

CÁLCULOS DE pH

Anderson R.C. Mello

Depto. de Química – ICEx – UFMG; Campus da Pampulha;
30270 – Belo Horizonte (MG).

(recebido em 7/8/86 – cópia revisada recebida em 29/7/87)

INTRODUÇÃO

Com a larga difusão dos microcomputadores nos meios técnicos e acadêmicos do país, tornou-se mais fácil a execução de cálculos mais precisos onde, por comodidade, comumente lançamos mão de simplificações. Em Química Analítica, no caso específico de se calcular o pH de soluções aquosas, a resposta precisa pode ser obtida resolvendo-se equações algébricas deduzidas sem simplificações.

Para calcular o pH com maior precisão, desenvolvemos um "software" para microcomputadores da linha IBM PC, que efetua os cálculos para os 15 tipos de soluções relacionadas na tabela 1. Este foi escrito em Pascal e será fornecido aos interessados em duas versões: uma para microcomputadores que possuem o co-processador aritmético e outra para os que não possuem (1).

Tabela 1. Soluções usadas nos cálculos de pH

Solução	Tipo de Solução
01	Tampão
02	Anfólito
03	Base Forte
04	Ácido Forte
05	Base Biácida
06	Ácido Biprótico
07	Base Fraca Monoácida
08	Ácido Fraco Monobásico
09	Mistura Ácido Forte + Ácido Fraco
10	Mistura Ácido Forte + Base Fraca
11	Mistura Base Forte + Ácido Fraco
12	Mistura Base Forte + Base Fraca
13	Mistura Ácido Fraco + Ácido Fraco
14	Mistura Ácido Fraco + Base Fraca
15	Mistura Base Fraca + Base Fraca

EQUAÇÕES

As equações necessárias foram deduzidas a partir dos equilíbrios existentes nos sistemas e dos balanços de carga e massa (2), estando listadas a seguir. Cs, ca, cb, CA e CB correspondem respectivamente às concentrações molares do sal, do ácido fraco, da base fraca, do ácido forte e da base forte. Kw corresponde à constante de hidrólise da

água e H à concentração molar do íon hidrogênio. Ka corresponde à constante de dissociação do ácido e Kb à constante de hidrólise da base, sendo que os índices 1 e 2 referem-se à primeira e segunda constante. Nas equações 13 e 15, os índices 1 e 2 se referem ao primeiro e ao segundo componente da mistura.

EQUAÇÕES

- $H^3 + (Ka+cb)H^2 - (Kw+Kaca)H - KaKw = 0$
- $H^4 + (Ka_1 + ca)H^3 + (Ka_1 Ka_2 - Kw)H^2 - (Ka_1 (Kw+Ka_2 ca))H - Ka_1 Ka_2 Kw = 0$
- $OH^2 + CBOH - Kw = 0$
- $H^2 - CAH - Kw = 0$
- $OH^4 + Kb_1 OH^3 + (Kb_1 (Kb_2 - cb) - Kw)OH^2 - (Ka_1 (Kw+2 \cdot cb Kb_2)) OH - Kb_1 Kb_2 Kw = 0$
- $H^4 + Ka_1 H^3 + (Ka_1 (Ka_2 - ca) - Kw)H^2 - (Ka_1 (Kw+2 \cdot ca Ka_2))H - Ka_1 Ka_2 Kw = 0$
- $OH^3 + KbOH^2 - (Kbcb+Kw)OH - KbKw = 0$
- $H^3 + KaH^2 - (kaca + Kw)H - KaKw = 0$
- $H^3 + (Ka-CA)H^2 - (Ka(ca+CA)+Kw)H - KaKw = 0$
- $OH^3 + (Kb+CA)OH^2 - (Kb(cb-CA)+Kw)OH - KbKw = 0$
- $H^3 + (Ka+CB)H^2 - (Ka(ca-CB)+Kw)H - KaKw = 0$
- $OH^3 + (Kb-CB)OH^2 - (Kb(cb+CB)+Kw)OH - KbKw = 0$
- $H^4 + (K_1+K_2)H^3 + (K_1(K_2-c_1)-K_2c_2-Kw)H^2 - (K_1K_2(c_1+c_2)+(K_1+K_2)Kw)H - K_1K_2Kw = 0$
- $KbH^4 + (Kb(cb+Ka)+Kw)H^3 + (Kw(Ka-Kb) + (cb-ca)KaKb)H^2 - (Kw(Ka(Kb+ca)+Kw))H - KaKw^2 = 0$
- $OH^4 + (K_1+K_2)OH^3 + (K_1(K_2-c_1)-K_2c_2-Kw)OH^2 - (K_1K_2(c_1+c_2)+(K_1+K_2)Kw)OH - K_1K_2Kw = 0$

RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES

Para resolução das equações utilizamos o Método de Newton (3,4), sendo que a unicidade da raiz real positiva encontrada para as equações é garantida pela Regra de Descartes (3). Para a estimativa inicial da concentração molar de H^+ usamos o limite superior do intervalo real que contém a raiz procurada, obtida pelo uso do Teorema de

Lagrange (3). Optamos por incluir esta estimativa inicial no "software" para livrar o usuário da necessidade de arbitrar um valor e principalmente, para otimizar o processamento. Deste modo, somente os valores das concentrações e constantes serão solicitados ao usuário.

RESULTADOS

A tabela 2 mostra uma comparação dos valores de pH obtidos para uma solução de tampão ($K_a = 1,8E-5$). Os cálculos foram feitos com a supressão do equilíbrio de dissociação da água (ph1), e com o uso do "software" (ph2).

Tabela 2. Comparação dos resultados obtidos no cálculo de pH

ca	cb	ph1	ph2	diferença %
0,01	0,10	5,7448	5,7448	0
0,5E-05	0,5E-05	5,4675	5,7642	-0,006
1.0E-06	1.0E-06	6,0437	6,0389	-0,08

CONCLUSÕES

As equações a que chegamos são simples e podem ser facilmente implementadas em calculadoras de bolso. Não obstante, optamos pelo uso do microcomputador para dar maior portabilidade ao "software" e facilitar seu uso por leigos em programação.

Os valores da tabela 2 denotam a boa confiabilidade do "software" e sua utilidade quando se requer cálculos mais precisos. A equação número 14 é a que consome maior tempo para ser solucionada, levando em média um segundo.

NOTAS E REFERÊNCIAS

- 1 O co-processador aritmético permite a execução de cálculos mais precisos, em menor tempo.
- 2 Freiser, H.; Fernando, Q., "Ionic Equilibria in Analytical Chemistry", Wiley, New York, (1963).
- 3 Demidovich, B.P.; Maron, I.A., "Computacional Mathematics", Mir Publishers, Moscow, (1976), p. 127-35, 167-8.
- 4 Carnahan, B.; Luter, H.A.; Wilkes, J., "Applied Numerical Methods", Wiley, New York, (1966), p. 171.

ASSUNTOS GERAIS

O DESENVOLVIMENTO REGIONAL E A PARTICIPAÇÃO DO PESQUISADOR QUÍMICO NO PROGRESSO DA QUÍMICA BRASILEIRA *

Maria Aparecida Hugo Cagnin

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); 70000 - Brasília (DF).

(recebido em 25/03/87)

INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetiva, por um lado, avaliar o progresso científico brasileiro nos campos do conhecimento científico onde ferramentas e metodologias químicas são utilizadas quando da consecução das atividades de pesquisa, tendo em vista a nítida ingerência da Química em muitos dos outros ramos da Ciência; pelo outro, busca analisar a contribuição da Química, enquanto área do conhecimento, no contexto global do desenvolvimento químico no Brasil.

A técnica utilizada repousa na contagem das publicações brasileiras listadas nas edições 1972/1982 do Chemical Abstracts (CA) da American Chemical Society (volumes 76/97).

As referências bibliográficas relativas à Química brasileira, indexadas nas edições consideradas, foram obtidas diretamente dos arquivos do CA, e são constituídas, cada uma, de: título do trabalho, autor(es), endereço institucional, país, nome da revista, volume, edição, páginas, código da seção do CA e seu título, códigos de referências cruzadas das seções do CA, tipo de trabalho, ano de publicação e língua do trabalho original.

A exclusão de referências do tipo: patentes, livros, textos estrangeiros traduzidos para o português, dissertações, edições de coletâneas compreendendo relatos em conferências e simpósios, como também referências ambíguas a respeito da exata nacionalidade da pesquisa, levou a conside-

* Conferência proferida, sob o título "A Geografia da Química Brasileira", no Seminário Internacional sobre a Dinâmica das Disciplinas Científicas na Periferia, 18-20/fevereiro, 1987, San José, Costa Rica.