,000 x 10 ⁻¹³

* Pontos não utilizados.

Referências

¹ G. Gran, Acta Chem. Scand., 559, 4, 1950.² P. Sørensen, Kem. Maanedst. 73, 32, 1951.³ G. Gran, The Analyst, 661, 77(II), 1952.