



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

I — Programa geral para cálculo do pH

Discute-se um método geral para o cálculo do pH de soluções aquosas por computação, apresentando-se as principais subrotinas dum programa (em Fortran IV) para a respectiva execução.

1 — INTRODUÇÃO

O uso de computação para o cálculo do equilíbrio químico tem merecido nos últimos anos grande interesse; quer os métodos usados no caso geral (1) quer os métodos usados para o cálculo do equilíbrio em solução (2, 3), foram revistos recentemente. Neste último caso, como se parte invariavelmente de sistemas de equações que contêm expressões de constantes de equilíbrio, usam-se necessariamente métodos envolvendo a resolução de sistemas de equações não lineares. Os métodos baseados em técnicas de optimização (1) têm sido aplicados exclusivamente para cálculo do equilíbrio no estado gasoso.

É possível usar um mesmo programa (por exemplo, o programa HALTAFALL, escrito em Algol por SILLEN (4) e colaboradores) para o cálculo da quase totalidade dos problemas que surgem no estudo do equilíbrio em solução. No entanto, qualquer programa com tal versatilidade é necessariamente muito complexo. Em geral, casos específicos podem ser resolvidos mais simplesmente e dispendendo menos tempo de computação com programas apropriados (3) contém uma revisão crítica de programas deste tipo), que sigam métodos mais directos em vez do geral. De facto, quanto mais específico for o caso, mais eficiente pode ser o programa, mas mais limitada é a sua utilização. Interessará, portanto, usar métodos tão simples e seguros, mas, ao mesmo tempo, tão gerais, quanto possível.

Neste artigo apresenta-se um programa para o cálculo do pH de soluções aquosas, um caso tradicionalmente importante em Química Analítica. Trata-se de um programa muito simples e directo, mas, no entanto, muito versátil para o fim em vista e de grande comodidade de utilização por não ser preciso fornecer quaisquer valores estimados.

2 — MÉTODO DE CÁLCULO

Para se calcular a composição do equilíbrio em solução, no caso geral, começa-se por se estabelecer um sistema de tantas equações quantas as espécies existentes em solução, cujas incógnitas são

(1) Ausente, como bolseiro, no Departamento de Química do Imperial College of Science and Technology, Londres SW7.

as respectivas concentrações. Usam-se, para isso, as relações que traduzem a lei da acção da massa (constantes estequiométricas) para os equilíbrios químicos independentes, e balanços materiais, podendo um destes ser substituído pelo balanço de cargas. O problema consiste em resolver o sistema, pois se trata de um sistema de equações não lineares.

No caso de equilíbrios de ácido-base as constantes de equilíbrio são as de acidez (ou de basicidade) e a de autoprotólise da água; um dos balanços materiais, o de protões, tem relevância especial devido à própria natureza das reacções. Este é feito, em geral, numa base relativa (quantidade de protões que reagiu, não quantidade total), tomando o nome de *balanço de protões*. Na quase totalidade das situações encontradas em equilíbrios de ácido-base a eliminante deste sistema de equações é uma equação linear em concentração molar de H_3O^+ (ou de OH^-). Na tabela I apresenta-se o grau da eliminante e os respectivos coeficientes (em função de constantes de equilíbrio e concentrações) para uma variedade de casos simples vulgarmente encontrados na prática (5, 6).

É no facto de se poder obter uma equação linear como eliminante que se baseia o presente método de cálculo. A parte fundamental deste consiste na resolução da eliminante por um processo numérico, de modo a obter a concentração molar de H_3O^+ (ou de OH^-). Esta concentração (ou o pH) é a incógnita mais importante em Química Analítica e, em geral, a única requerida. Se forem requeridas as outras concentrações, a substituição das concentrações de H_3O^+ e OH^- (uma delas obtida da constante de autoprotólise da água) no sistema de equações inicial, origina um outro sistema, com menos duas equações, mas menos duas incógnitas, que o original. Este sistema, porém, é um sistema de equações lineares, cuja resolução não requer processos numéricos, a não ser os requeridos para a computação.

A resolução da eliminante faz-se por iterações, pelo método de Newton-Raphson, o qual proporciona convergência muito rápida, por esta ser quadrática. Para que ocorra convergência, o método exige, porém, que o valor inicial aproximado da raiz, de que se parte para realizar a primeira iteração, seja suficientemente próximo do valor exacto da raiz. Embora a escolha seja crítica, há um processo

Tabela I

Eliminantes para cálculo do pH ^(1,2)

$$A_1 \mid \text{H}_3\text{O}^+ \mid n + \dots + A_n \mid \text{H}_3\text{O}^+ \mid + A_{n+1} = 0$$

+ Ácido monoprotónico, não muito forte

$$\begin{aligned} n &= 3 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_a \\ A_3 &= -(a K_a + K_{ag}) \\ A_4 &= -K_a K_{ag} \end{aligned}$$

+ Ácido diprotónico, nenhuma das protólises muito forte

$$\begin{aligned} n &= 4 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_{a1} \\ A_3 &= -(a K_{a1} + K_{ag}) + K_{a1} K_{a2} \\ A_4 &= -K_{a1} K_{ag} - 2 a K_{a1} K_{a2} \\ A_5 &= -K_{a1} K_{a2} K_{ag} \end{aligned}$$

+ Ácido triprotónico, nenhuma das protólises muito fortes

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

Par conjugado (mistura de ácido e base conjugados)

$$\begin{aligned} n &= 3 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= K_a + b \\ A_3 &= -(a K_a + K_{ag}) \\ A_4 &= -K_a K_{ag} \end{aligned}$$

+ Mistura de um ácido muito forte (a_1) e um ácido não muito forte (a_2)

$$\begin{aligned} n &= 3 \\ A_1 &= 1 \\ A_2 &= -a_1 + K_a \\ A_3 &= -K_{ag} + (a_1 + a_2) K_a \\ A_4 &= -K_a K_{ag} \end{aligned}$$

Tabela I (continuação)

⁺ Mistura de dois ácidos, ambos não muito fortes

$$\begin{aligned}n &= 4 \\A_1 &= 1 \\A_2 &= K_a^1 + K_a^2 \\A_3 &= K_a^1 K_a^2 - K_{ag} - a_1 K_a^1 - a_2 K_a^2 \\A_4 &= -(a_1 + a_2) K_a^1 K_a^2 - K_{ag} (K_a^1 + K_a^2) \\A_5 &= -K_{ag} K_a^1 K_a^2\end{aligned}$$

Mistura de ácido e base não conjugados, ambos não muito fortes, em proporções estequiométricas

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

⁺ Mistura de ácido e base não conjugados, ambos não muito fortes, em proporções não estequiométricas

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

Mistura de dois pares conjugados de ácido-base

$$\begin{aligned}n &= 4 \\A_1 &= 1 \\A_2 &= (b_1 + b_2) + (K_a^1 + K_a^2) \\A_3 &= K_a^1 K_a^2 - K_{ag} + (b_1 + b_2) (K_a^1 + K_a^2) - \\&\quad - (a_1 + b_2) K_a^1 - (a_2 + b_2) K_a^2 \\A_4 &= -K_{ag} (K_a^1 + K_a^2) + (a_1 + a_2) K_a^1 K_a^2 \\A_5 &= -K_a^1 K_a^2 K_{ag}\end{aligned}$$

(1) Usa-se a seguinte notação:

a, b — concentrações de ácidos e bases, respectivamente;

K_a, K_b — constantes estequiométricas de acidez e basicidade, respectivamente;

K_{ag} — constante de autoprotólise da água.

Se existem partículas de mais de um par conjugado de ácido-base

usam-se índices numéricos para distinguir as respectivas concentrações analíticas e constantes de protólise; nas últimas este índice é colocado à direita, na posição superior, sendo a inferior reservada para o índice referente à ordem da protólise, quando a partícula for poliprótica.

Usa-se a seguinte nomenclatura, quanto à força dos ácidos e bases:

A designação *muito forte* refere-se a partículas cuja protólise é total, caso em que não existe constante de equilíbrio; quando se fala de uma partícula *não muito forte* significa-se que a protólise não é total, existindo, portanto, constante de equilíbrio.

(2) Nos casos marcados com +, se se substituir *a* por *b*, K_a por K_b e H₃O⁺ por OH⁻ na expressão, obtém-se a eliminante para o caso de *base* em vez de *ácido*. Este resultado deve-se à simetria de comportamento relativamente às relações «ácido-H₃O⁺» e «base-OH⁻» que ocorre nos fenómenos de ácido-base (5).

seguro de obter convergência, que é o seguinte: Enquadra-se a raiz entre dois valores *a* e *b* (*a* menor que *b*) tais que quer a primeira quer a segunda derivadas tenham sinal constante no intervalo compreendido entre aqueles valores. Conseguindo isto, escolhe-se *a* como valor inicial da raiz se a primeira e a segunda derivadas tiverem sinal contrários, *b* se tiverem o mesmo sinal. Esta regra é equivalente à seguinte, vulgarmente usada (7): deve-se escolher como valor inicial da raiz o extremo do intervalo para o qual o produto da função pela sua segunda derivada é positivo. A primeira é, porém, mais conveniente para a execução do cálculo por computação.

No caso particular considerado a aplicação deste processo pode-se fazer simples e rapidamente, porque a equação a resolver tem as seguintes propriedades: *a*) existe uma *única* raiz com significado químico; *b*) esta é real e positiva e está compreendida num intervalo limitado conhecido *a priori*. O primeiro ponto decorre imediatamente do facto de o problema do equilíbrio químico admitir necessariamente uma solução e esta ser única (p. ex., ref. 8). Quanto ao segundo, a extensão da autoprotólise da água e o facto de os cálculos baseados em concentrações só serem válidos para soluções não muito concentradas, impõem limites ao valor da raiz. Supor-se-á que esta deverá estar compreendida entre 10⁻¹⁴ M e 1 M para que os cálculos tenham validade, embora tais limites sejam exagerados. Este intervalo é suficientemente apertado para que se possa determinar nele, com facilidade, um intervalo mais estreito, que inclua a raiz e verifique as condições necessárias para se aplicar

o processo anterior e determinar um valor inicial da raiz a partir do qual ocorra convergência monótona.

3 — PROGRAMA

O programa foi escrito em FORTRAN IV e consta fundamentalmente de três subrotinas ⁽¹⁾, a saber: PH, que dirige o cálculo, PRIAPR, que determina a primeira aproximação pelo método referido e NEWRAP, que faz as iterações pelo método de Newton-Raphson. Subrotinas auxiliares para cálculo das funções polinomiais e suas primeira e segunda derivadas são também necessárias.

Estas subrotinas são acopladas a um programa principal que leia (ou calcule a partir de outros) os dados do problema, de modo apropriado a cada caso concreto; chame a subrotina PH, que executa o cálculo do pH, com o auxílio das outras subrotinas; e imprima os resultados finais da forma mais apropriada. Modificando este programa convenientemente pode-se usar o mesmo método de cálculo para as mais diversas aplicações analíticas (cálculos de pH de soluções com a composição mais diversa, traçado de curvas de titulação e de diagramas de concentrações, etc.). Por vezes, pode ser útil incluir ordens para impressão de mensagens com resultados intermediários e que indiquem o modo como estes foram obtidos.

Para a chamada da subrotina PH o programa deve fornecer, além dos parâmetros da eliminante (variável, grau e coeficientes), o critério de aproximação da concentração, em percentagem, aceite nas iterações, CRIT, o número máximo de vezes que o intervalo que contém a raiz pode ser dividido ao meio, na subrotina PRIAPR, até se obter o valor inicial da raiz, IMAX1, e o número máximo de iterações admissível, IMAX2. Estes dois últimos valores são dados como precaução, para impedir consumo inútil de tempo de computação no caso de surgirem casos patológicos ou de os dados serem mal fornecidos. Normalmente, usa-se $CRIT = 0,1\%$, o que é mais que suficiente para o fim em vista, já que no valor do pH só as primeiras duas casas decimais são experimentalmente significativas. Neste caso, $IMAX1 = 10$ é justamente

suficiente para se obter a precisão requerida, no caso de a raiz ser encontrada exclusivamente por sucessivas subdivisões do intervalo, o que raramente sucederá. O valor $IMAX2 = 100$ é mais que suficiente como número máximo de iterações admissível; normalmente, o critério mencionado acima é atingido ao fim de menos de 10 iterações.

4 — DISCUSSÃO

O programa tem sido usado em computadores IBM 7094 e CDC 6600 em cálculos de pH para diversos fins (9), nunca tendo falhado na convergência das sucessivas aproximações para o valor final. Esta segurança quase absoluta é uma das suas características mais atraentes; ela provém da inclusão da subrotina PRIAPR, mas a percentagem do tempo de computação consumido pela mesma é, em geral, desprezável, segundo revelaram testes do programa.

A obtenção de resultados exactos em qualquer cálculo de concentrações de equilíbrio exige o uso de constantes estequiométricas para a força iónica correspondente às concentrações em que as espécies existem em solução. Para soluções muito diluídas, de força iónica baixa, o erro cometido por se tomar o valor da constante termodinâmica, a constante geralmente dada em tabelas, como sendo o da constante estequiométrica, não é apreciável. Para soluções mais concentradas (mas não muito concentradas) as constantes estequiométricas podem ser calculadas a partir das termodinâmicas (10). O cálculo tem de se fazer por aproximações sucessivas; numa primeira aproximação, usam-se as constantes termodinâmicas, calculando-se um primeiro conjunto de concentrações aproximadas; com estas calcula-se a força iónica e, a partir desta, um primeiro conjunto de constantes estequiométricas; se estas diferirem apreciavelmente das anteriores, repete-se o cálculo a partir delas, e assim

(1) Estas subrotinas foram depositadas pelo autor junto do editor desta Revista. Fotocópias das mesmas serão enviadas, mediante pagamento de 20\$00 para despesas de reprodução, a quem as solicitar ao Editor, Revista Portuguesa de Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa 1.

sucessivamente, até se obterem diferenças desprezáveis entre conjuntos sucessivos de valores de concentrações. Este cálculo pode-se fazer acoplado mais uma subrotina ao programa principal. Não se apresenta, porém, qualquer subrotina para este fim, pois a respectiva forma dependerá da do programa principal.

BIBLIOGRAFIA

1. van Zeggernen, F. e Storey, S. H., «The Computation of Chemical Equilibria», Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
2. Dyrssen, D., Jagner, D. e Wengelin, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almqvist & Wiksell, Estocolmo, 1968.
3. Childs, C. W., Halman, D. S. e Perrin, D. D., *Talanta*, **16**, 1119 (1968).
4. Ingri, N., Kalolowicz, W., Sillen, L. G. e Warnqvist, B., *Talanta*, **14**, 1261 (1967).
5. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
6. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952.
7. Berezin, L. S. e Zhidkov, N. P., «Computing Methods», Vol. 2, Pergamon Press, London, 1965, p. 138.
8. Shear, D. B., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4144 (1968).
9. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, Trabalho a publicar.
10. Freiser, H. e Fernando, Q., «Ionic Equilibria in Analytical Chemistry», Wiley & Sons, New York, 1963, p. 28-32.

AGRADECIMENTOS

Parte deste trabalho foi realizado enquanto o autor se encontrava no Imperial College of Science and Technology, Londres, ausente, como bolseiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se ao primeiro as facilidades concedidas, bem como bolsas de estudo à Fundação C. Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa.

ABSTRACT

A general computer programme for calculation of pH of solutions has been written in Fortran IV. Its main subroutines are discussed.