

PROGRAMA DE CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E VARIAÇÕES DE ENTALPIA PARA MICROCOMPUTADORES, PELA TÉCNICA DO "MAPEAMENTO DO POÇO". EMPREGO EM TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS.

Yoshitaka Gushikem, Aécio P. Chagas e Creusa M.M. Costa

*Instituto de Química, UNICAMP;
CP 6154; 13100 Campinas (SP)*

INTRODUÇÃO

Numa titulação calorimétrica, é sempre possível a determinação simultânea da variação da entalpia molar (ΔH) e da constante de equilíbrio (K)¹. A forma da curva de titulação é uma função destas duas grandezas e as equações envolvidas nestes cálculos, são resolvidas através dos métodos iterativos^{2,3}.

Diversos programas de computadores foram então desenvolvidos para tal finalidade²⁻¹¹, tendo sido então empregado com sucesso no cálculo de ΔH e K por exemplo de formação de adutos e formação de pares iônicos¹²⁻¹⁶.

Os programas utilizados têm como objetivo ajustar a curva de titulação experimental (ΣQ_i , V_i ; onde Q_i = variação de entalpia para cada ponto experimental e V_i = volume do titulante) à curva calculada tal que a função $U = \sum w_i (Q_i - Q_{i, \text{calc}})^2$ (w_i = peso estatístico de cada ponto experimental) seja mínima. Entretanto, para se determinar os desvios nos valores de K e ΔH , é necessário que se conheça a forma da função $U(K, \Delta H)$. A técnica mais usual para tal finalidade tem sido então a do "mapeamento do poço"^{2-5,11}.

O processamento de programas com o objetivo de realizar tais mapeamentos, normalmente requer o emprego de computadores de alta velocidade, especificamente desenvolvidos para efetuarem cálculos científicos. Com o advento dos microcomputadores e também devido a larga difusão do seu uso, tornou-se importante que tais tipos de cálculos fossem efetuados através de programas escritos especialmente para tal finalidade.

Desejamos relatar neste trabalho, os resultados de cálculos de K e ΔH , pelo método de mapeamento, obtidos através de programas especialmente elaborados para um microcomputador.

PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

Para uma dada reação entre A e B com formação da espécie complexa AB



$$\text{onde } K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (2)$$

quando a espécie A é colocada no vaso calorimétrico (volume V_0) e a espécie B na bureta, a cada adição V_i a variação de entalpia pode ser calculada através da equação

$$\Sigma Q_i = \Sigma |AB|_i (V_0 + V_i) \Delta H \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

onde N = nº de pontos experimentais.

A concentração $|AB|_i$ é calculada pela resolução da equação de 2º grau (eq. 4), através de um valor arbitrário de K

$$K|AB|_i^2 + \left\{ K \frac{n}{V_i} - \frac{C_0(V_i - V_0)}{V_i} + 1 \right\} |AB|_i - \frac{C_0(V_i - V_0)}{V_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4)$$

onde n = quantidade de A

C_0 = concentração de B na bureta

V_0 = volume inicial da solução contido no vaso calorimétrico.

O valor de $|AB|_i$ calculado é substituído na equação 3 e ΣQ_i é calculado. O procedimento é repetido para diversos valores arbitrários de K , de modo que a função $U = \sum w_i (Q_i - Q_{i, \text{calc}})^2$ seja mínima. No presente caso $w_i = \frac{1}{Q_i}$.

O conhecimento da forma da função $U(K, \Delta H)$ permite, como demonstrou Sillen², a determinação do desvio padrão $D(U)$ através da equação

$$D(U) = \frac{U_0}{N-2}^{1/2} \quad (5)$$

onde U_0 é o U mínimo e N o número de pontos experimentais (ver figura 1).

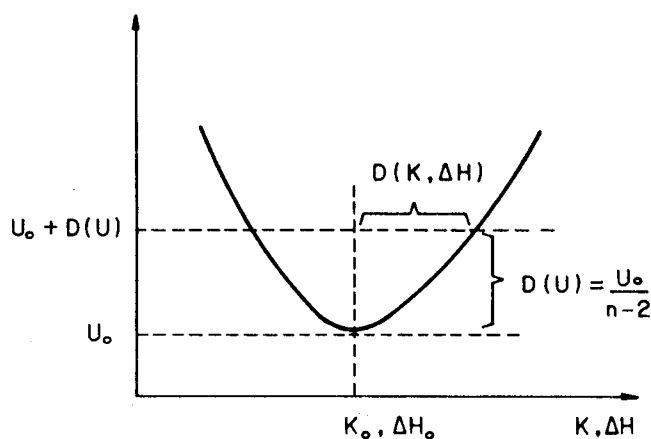


Fig. 1

A função $U(K, \Delta H)$ pode então ser mapeada como mostra a figura 2, segundo vários valores de $D(U)$ e calcularmos então os desvios de K e ΔH .

Desde que se conheça o valor de U_0 , foi sugerido num trabalho recente por Mullens et al.¹¹, que o mapeamento pode ser feito segundo a função $AU(K, \Delta H)$ onde

$$AU = \frac{U - U_0}{U_0} \quad (6)$$

Neste caso, o valor de AU na eq. 6 dá o valor de U normalizado isto é, o valor relativo de U em relação a U_0 . A vantagem de expressar a função como AU ao invés de U veremos mais adiante.

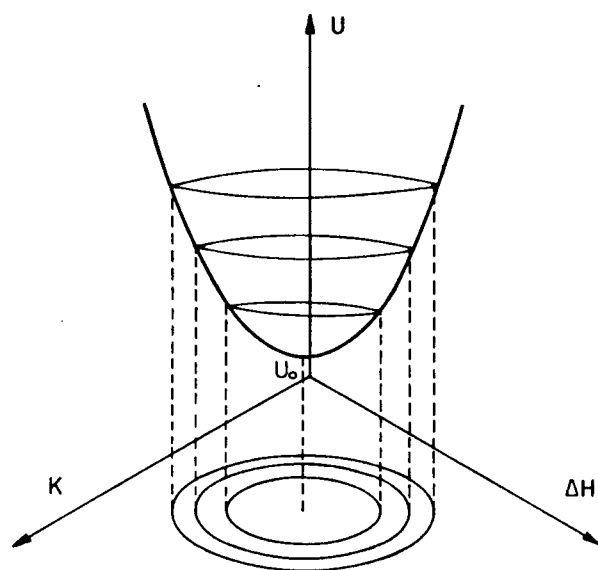
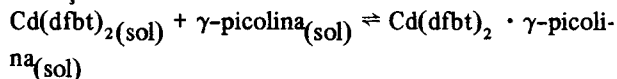


Fig. 2

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Afim de efetuarmos os cálculos foi elaborado o programa MAPING, escrito em linguagem BASIC, e cujo fluxograma apresentamos na figura 3. Os cálculos são realizados em precisão dupla e o microcomputador utilizado foi o Itautec I-7000 Junior-E, equipado com unidades de disquete de 8 polegadas e impressora serial RIMA IS-1320.

A reação estudada foi



onde dfbt = N,N-difenil-N-benzotioiureia. O solvente utilizado no experimento foi o tolueno. Os dados referentes à esta titulação encontram-se listados na tabela 1.

Os valores de K e ΔH foram inicialmente estimados pelo método gráfico de Bolles-Drage¹⁷, conforme mostramos na figura 4. Os valores estimados, dados pela intersecção das linhas, são $K = 2,77 \times 10^3 \text{ (l mol}^{-1}\text{)}$ e $\Delta H = -26,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Estes valores foram posteriormente refinados pelo método iterativo, onde procuramos minimizar a função U ou AU .

A conveniência de se utilizar a função AU (eq. 6) pode ser ilustrada na figura 5. A função AU e U foi varrida entre 2919 a 2928, em intervalos de $\Delta K = 0,5$ unidades, com o valor mínimo de AU a 2923. Observamos que neste intervalo, o valor da função U praticamente permaneceu constante (linha tracejada). A função $AU(K, \Delta H)$ foi então utilizada para se mapear o poço, com o objetivo de calcular os desvios de K e ΔH .

Na figura 6, temos a representação do mapeamento, onde 5300 valores de $AU(K, \Delta H)$ foram calculados. Na abcissa temos os valores de K e nas ordenadas os valores de ΔH . Na abcissa, cada ponto corresponde a um incremento de $\Delta K = 4$ e na ordenada, cada ponto corresponde a $\Delta(\Delta H) = -7 \text{ Joules}$.

TABELA I*

Valores de V , $\Sigma Q_{(\text{reação})}$, $\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$, $\Sigma Q_{(\text{dil})_M}$ e $\Sigma Q_{(\text{obs})}$ para a Titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 4,49 mM com γ -picolina 0,19 M em Tolueno a 298,15 K.

$V(\text{ml})$	$\Sigma Q_{(\text{reação})} (\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{dil})_L} (\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{dil})_M} (\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{obs})} (\text{J})$
90,00	0	0	0	0
90,50	- 2,20	0,05	0,02	- 2,27
91,00	- 4,30	0,10	0,04	- 4,44
91,50	- 6,05	0,15	0,07	- 6,27
92,00	- 7,45	0,20	0,10	- 7,75
92,50	- 8,28	0,22	0,13	- 8,63
93,00	- 8,72	0,25	0,16	- 9,13
93,50	- 8,95	0,30	0,19	- 9,44

* $\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$ = entalpia de diluição do ligante;

$\Sigma Q_{(\text{dil})_M}$ = entalpia de diluição do quelato;

$\Sigma Q_{(\text{obs})} = \Sigma Q_{(\text{reação})} - \Sigma Q_{(\text{dil})_L} - \Sigma Q_{(\text{dil})_M}$.

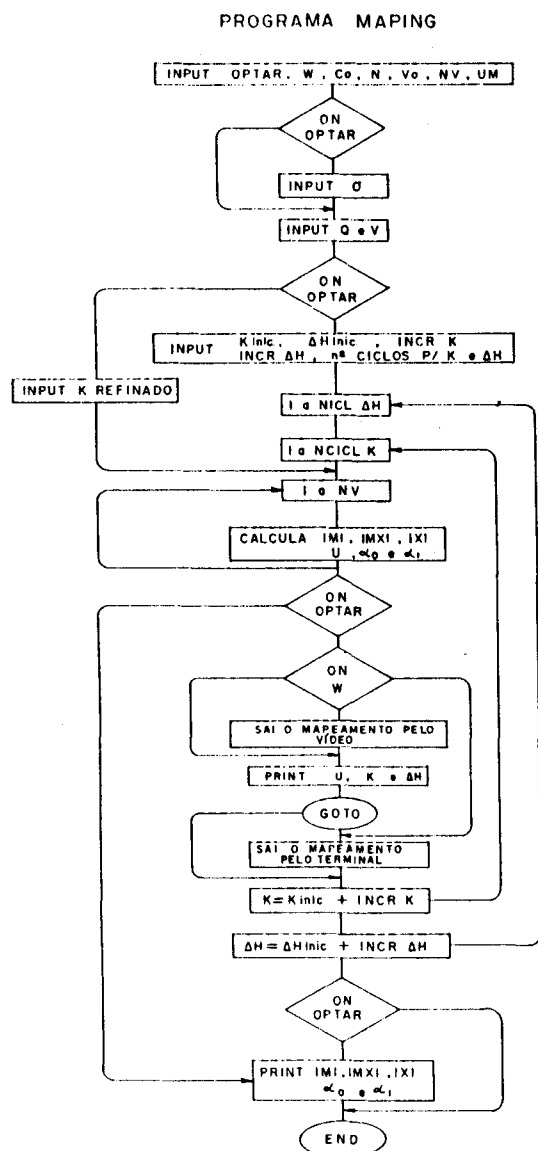


Fig. 3

A delimitação dos territórios entre as curvas de nível corresponde para o símbolo (&) a um valor de $D(U) \leq 0,008$, para o símbolo (+) a um valor de $D(U) \leq 0,05$ e para o símbolo (#) a um valor de $D(U) \leq 0,1$.

O valor ótimo de K e ΔH i.e., K_0 e ΔH_0 , encontra-se no centro do território delimitado pela curva representada por (&). Os valores obtidos e os desvios são $K = (2,92 \pm 0,07) \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta H = -25,63 \pm 0,07 \text{ kJ mol}^{-1}$. Comparando-se estes valores com aqueles obtidos pelo método convencional de minimização da função U i.e., $K = 3,31 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta H = -25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, observamos que os valores de K diferem um pouco entre si. Acreditamos que sejam concordantes dentro do erro, que não conhecemos, do cálculo convencional. O método de Bolles-Drage, que pelo fato de ser um método gráfico é menos preciso, forneceu como vimos, valores muito mais próximos daqueles fornecidos pela técnica de mapeamento.

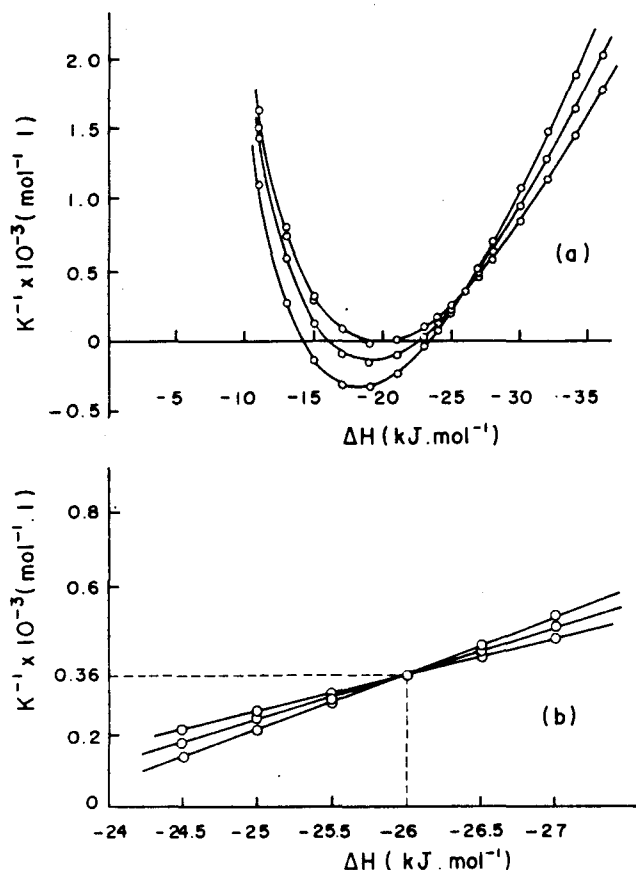


Fig. 4

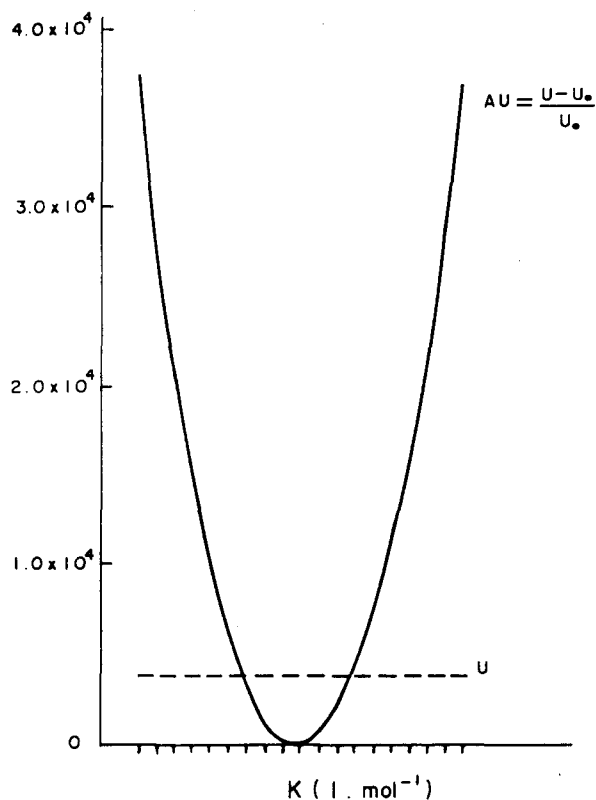


Fig. 5

Titulação calorimétrica do $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ com 4-Picolina em Tolueno
ESTIMATIVA DE DESVIO PELO MÉTODO DO MAPEAMENTO DO POÇO

K inicial = 2750 DELH inicial = -25450 INCRK = 4 INCRQ = -7

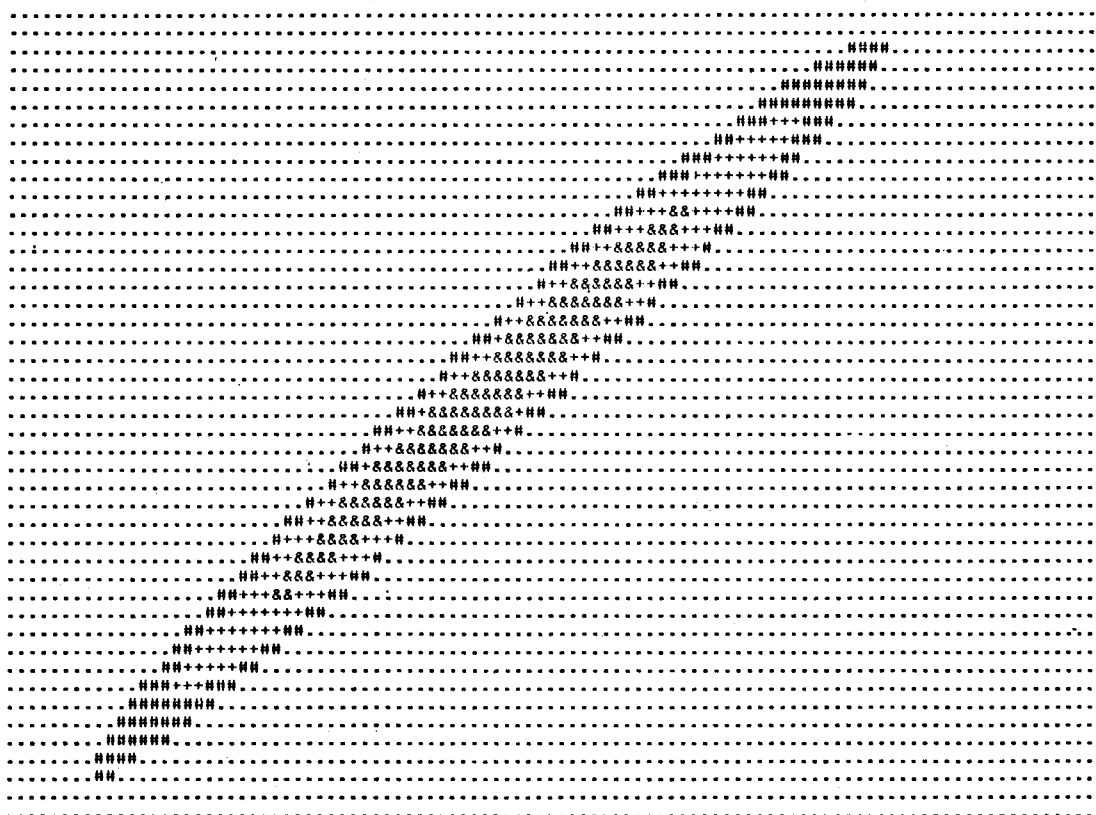


Fig. 6

O programa MAPING mostrou que cálculos de K e ΔH pelo método iterativo são perfeitamente exequíveis empregando-se microcomputadores e a precisão dos cálculos, quando efetuados em precisão dupla e considerando ainda a magnitude dos números envolvidos, são iguais. A principal desvantagem evidentemente está relacionada com o tempo do processamento dos micros. Para uma curva de titulação com 10 pontos, são necessários aproximadamente 5 segundos de cálculo para cada elemento da matriz da figura 6, perfazendo um total de ~ 7 h 30 min de processamento. Entretanto, este tempo pode ser reduzido drasticamente se escolhermos bem a região onde pretendemos mapear, delimitado apenas pelo valor de D(U) da região central do poço, que é a zona onde realmente estamos interessados.

Referências Bibliográficas

- ¹ D.J.E. Eatough, J.J. Christensen and R.M. Izatt, *Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry*, Brigham Young University Press, Provo, Utah, 1974.
- ² L.G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 16, 159 (1962).
- ³ R.M. Izatt, D. Eatough, R.L. Snow and J.J. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 72 1208 (1968).
- ⁴ C. Rigano, E. Rizzarelli and S. Samartano, *Termochim. Acta*, 33, 211 (1979).
- ⁵ R. Karlsson and L. Kulberg, *Chem. Scripta*, 9, 54 (1976).

- ⁶ P. Paoletti, A. Vacca and D. Arenare, *J. Phys. Chem.*, 70, 193 (1966).
- ⁷ E.S. Shcherbakova, I.P. Gol'dshtein and E.N. Gur'yano-va, *Russ. Chem. Rev.*, 47, 1133 (1978).
- ⁸ N.A. Ostapkevich, I.I. Barsukov, M.A. Meller and S.V. Savel'eva, *Russ. Chem. Rev.*, 56, 1323 (1982).
- ⁹ F. Gaizer, *Coord. Chem. Rev.*, 27, 195 (1979).
- ¹⁰ P. Goralski and S. Taniewska-Osinska, *Can. J. Chem.*, 61, 2209 (1983).
- ¹¹ J. Mullens, J. Yperman, J.P. François and L.C. Van Poucke, *J. Phys. Chem.*, 89, 2937 (1985).
- ¹² C. Airoidi, P.L.O. Volpe and A.P. Chagas, *Polyhedron*, 1, 49 (1982).
- ¹³ Y. Gushikem, R. Giesse and P.L.O. Volpe, *Termochim. Acta*, 68, 83 (1983).
- ¹⁴ R. Giesse, Y. Gushikem and P.L.O. Volpe, *Termochim. Acta*, 54, 257 (1982).
- ¹⁵ C. Airoidi, P.L.O. Volpe and J.M.M. de M. Lira, *Polyhedron*, 2 1125 (1983).
- ¹⁶ P.L.O. Volpe, A.P. Chagas and C. Airoidi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1321 (1980).
- ¹⁷ T.F. Bolles and R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5015 (1965).

AGRADECIMENTOS:

Os autores desejam agradecer à FAPESP pelo auxílio financeiro para a realização deste projeto.