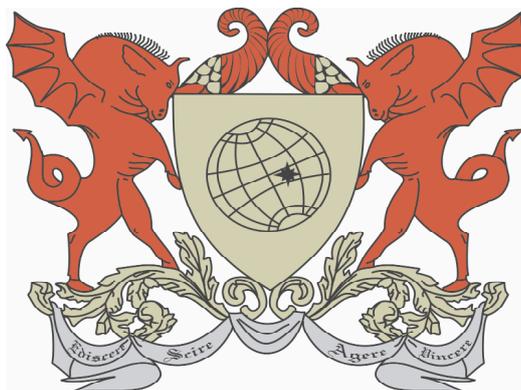


Guia de Referência Rápida Biblioteca de Funções ALFA®

# FUNÇÕES DE INTERESSE QUÍMICO PARA O MICROSOFT EXCEL

ANDRÉ FERNANDO DE OLIVEIRA



**Universidade Federal de Viçosa**

**Reitora**

Nilda de Fátima Ferreira Soares

**Vice-Reitor**

Demetrius David da Silva

**Conselho Editorial**

Andréa Patrícia Gomes

João Batista Mota

José Benedito Pinho

José Luiz Braga

Tereza Angélica Bartolomeu



Coordenadoria de  
Educação Aberta e a Distância

**Diretor**

Frederico Vieira Passos

*Prédio CEE, Avenida PH Rolfs s/n  
Campus Universitário, 36570-000, Viçosa/MG  
Telefone: (31) 3899 2858 | Fax: (31) 3899 3352*

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

O48f 2013	<p>Oliveira, André Fernando de, 1970- Funções de interesse químico para o Microsoft Excel [recurso eletrônico] / André Fernando de Oliveira. – Viçosa, MG : Ed. UFV, 2013. 1,29MB ; ePUB. – (Conhecimento, ISSN 2179-1732 ; n.19)</p> <p>Guia de referência rápida Biblioteca de Funções ALFA</p> <p>1. Química analítica. 2. Equilíbrio químico. 3. Solução (Química). 4. Planilhas eletrônicas. I. Universidade Federal de Viçosa. Reitoria. Coordenadoria de Educação Aberta e a Distância. II. Título.</p> <p>CDD 22. ed. 541</p>
--------------	---

**Layout e Capa: Diogo Rodrigues**

**Editoração Eletrônica: Diogo Rodrigues**

**Revisão Final: João Batista Mota**

# SUMÁRIO

1. IMPORTÂNCIA DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO	6
2. ESTRATÉGIAS PARA O ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM SOLUÇÃO	6
3. SUPLEMENTO ALFA	7
4. DOWNLOAD E INSTALAÇÃO/ATUALIZAÇÃO DA BIBLIOTECA DE FUNÇÕES ALFA	8
5. EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE DE BRONSTED	9
6. DESCRIÇÃO DAS FUNÇÕES	12
7. COEFICIENTES DE ATIVIDADE	16
8. EQUILÍBRIO PRECIPITAÇÃO	18
9. EQUILÍBRIO DE COORDENAÇÃO (OU DE COMPLEXAÇÃO)	20
10. GERAIS	23
11. DESABILITAÇÃO E DESINSTALAÇÃO DA BIBLIOTECA DE FUNÇÕES ALFA	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

# Introdução

## 1. Importância do equilíbrio químico em solução

O equilíbrio químico em solução aquosa é um tópico muito importante em diversas áreas da Química, como a Química Analítica (tanto clássica quanto instrumental), Química Ambiental, Química Medicinal, Química do Solo, Química dos Alimentos, Nutrição de Plantas, Fisiologia, etc.

A partir do conhecimento das espécies químicas existentes na solução e das concentrações no equilíbrio de cada espécie, é possível descrever diversos processos, tais como o comportamento de compostos em HPLC; a influência do pH sobre a curva analítica em espectrofotometria molecular (UV-visível); a partição entre solventes pouco miscíveis; a formação de precipitados; a influência do pH e de sistemas tampão no comportamento cinético de reações; a formação de gases; a absorção de espécies químicas em organismos; a seleção de indicadores ácido-base, de conservantes de alimentos, etc.

Antigamente, antes da era da informática, o estudo de equilíbrio era pautado em cálculos exaustivos ou em inúmeras aproximações, sendo que essas últimas limitavam consideravelmente a abrangência dos cálculos, restringindo-os a situações usualmente muito simples e pouco aplicadas.

Com a era da informática, foi possível fazer uma releitura do estudo de equilíbrio químico em solução aquosa, resolvendo e calculando, de maneira simples, inúmeros parâmetros de interesse da área química e, assim, permitindo que o universo de aplicações dessa área pudesse ser ampliado. Essa releitura iniciou-se com o livro *Equilíbrio Químico em Soluções Orientado à Aplicação* e avança com o conjunto de planilhas e *softwares* que formam a suíte EQUISA e com o auxílio deste guia de referência e de outros textos e tutoriais em desenvolvimento.

## 2. Estratégias para o estudo de equilíbrio em solução

Para o estudo do equilíbrio químico em solução aquosa (EQUISA), é necessário:

- o Descrever todas as espécies em solução e os processos químicos que os relacionam, ou seja, reações químicas (equilíbrios ou processos completos), evitando-se o uso de reações globais.

- o Avaliar as concentrações analíticas e no equilíbrio das espécies em solução, utilizando a tríade de conhecimento:

- o Balanço de Matéria
- o Balanço de fases
- o Balanço de Carga
- o Lei da Ação das Massas

E, para a resolução de um problema em particular, deve-se considerar o nível da informação que se deseja obter:

**A. Avaliação qualitativa** - a partir de uma perturbação (alteração de concentração, de temperatura, do solvente, etc.), obtém-se a resposta de uma espécie química do sistema (aumento/diminuição de concentração, não haver alteração ou, mesmo, não ser possível afirmar o que poderá acontecer – inconclusivo). Para tanto é utilizado o Método do Princípio de Le Chatelier aplicado a sistemas de equações.

**B. Avaliação semiquantitativa** - a partir de diagramas de distribuição de espécies, pode-se prever o comportamento de uma ou várias espécies químicas ou, pelo menos, avaliar uma região experimental, na qual o sistema químico não seja alterado de maneira significativa.

**C. Avaliação quantitativa simples** - considerando a presença de poucos equilíbrios em solução, são obtidas estimativas numéricas das concentrações das espécies de interesse.

**D. Avaliação quantitativa completa** - considerando-se a maior quantidade de equilíbrios existentes em solução, são obtidas estimativas mais precisas das concentrações e quantidades das espécies de interesse, inclusive considerando as atividades das espécies químicas.

### 3. Suplemento Alfa

A biblioteca **Alfa** é uma biblioteca de funções para o Microsoft Excel, cujo objetivo é fornecer um conjunto de funções que auxiliem na realização tanto da Avaliação Semiquantitativa quanto da Avaliação Quantitativa Simples. Isso porque a Avaliação Qualitativa não envolve valores numéricos e a Avaliação Quantitativa Completa exige o uso de *softwares* dedicados ao algoritmo de alta eficiência de cálculo, como MInteqa2.

Várias funções importantes de cada tipo de equilíbrio são apresentadas na biblioteca de funções Alfa, permitindo o cálculo de parâmetros e concentrações de interesse.

As funções foram divididas por tópicos:

- Equilíbrio ácido-base de Brønsted
- Equilíbrio de Precipitação (ou Solubilidade)
- Equilíbrio de Complexação
- Equilíbrio de Partição
- Coeficientes de Atividade
- Gerais

No tópico 'Gerais' são apresentadas funções de apoio, como aquela para obtenção das raízes de equação de segundo grau (Método de Báscara), geração de números aleatórios com distribuição normal, cálculo da massa molar de um composto químico, além de funções estatísticas adicionais àquelas já existentes no Microsoft Excel: cálculo dos parâmetros da regressão linear ponderada (com 7 tipos de pesos), usada para dados heterocedásticos, cálculos dos resíduos dos modelos de regressão, etc.

Este suplemento pertence à suíte **EQuiSa** (Equilíbrio Químico em Solução Aquosa), um pacote de planilhas e *softwares* associados a Equilíbrios Químicos em Solução ou à Química Analítica. Fazem parte desse pacote o **TitGer** (simulação de titulações de misturas de polipróticos) e o **AlfaDist** (que elabora gráficos de distribuição de espécies de sistemas ácido-base de Brønsted), dentre outros.

Com o surgimento de versões mais atualizadas da biblioteca de funções, este livro virtual também será atualizado.

## 4.Download e instalação/atualização da biblioteca de funções Alfa

O download gratuito da biblioteca de funções Alfa pode ser realizado na página [www.solucaoquimica.com](http://www.solucaoquimica.com). São dois arquivos: **alfa.xla**, que é o suplemento (nome, no Microsoft Excel, para biblioteca de funções) e **Instalação do suplemento alfa.xls**, uma planilha do Microsoft Excel que fará a instalação da biblioteca de funções.

Os dois arquivos devem estar na mesma pasta. Para instalar o suplemento, deve-se abrir o arquivo de instalação (ele é uma planilha do Excel) e clicar no botão **Setup Suplemento Alfa v1.0** (Figura 1). O suplemento será instalado em uma pasta no diretório do Office. Para desinstalar o suplemento, pode-se clicar no botão **Remove Suplemento alfa v1.0**.

O suplemento pode também ser temporariamente desabilitado. Para tanto, consulte o item “Desabilitação e Desinstalação da biblioteca de funções Alfa” (página 31)



Figura 1 – Tela da planilha instalação da biblioteca de funções alfa.xls

### Dicas Gerais

1. As variáveis com parênteses na frente significam vetores: é **necessário marcar a região da** planilha na qual os seus valores estão listados. Ex.  $pK_a( )$ . Para as outras variáveis, pode ser escrito o valor numérico ou selecionar uma célula.

2. Para facilitar o uso das funções, antes de escrever as variáveis (ou seja, após abrir os parênteses) ao clicar no botão “fx” ao lado da barra de endereço (Figura 1), será aberta uma janela com as variáveis a serem selecionadas.



Figura 2

## 5. Equilíbrio Ácido-base de Bronsted

Em um sistema em equilíbrio ácido-base de Bronsted, pode-se definir a fração de equilíbrio,  $\alpha$ , que é a razão entre a concentração no equilíbrio de uma espécie química em relação à concentração analítica (ou total) do sistema.

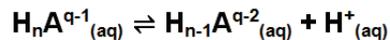
Considerando um equilíbrio ácido-base de Bronsted monoprótico:



Onde  $C_a$  é definido por

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Para sistemas polipróticos, pode-se considerar o sistema de equação, iniciando, por convenção, pela espécie mais protonada, formando sua base conjugada. São escritas equações químicas suficientes para que todos os prótons ionizáveis sejam liberados. Considerando um sistema geral, onde  $\text{H}_n\text{A}^q$  é a espécie mais **profunda** ( $q$  é carga da espécie totalmente protonada),



Assim, a fração de equilíbrio para cada espécie é a razão entre sua concentração no equilíbrio e a concentração analítica do sistema ácido-base de Bronsted em questão.

$$\alpha_i = \frac{[\text{H}_{n-i}\text{A}^{q-i}]}{C_A}$$

onde o

subíndice 'i' está associado ao número de prótons **perdidos** em relação à espécie totalmente protonada e lembrando que  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  representa o íon  $\text{H}^+$  (próton) solvatado.

A concentração analítica do sistema ácido-base de Bronsted, portanto, é definida por meio do balanço de matéria:

$$C_a = [\text{H}_n\text{A}^q] + [\text{H}_{n-1}\text{A}^{q-1}] + \dots + [\text{A}^{q-n}]$$

A fração de equilíbrio de sistemas ácido-base de Bronsted depende apenas dos valores de pKa (do sistema ácido-base de Bronsted) e do pH da solução. As expressões matemáticas para os cálculos da fração de equilíbrios das espécies pertencentes a sistemas monopróticos, dipróticos, etc. são apresentados na função **alfa**.

Pelo Princípio da Eletroneutralidade, a concentração de cargas negativas em uma solução deve ser igual à concentração de cargas positivas, ou seja, a diferença entre a concentração de cargas positivas e negativas deve ser igual a zero.

$$[+] - [-] = 0$$

Assim, cada íon em solução contribui para o balanço de carga de uma solução. Isso independe se o íon pertence ou não a um sistema ácido-base de Bronsted.

ted ou se há vários sistemas ácido-base em solução.

$$\sum q_i [i] = 0 \quad \text{ou} \quad \sum q_i \alpha_i C_i = 0$$

Onde  $q_i$  é a carga elétrica da espécie  $i$ .

Assim, pode ser definida a **carga efetiva** de um sistema ácido-base de Bronsted:

$$q_{ef} = \sum q_i \alpha_i$$

onde 'i' representa todas as espécies de um mesmo sistema ácido-base de Bronsted. Esse parâmetro pode ser interpretado como a média ponderada das cargas elétricas das espécies pertencentes ao sistema ácido-base de Bronsted em questão.

Esse parâmetro é calculado com a função 'qef'

Uma vez que o  $H^+$  e a hidroxila sempre estão presentes em uma solução aquosa, define-se o termo  $Wat$ , que é a diferença entre as concentrações dessas duas espécies

$$Wat = [H^+] - [OH^-].$$

### EXEMPLO

Calcular o balanço de carga de uma solução formada por ácido acético (HAc) 0,05 mol/L, bicarbonato de sódio 0,02 mol/L e cloreto de potássio 0,01 mol/L, cujo pH foi corrigido para 4,0 com adição de um composto adequado:

$$[H^+] - [OH^-] + [Na^+] + [K^+] - [Cl^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [Ac^-] + \Delta q_x C_x = 0$$

Onde  $\Delta q_x C_x$  é o termo referente à(s) espécie(s) adicionada (s) para o ajuste do pH (ácido ou base de Bronsted), e pode também ser visto como o sistema ácido-base de Bronsted adicionado.

$$Wat + c(Na^+) + c(K^+) - c(Cl^-) + q_e(\text{carbonato})C(\text{carbonato}) + q_e(\text{acetato}).c(\text{Acetato}) + q_x C_x = 0$$

pH	$q_e(\text{carbonato})$	$q_e(\text{acetato})$	$Wat / (\text{mol/L})$
4,0	$-4,25 \cdot 10^{-3}$	-0,1481	$1,00 \cdot 10^{-4}$

**Tabela 1:** Parâmetros calculados com as funções do suplemento Alfa

Assim,  $\Delta q_x C_x = 1,00 \cdot 10^{-4} + 0,02 + 0,01 - 0,01 - (4,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02) - (0,1481 \cdot 0,05) = 0,01261 \text{ mol/L}$   $\Delta q_x C_x = -0,0126 \text{ mol/L}$

Isso significa que houve a adição de um ânion ( $q_x < 0$ , pois o resultado é negativo) e, portanto, um ácido. Essa conclusão está baseada no fato que a quantidade de prótons e hidroxilas adicionados já está considerada (computada) com o ajuste do pH do meio para 4,0. Entretanto, o ânion do ácido adicionado não havia sido computado (ou cátion da base). Se o resultado fosse positivo, teria havido adição de uma base para o ajuste do pH.

## Tamponamento do meio

Sistemas tampão são aqueles que causam uma resistência à variação do pH quando há adição de fontes de prótons ou de espécies consumidoras de prótons (ou seja, ácidos ou bases de Bronsted). Muitas vezes, esse efeito é obtido pela presença de um ou vários sistemas ácido-base.

No cálculo da resistência à variação do pH de uma solução, é usual haver a busca por

- Concentração de ácido (ou base) adicionado para uma variação de pH definida na solução com concentração analítica do sistema ácido-base de Bronsted definida.
- Concentração do sistema ácido-base de Bronsted necessário para que uma variação definida de pH ocorra, considerando a entrada de uma concentração de ácido (ou base) de Bronsted.
- Variação de pH para uma dada adição de ácido ou base a uma solução tampão (com pH e concentração definidos);

As duas primeiras situações são facilmente calculadas a partir do balanço de carga.

Quando há a variação do pH de uma solução do valor atual ( $\text{pH}_{\text{antes}}$ ) para um novo valor ( $\text{pH}_{\text{depois}}$ ), a concentração de ácido ou base forte ( $\Delta C$ ) que deve ter sido adicionada para causar essa variação de pH (ou seja, sua capacidade de neutralização<sup>1</sup>) é dada pela equação a seguir, obtida pela diferença entre os balanços de carga nos dois valores de pH, sendo que quando  $q\Delta C$  é positivo, indica adição de base e negativo, ácido.

$$\sum \Delta(q_{ef,j} C_j) + \Delta W_{at} = -q\Delta C$$

É interessante notar que o termo  $\Delta W_{at}$  descreve a região (ou efeito) pseudo-tampão, ou seja, a região de pH em que a resistência à variação do pH é devida ao excesso de ácido forte ou de base forte. Os termos  $q_{ef}$ ,  $W_{at}$ ,  $\Delta q_e$  e  $\Delta W_{at}$  são calculados pela biblioteca de funções Alfa.

A terceira situação também utiliza a equação da capacidade de neutralização (ou capacidade tamponante efetiva). Entretanto, o pH final é uma incógnita e a equação é muito difícil de ser resolvida analiticamente (salvo em casos muito particulares) e, portanto, pode ser solucionada por métodos iterativos, como por exemplo, a função **pHtit**, da biblioteca de funções.

A região de maior tamponamento diferencial de um sistema ou uma solução é calculada pelo poder tamponante ( $\beta$ ), definido por Van Slyke, em 1921

$$\beta = \frac{\Delta C_b}{\Delta \text{pH}} = -\frac{\Delta C_a}{\Delta \text{pH}}$$

e reinterpretado por Kolthoff, definindo a capacidade tamponante

<sup>1</sup> Também chamado de força do tampão ou capacidade tamponante **efetiva** (que é diferente da poder tamponante de Van Slyke ou capacidade efetiva de Kolthoff  $\beta$ )

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH}$$

como a quantidade de base forte necessária para aumentar o pH em uma unidade. De uso mais complicado, essa função é obtida pela derivação da capacidade de neutralização em função do pH.

## 6. Descrição das Funções

- **alfa(pH; num\_alfa; pKa( ), npK)**

- calcula as frações de equilíbrio (ou graus de dissociação) de uma sistema mono ou poliprótico em um valor de pH

**pH** - valor de pH no qual o alfa será calculado

**num\_alfa** - número do alfa a ser calculado (0 - espécie totalmente protonada; 1- espécie com 1 próton a menos, etc.)

**npK** - número de pKas do sistema

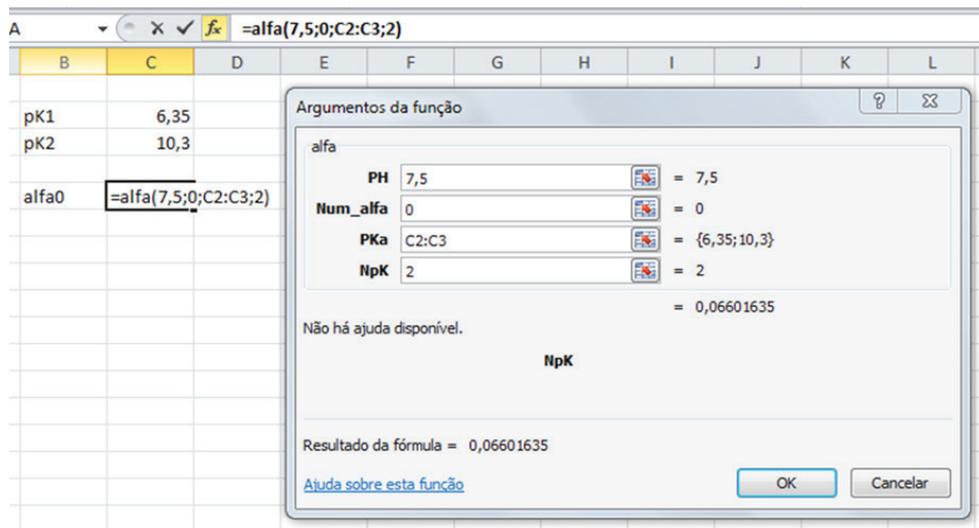
- **pKa** - vetor de valores de pKa

**(ou seja; é necessário marcar uma ou mais células – não pode colocar o valor numérico diretamente na fórmula).**

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^{npK} 10^{\left( ipH - \sum_1^i pK_j \right)}}$$

$$\alpha_i = \alpha_0 \cdot 10^{\left( ipH - \sum_1^i pK_j \right)}$$

**Exemplo:** obter a fração de equilíbrio do ácido carbônico no pH 7,5 (Figura 2)



**Figura 2-** Exemplo para obtenção da fração de equilíbrio do ácido carbônico ( $\alpha_0$ ) no pH 7,5. O inserto à esquerda mostra o trecho da planilha após pressionar a tecla OK

Lembre-se de que a janela auxiliar de parâmetros (argumentos da função) foi obtida pressionando-se a tecla F2 após '=alfa('. Observe também que os valores de **pKa** são um intervalo de células (poderia ser apenas uma, no caso de mono-próticos).

#### - **wat(pH; pKw)**

calcula a diferença  $Wat = [H^+] - [OH^-]$

**pKw** - valor do logaritmo da constante de autoionização da água (14,00 a 25 °C e força iônica igual a zero).

#### - **qef(pH; cargainicial; pKa(), npK)**

calcula a carga efetiva para o sistema ácido-base de Bronsted com valores de pKa definidos pelo vetor pKa.

**cargainicial** - carga da espécie mais protonada igual a

$$q_{ef} = \sum_{i=0}^{npK} q_i \alpha_i$$

onde  $q_i$  é a carga da espécie 'i' do sistema ácido base com pKas definidos pelo vetor pKa (). O número de pKas do sistema é definido por '**npK**'.

**carga inicial** - carga da espécie mais protonada

**npK** - número de pKas do sistema

#### - **Dqe(pHantes; pHdepois; pKa( ); cargainicial)**

calcula a diferença de carga efetiva entre dois valores de pH

**pHantes** - pH na solução antes da variação do pH

**pH depois** - pH na solução depois da variação do pH

$$\Delta q_{ef} = q_{ef}(pH_{depois}) - q_{ef}(pH_{antes})$$

#### - **Dwat(pHantes; pHdepois; pKw)**

calcula a diferença do termo  $Wat (= [H^+] - [OH^-])$  entre dois valores de pH

$$\Delta Wat = wat(pH_{depois}) - wat(pH_{antes})$$

Assim,

**Dwat** =  $\Delta Wat$

#### - **GranIIv(pH; pKw; V; k)**

Calcula a função Gran II sistemas ácido-base forte

$$Gran = ([H^+] - k[OH^-])(V + V_o)$$

**V** - volume de titulante

**k** - fator de ajuste sem significado físico.

#### - **GranIIvt(pH; pKw; V; Vo)**

Calcula a função Gran II sistemas ácido-base forte

**V** é o volume da solução de titulante

$V_0$  é o volume da solução de titulado  
**k**- fator de ajuste

**Function pHsol(conc();tit())**

' cálculo do pH de uma mistura de compostos utilizando a estratégia do TitGer (Oliveira et al., 2007)

**matriz tit** é formada por

1ª e 2ª colunas: titulante; 3ª em diante (até 18): titulado

1ª linha: n\_colunasAD

2ª linha: carga íon adicionado

3ª linha: carga espécie mais protonada

4ª linha: npKa

5ª linha em diante pKa (até 14)

**Vetor conc:** matriz de concentrações

Conc NT1	concNT2	Conc AD1	AD2	...
----------	---------	----------	-----	-----

**Matriz Tit :** Matriz de **DADOS (pelo menos 3 colunas e 6 linhas)**

NT1	NT2	AD1	AD2	...
Nº sistemas AD	pKW	Volume inicial		
Concentração				
Carga íon adicionado				
Carga espécie totalmente protonada				
Nº pKa				
pK1				
pK2				

Um **cálculo iterativo** é utilizado para obter o valor de pH em que o balanço de carga é igual a zero, ou tende o suficientemente, a zero (Figura 3):

$$W_{at} + \sum_1^2 (q_s - q_c) C_{NT} + \sum_1 (q_s - q_c) C_{AD} = \text{resíduo}$$

Onde  $q_e$  é a carga efetiva do sistema e  $q_c$  a carga da espécie do equilíbrio adicionada. (Por exemplo, o  $\text{HPO}_4^{2-}$ , através do  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). O sinal negativo é devido ao fato do contraíon estar sendo, na verdade, considerado (ou seja, a carga do contraíon da espécie do equilíbrio adicionada e a razão molar entre eles).

Quando o resíduo é igual à zero, o balanço de carga é satisfeito. Do ponto de vista de cálculo numérico, as iterações ocorrem fazendo com que o valor do resíduo se torne cada vez mais próximo de zero, usualmente não chegando exatamente a esse valor. A estratégia é considerar o pH onde o resíduo seja próximo o suficiente de zero (menor que a resolução desejada). Por exemplo, quando o resíduo for menor que  $1.10^{-8}$  mol/L (valor usado pelo cálculo).

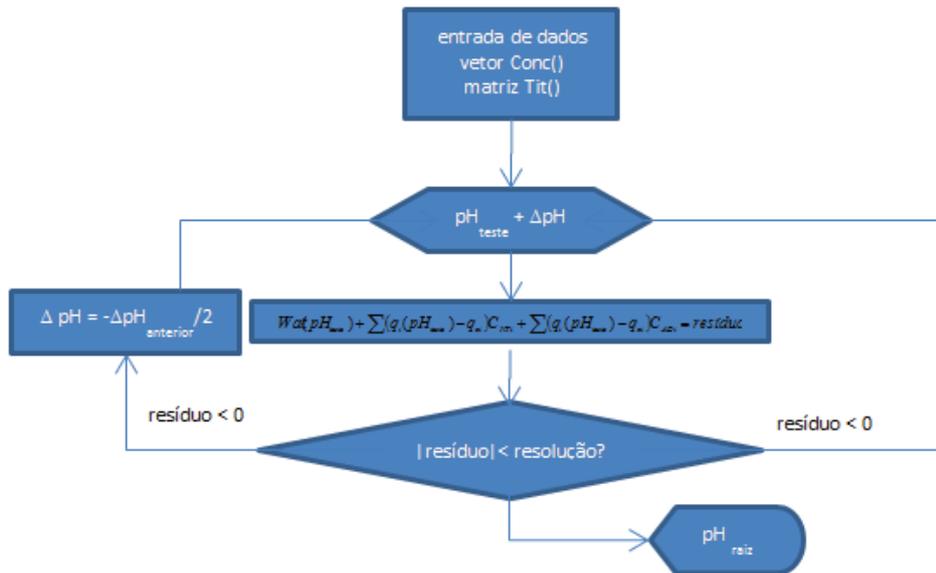


Figura 3: Fluxograma simplificado das iterações da função pHtit

- **vpH\_simples(pH; V0; CNT; cargaNT; Cad; cargainicialAD; qcontraAD; pKa; pKw)**

calcula o volume de titulante em uma titulação simples (a solução titulada é formada por apenas um sistema ácido-base e titulada com ácido ou base forte). Pode, por exemplo, ser utilizado para o cálculo do volume de viragem em uma titulação simples com uso de indicadores

$$V_{NT} = \frac{(Wat + (q_e^{AD} - q_{contra}^{AD})C_{AD})V_o}{(C_{NT} - Wat)}$$

onde  $q_e$  – carga efetiva do sistema AD

**V<sub>o</sub>** – volume de titulado

**CNT** – concentração do titulante

**cargaNT** ( $q_{contra}$ ): carga do contraíon (-1: ácido forte monoproticos; 1, base forte monoprotica)

**CAD** - concentração do titulado

**qcontraAD**- carga da espécie no composto que forma a solução titulada

- **vpH\_geral(pH; conc(); tit())**

calcula o volume de titulante em uma titulação geral [a solução titulada (AD) é formada um ou vários sistemas ácido-base e titulada com um ou dois sistemas(NT)]. Pode ser utilizado para o cálculo do volume de viragem em uma titulação simples com uso de indicadores

**Vetor conc:** matriz de concentrações

Conc NT1	concNT2	Conc AD1	AD2	...
----------	---------	----------	-----	-----

**Matriz Tit :** Matriz de **DADOS (pelo menos 3 colunas e 6 linhas)**

NT1	NT2	AD1	AD2	...
Nº sistemas AD	pKW	Volume inicial		
Concentração				
Carga íon adicionado				
Carga espécie totalmente protonada				
Nº pKa				
pK1				
pK2				

## 7. Coeficientes de Atividade

Devido à interação entre os íons solvatados em solução, contrabalanceada pelo movimento browniano (agitação térmica), as constantes de equilíbrio termodinâmicas são definidas em termos de **atividade (a)**, um tipo de concentração que considera esse efeito, que se torna mais pronunciado em soluções com concentração elevada de íons.

Assim, para a equação química do equilíbrio:

$bB + cC \rightleftharpoons dD + eE \dots$ , a constante termodinâmica  $K_a^T$  é definida por

$$K_a^T = \frac{a_D^d a_E^e \dots}{a_B^b a_C^c}$$

Entretanto, a atividade pode ser diretamente relacionada com a concentração através do coeficiente de atividade (f<sub>i</sub>):

$$a_i = f_i [i]$$

Há vários modelos, empíricos, semiempíricos e teóricos (termodinâmicos e *ab initio*). Para soluções diluídas, o mais simples é o modelo de Debye Hückel, assim como o mais utilizado em várias áreas, entretanto, é o de Davies. Esses modelos consideram apenas a concentração, carga e, para alguns modelos, o seu tamanho<sup>2</sup>. Nesses modelos, a influência da concentração é explicada com auxílio do parâmetro força-iônica ( $\mu$ ), definido como:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum q_i^2 [i] = \frac{1}{2} \sum q_i^2 \alpha_i C_i$$

É importante lembrar que a força iônica é um parâmetro aditivo, ou seja, a força iônica de uma solução pode ser calculada pela contribuição de cada íon ou composto. Assim como, no caso de íons fortes, sua fração de equilíbrio é igual a um e a carga efetiva igual à carga do íon.

<sup>2</sup> Alguns modelos úteis para concentrações de íons mais elevadas consideram a alteração da atividade da água, assim como a natureza do íons, tais como o modelo SIT (modelo de Bronsted Scatchard Pitzer da interação específica).

Na Biblioteca de funções, a contribuição do próton e hidroxila é calculada pela função qqWat e a contribuição de um sistema ácido-base de Bronsted, pela função qquad.

$$qqWat = [H^+] + [OH^-]$$

$$qquad = \sum_i^{npK} q_i^2 \alpha_i$$

Assim, a força iônica de uma solução pode ser calculada pela expressão, usando os parâmetros obtidos pela biblioteca de funções Alfa.

$$forçaiônica = \frac{1}{2} \left( qqWat + \sum_1^n qquad_i C_i \right)$$

#### - qqWat(pH;pKw)

calcula a contribuição do termo Wat no cálculo da força iônica:

$$qqWat = ([H^+] + [OH^-])$$

#### - qquad(pH; pKa ( ); cargainicial)

função para cálculo de fator de contribuição do sistema para cálculo da força iônica

$$qquad = \sum_i^{npK} q_i^2 \alpha_i$$

#### - fiLLDH(u; q; t)

cálculo do logaritmo do coeficiente de atividade do íon 'i' pela Lei Limite de Debye-Hückel

$$\log f_i = \frac{-1,82 \cdot 10^6}{[85 \cdot (273,16 + t)]^{3/2}} \cdot q_i^2 \sqrt{\mu}$$

**u** - força iônica -  $\mu$

**q<sub>i</sub>** - carga íon 'i'

**t** - temperatura/ °C

**Observação:** Se não for colocado nenhum valor de t, é calculado

$$\log f_i = -0,502 \cdot q_i^2 \sqrt{\mu} \quad (a \ 25^\circ C)$$

#### - fiDavies(u; q; t)

cálculo do logaritmo do coeficiente de atividade do íon 'i' pelo modelo de Davies

**u** - força iônica -  $\mu$

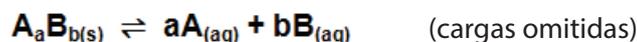
**q<sub>i</sub>** - carga íon 'i'

**t** - temperatura/ °C

**Observação:** Se não for colocado nenhum valor de t, é calculado

## 8. Equilíbrio Precipitação

Para o equilíbrio de precipitação



obtido a partir da dissolução parcial do sólido ou pela adição de compostos distintos, um contendo o cátion e o outro, o ânion do compostos pouco solúvel, pode-se calcular a concentração, no equilíbrio, dos íons 'A' e 'B'.

A partir dos balanços de fases, ou seja, o número de mol total de uma espécie, considerando o número de mol dessa espécie em cada fase:

$$\begin{aligned} n(A)_{\text{Total}} &= a \cdot n(A_aB_b)_s + n(A)_{\text{aq}} + s_o(A_aB_b) \\ n(B)_{\text{Total}} &= b \cdot n(A_aB_b)_s + n(B)_{\text{aq}} + s_o(A_aB_b) \end{aligned}$$

onde  $s_o(A_aB_b)$  é a **solubilidade intrínseca** do composto  $s_o(A_aB_b)$  (usualmente desprezível, principalmente para valores 'a' e 'b' diferentes de 1)

Para a situação típica onde duas soluções são adicionadas e o precipitado se forma, pode-se considerar a concentração analítica total do cátion na solução, ou seja,

$$C_{\text{cátion}} = \frac{n_T(A)}{V_q} \qquad C_{\text{ânion}} = \frac{n_T(B)}{V_q}$$

Onde  $V_{\text{aq}}$  é o volume final da fase aquosa.

A relação entre as concentrações no equilíbrio do cátion e do ânion que formam o composto pouco solúvel é dada pela equação da constante de equilíbrio

$$K_{ps} = [\text{Cátion}]^a \cdot [\text{Ânion}]^b$$

Resolvendo o sistema de equações:

$$n(A_aB_b)_s + s_o(A_aB_b) = \frac{n(A)_{\text{Total}} - n(A)_{\text{aq}}}{a} = \frac{n(B)_{\text{Total}} - n(B)_{\text{aq}}}{b}$$

em termos de concentração na solução

$$\begin{aligned} b \cdot C(\text{cátion})_{\text{Total}} - b \cdot [\text{cátion}] &= aC(\text{ânion})_{\text{Total}} - a[\text{ânion}] \Rightarrow \\ b \cdot C(\text{Cation})_{\text{Total}} - aC(\text{Anion})_{\text{Total}} = \Delta C &= b \cdot [\text{cátion}] - a[\text{ânion}] \end{aligned}$$

$$\Delta C = b \cdot C(\text{Cation}) - a \cdot C(\text{Anion}) = a \cdot [\text{cátion}] - \left( \frac{10^{-pK_s}}{[\text{cátion}]^a} \right)^{1/b} = \left( \frac{10^{-pK_s}}{[\text{ânion}]^b} \right)^{1/a} - b \cdot [\text{ânion}] \Rightarrow$$

O cálculo da concentração do cátion ou ânion pode ser realizado por cálculo iterativo, por aproximação ou pela equação analiticamente exata. A última é inadequada para generalização.

- Cálculo iterativo (mais exato): **pKs\_Exacto**
- Cálculo aproximado (exatidão depende das condições das aproximações envolvidas): **pKsAprox.**

O **pKs** usado pode ser aquele termodinâmico (para força iônica tendendo a zero) ou corrigido pelos coeficientes de atividade. Também podem ter o valor corrigido considerando as frações de equilíbrio do cátion e/ou do ânion, considerando seus sistemas ácido-base de Bronsted (função **pKsCond2**).

Quando  $\Delta C=0$ , a situação é similar à adição do composto pouco solúvel em água. Nas outras situações, é similar ao chamado efeito do íon comum.

#### - **pKsCond2(pKs; coefCa; alfaCa;coefAn;alfaAn)**

calcula o pKs condicional considerando os sistemas ácido-base envolvidos  
 $pKs_{cond} = pKs + a \cdot \log(\alpha_{Ca}) + b \cdot \log(\alpha_{An})$

**CoefCa** = coeficiente estequiométrico **a**

**CoefAn** = coeficiente estequiométrico **b**

**alfaCa**: valor da fração de equilíbrio do cátion no pH da solução (pode ser calculado com auxílio da função **alfa**)

**alfaAn**: valor da fração de equilíbrio do ânion no pH da solução (pode ser calculado com auxílio da função **alfa**)

#### - **pKsExato(pKs, conc\_ion, conc\_cc, coef\_ion, coef\_cc, tipo)**

Essa função permite o cálculo exato da concentração de íons comuns em um meio saturado com um precipitado.

**Tipo= 0**: cálculo de [cátion]

**Tipo= 1**: cálculo de [ânion]

O cálculo é realizado por iteração, ou seja, de maneira similar à função pHtit. Para um dado valor de pM, a função é calculada e comparada com  $\Delta C$ . Quando a diferença absoluta é inferior a  $1 \cdot 10^{-8}$ , é obtida a raiz.

$$\text{função} = b[\text{cation}] - a \frac{Kps}{[\text{cation}]^a}$$

$$\Delta C = b \cdot C_{\text{cation}} - a \cdot C_{\text{Anion}}$$

$$\text{diferença} = |\Delta C - \text{função}|$$

#### - **pKsAprox(pKs; coef\_ion; coef\_cc; conc\_cc)**

Considerando o sólido  $A_a B_b$

Cálculo aproximado da concentração do íon de interesse em Equilíbrio de Precipitação.

**pKs** – valor do pKs, termodinâmico ou condicional

**coef\_ion** – coeficiente estequiométrico do íon de interesse

**coef\_cc** – coeficiente estequiométrico do contraíon (o outro íon no sólido pouco solúvel)

**Conc\_cc** – concentração analítica do contraíon

$$[A] = \left( Kps \left( \frac{a}{b} \right)^b \right)^{\frac{1}{(a+b)}}$$

Se **conc\_cc = 0**, sólido em água pura; se **conc\_cc >> 0**, efeito do íon comum

Para o sólido  $A_a B_b$

Para sólido em água pura:

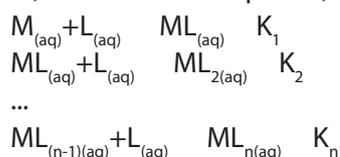
Para Efeito do íon comum

$$[A] = \left( Kps \left( \frac{a}{b} \right)^b \right)^{\left( \frac{1}{(a+b)} \right)}$$

Se usado pKs condicional, é fornecida a concentração analítica do sistema ácido-base de Bronsted envolvido.

## 9. Equilíbrio de Coordenação (ou de Complexação)

Os complexos ou compostos de coordenação participam de equilíbrios ácido-base de Lewis, onde um átomo de metal (ou vários, que agem como ácidos de Lewis) é coordenado por um ou vários ligantes (que agem como bases de Lewis). De maneira simplista (desconsiderando as cargas elétricas),



Onde  $K_i$  são constantes sucessivas. Entretanto, as constantes globais são usualmente utilizadas, ao invés dessas. Na verdade, é apresentado sempre o logaritmo das constantes.

$$\log \beta_i = \sum_{j=1}^i \log K_j$$

De maneira similar ao equilíbrio ácido-base de Bronsted, pode ser definido o balanço de matéria, tanto para o metal quanto para o ligante:

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \\ C_L &= [M] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n [ML_n] \end{aligned}$$

Assim, também podem ser definidas as frações de equilíbrio de complexação:

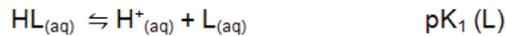
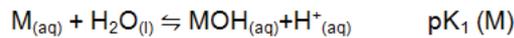
$$\begin{aligned} \alpha_M &= \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)} \\ \alpha_{ML_i} &= \frac{[ML_i]}{C_M} = \beta_i [L]^i \alpha_M \end{aligned}$$

Observe que essa fração depende da concentração do ligante no equilíbrio. Dessa maneira, para seu cálculo, a partir da concentração analítica (quando a concentração no equilíbrio não é conhecida), são necessários métodos numéricos. Um método simples (dicotômico) envolve o cálculo iterativo, onde valores de  $[L]$  são testados (na verdade, seus logaritmos negativos), calculando-se as frações de equilíbrio de complexação e, então, é calculada a concentração analítica do ligante (através do balanço de matéria do ligante). O valor calculado é com-

parado com o valor real. Ou seja, a diferença  $C_L^{calc} - C_L$  deve tender a zero. Funções como "Dic" auxiliam na construção de planilhas com método iterativo. Outros métodos numéricos mais poderosos podem também ser usados (Newton-Raphson, etc.).

A influência dos equilíbrios ácido-base de Bronsted do ligante e do metal pode ser considerada utilizando-se o conceito de constante condicional.

Por exemplo, para a primeira constante global de complexação, considerando que metal e ligante tenham comportamento ácido base:



Onde a molécula de água apresentada é uma daquelas da esfera de coordenação do aquocomplexo (as cargas elétricas do metal, complexo e ligantes estão omitidas por uma questão de simplicidade na apresentação, portanto, o balanço de carga da equação não está satisfeito)

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[ML]}{\alpha_o(M)C_M^{AB}\alpha_n(L)C_L^{AB}} \Rightarrow \beta_1^{cond} = \beta_1\alpha_o(M)\alpha_n(L) = \frac{[ML]}{C_M^{AB}C_L^{AB}}$$

onde  $C_M^{AB}$  e  $C_L^{AB}$  se referem, respectivamente, às concentrações analíticas dos sistemas ácido-base de Bronsted do metal e do ligante.

#### - Alfam(L; num\_beta; beta( ); nb)

calcula o valor do  $\alpha_{MLi}$  (fração de equilíbrio de cada espécie complexa e do metal livre) onde

**num\_beta** - número 'i' do alfa ou seja, número de ligantes no complexo(0 representa o metal livre)

**beta()** - vetor de valores de beta

**nb** - número de betas

#### - Betacond(beta; nbeta;pKa( );npKa)

**num\_beta** - número 'i' do alfa ou seja, número de ligantes no complexo(0 representa o metal livre)

**beta()** - vetor de valores de beta

**nb** - número de betas

$$\beta_i^{cond} = \beta_i\alpha_o(M)\alpha_n(L)^i = \frac{[ML]}{C_M^{AB}(C_L^{AB})^i}$$

#### - Equilíbrio de Partição

Dado o coeficiente de partição

$$K_D = \frac{[A_{org}]}{[A_{aq}]}$$

A eficiência da extração da espécie A para a fase orgânica é dada pela equação:

$$efici\ência (Ef) = \frac{n_{org}}{n_T} = \frac{K_D V_{org}}{K_D V_{org} + V_{aq}} = \frac{K_D R}{K_D + V_{aq}}$$

$$onde R = \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

$K_D$  – coeficiente de partição

$V_{org}$  – volume da fase orgânica

$V_{aq}$  – Volume da fase aquosa

índice de Polaridade  $P' = \frac{\sum P_i X_i}{\sum X_i}$  onde P' é a polaridade de cada solvente 'i'

#### - **índice polaridade(P1; P2; X1; X2)**

' calcula o índice de polaridade para uma mistura de solventes, a partir da fração X de cada um e de seus índices de polaridade P

#### - **índice polaridade2(P( ); X( ); nP)**

cálculo do índice de polaridade P' de uma solução formada por 'nP' solventes, com índice polaridade e proporção do solvente definidas em vetores 'P' e 'X', respectivamente

#### **Eextração(Kd; Vorg; Vaq)**

calcula a eficiência de extração para a fase orgânica

#### **EextraçãoR(Kp; r)**

calcula a eficiência de extração para a fase orgânica a partir do fator R

#### **f\_enriquec(Kp; Vorg; Vaq)**

calcula o fator de enriquecimento para a fase orgânica

#### **f\_enriquecR(Kp; r)**

calcula o fator de enriquecimento para a fase orgânica a partir do fator R

## 10. Gerais

### - **bascara(d;a;b;c;tipo)**

calcula as raízes da equação de 2º grau:  $ax^2+bx+c=d$

**tipo:** 0: fornece a raiz quando o delta é positivo; 1: fornece raiz quando o delta é negativo

### - **MC(sd)**

calcula um valor que pertença à distribuição normal com média zero e desvio padrão 'sd' (algoritmo de Box, Hunter-& Marsaglia (Demas & Demas, 1990)

### - **gaussianas (x; xm( ); sd( );N)**

calcula N gaussianas, com xm() médias e sd() desvios padrão

$$f = \sum \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_m}{sd}\right)^2}$$

### - **Massamolar (fórmula)**

fórmula – no formato elemento, estequiometria, espaço, etc.  
(COLOCAR ESPAÇO ENTRE OS ELEMENTOS!!!)

### **Exemplos**

Para o etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) =massa molar (“C2 H6 O”)

Para o hipoclorito de cálcio dihidratado (Ca(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = massamolar(“Ca Cl2 O6 H4”)

### - **dic(colunaA; colunaB; valor)**

auxilia em cálculos iterativos para obtenção da raiz de uma função f(x)

Escrevendo a função f(x) na forma f(x)=resíduo, o valor de x em que resíduo = valor, é a raiz da função

colunaB – coluna onde valores de resíduos são lançados

colunaA – coluna de valores x

### - **regpondl(colunaY, colunaX, Colunapeso, #parâmetro, tipopeso)**

Calcula os parâmetros de regressão linear simples e ponderado  $y=A+Bx$   
(Taylor, 1990; Almeida et al. 2002)

**ColunaX** – coluna com valores de X

**ColunaY** – coluna com valores de Y

**ColunaPeso**- coluna com valores dos desvios-padrão de cada Y

**#Parâmetro** – parâmetro a ser apresentado, de acordo com a Tabela 1

**Tipopeso**- número referente ao tipo de peso, ou seja, função do peso para a regressão ponderada. (Tabela 2)

**Tabela 1** - Número referente a cada parâmetro estatístico do modelo de regressão  $y = A + Bx$

Parâmetro estatístico	Número
B (inclinação)	1
A (termo constante)	2
r (coef.correlação)	3
$r^2$ (coef.determinação)	4
$s_A$ (desvio padrão de A)	5
$s_b$ (desvio padrão de B)	6
$s_{res}$ ou $s_y$ (desvio padrão de B)	7
df (graus de liberdade)	8

**Tabela 2** - Tipos de peso a cada parâmetro estatístico do modelo de regressão  $y = A + Bx$

Função de peso	Número
1 (regressão simples)	0
$1/s_i^2$	1
$1/y^2$	2
$1/y$	3
$1/y^{1/2}$	4
$1/x^2$	5
$1/x$	6
$1/x^{1/2}$	7

**- res\_lin(x1; Rexp; p)**

calcula o resíduo para um modelo de regressão linear definido pelo proj.lin

**x1** – valor de x para o qual será calculado o resíduo do modelo

**Rexp** – resposta experimental obtida no valor x1

**p**-vetor dos coeficientes definidos pelo proj.lin

$$f_{av} = p_{(1)} \cdot x + p_{(2)}$$

$$res\_lin = Rexp - fav$$

**- res\_quad(x; Rexp; p)**

calcula o resíduo para um modelo de regressão quadrático definido pelo proj.lin

**p**-vetor dos coeficientes definidos pelo proj.lin

$$f_{av} = p(1) \cdot x^2 + p(2) \cdot x + p(3)$$

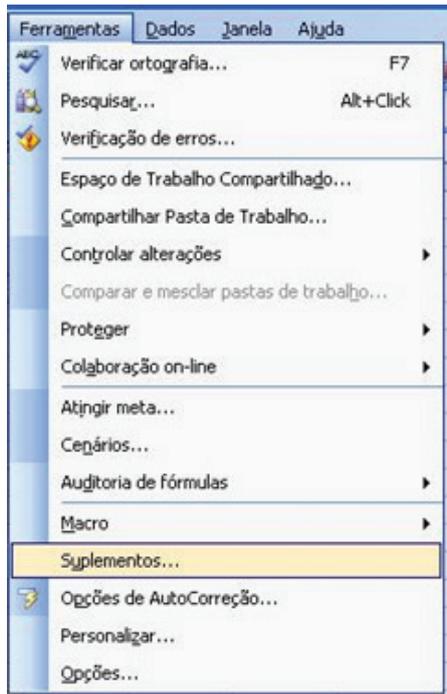
$$res\_quad = Rexp - fav$$

## 11. Desabilitação e Desinstalação da biblioteca de funções Alfa

### - Excel 2003 Ou anterior

Salve o arquivo Alfa.xla em uma pasta.

Na barra de menu "**FERRAMENTA**", selecione o "**SUPLEMENTO**".

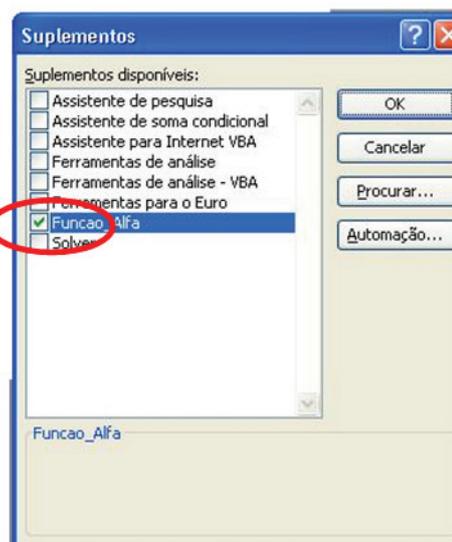
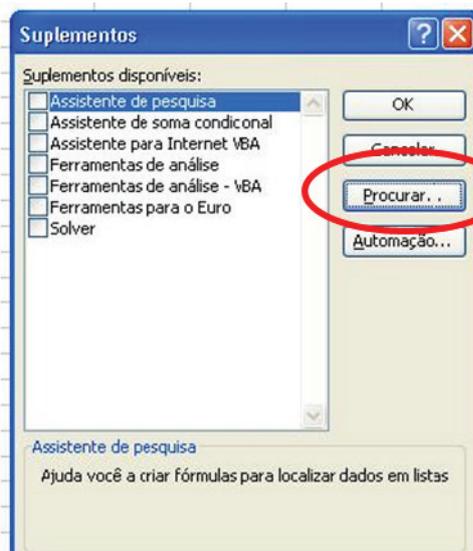


Nele, são apresentados os suplementos disponíveis. Para acrescentar um suplemento (o função alfa, neste exemplo), clique em "**PROCURAR**".

Selecione o suplemento na pasta onde está o arquivo ("**OK**"). Ele surgirá na lista de suplementos.

Para mantê-lo habilitado, deve-se deixar a caixa selecionada.

Para desabilitar esse suplemento, por sua vez, é só desabilitar a caixa correspondente.

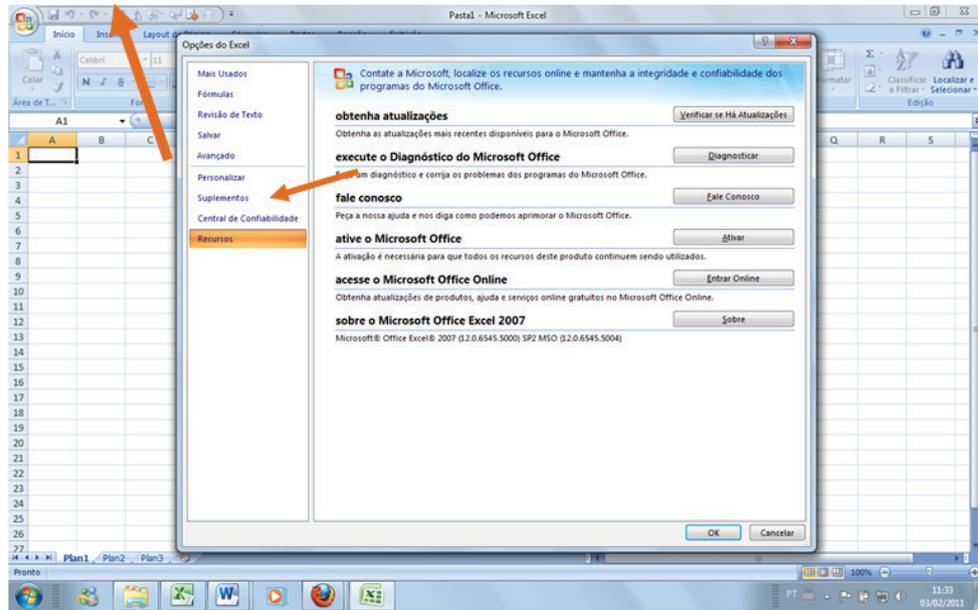


### - Excel 2007

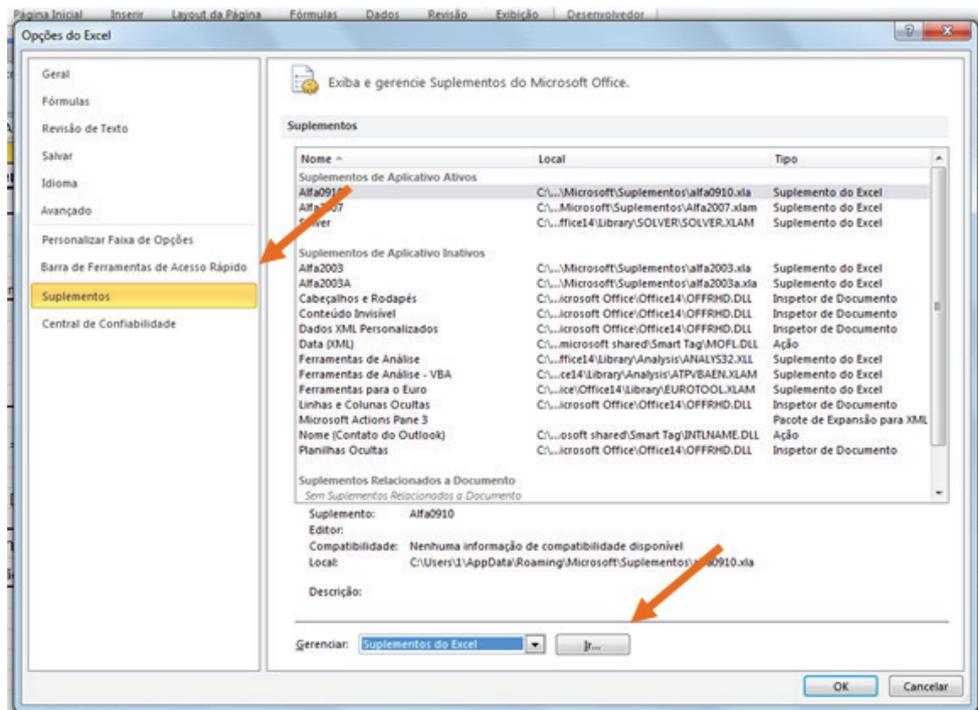
Salve o arquivo Alfa.xla em uma pasta.

Abra o menu "**Arquivo**" (canto superior esquerdo – símbolo do Office) (ou **Alt+A**)

Selecione a opção "**Suplementos**".



No canto inferior esquerdo, selecione a opção “Ir para”: (opção “Suplementos” do Excel)

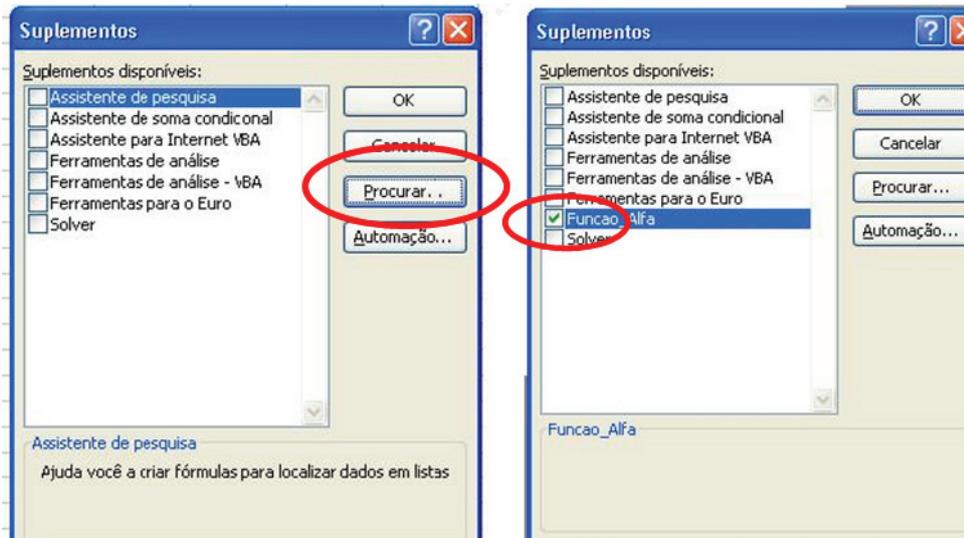


Na nova caixa, são apresentados os suplementos disponíveis. Para acrescentar um suplemento (o função alfa, neste exemplo), clique em “PROCURAR”.

Selecione o suplemento na pasta onde está o arquivo (“OK”) e ele surgirá na lista de suplementos.

Para mantê-lo habilitado, deve-se deixar a caixa selecionada.

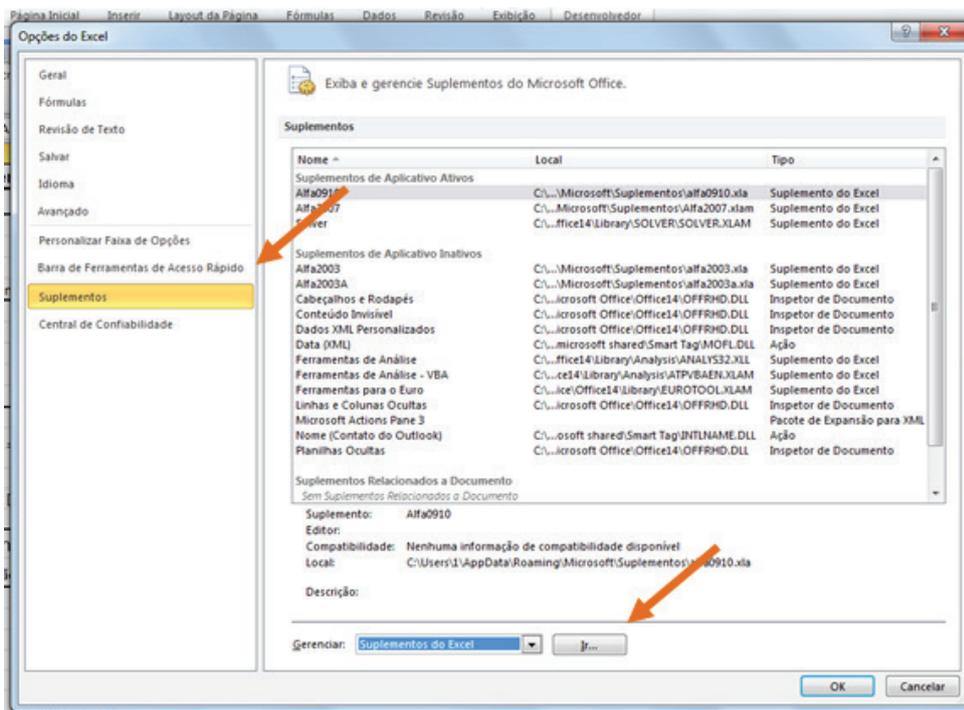
Para desabilitar esse suplemento, por sua vez, é só desabilitar a caixa correspondente.



## Excel 2010

Salve o arquivo Alfa.xla em uma pasta.

Abra o menu **"Arquivo"**. Selecione **"Opções"** e, em seguida, **"Suplementos"**.

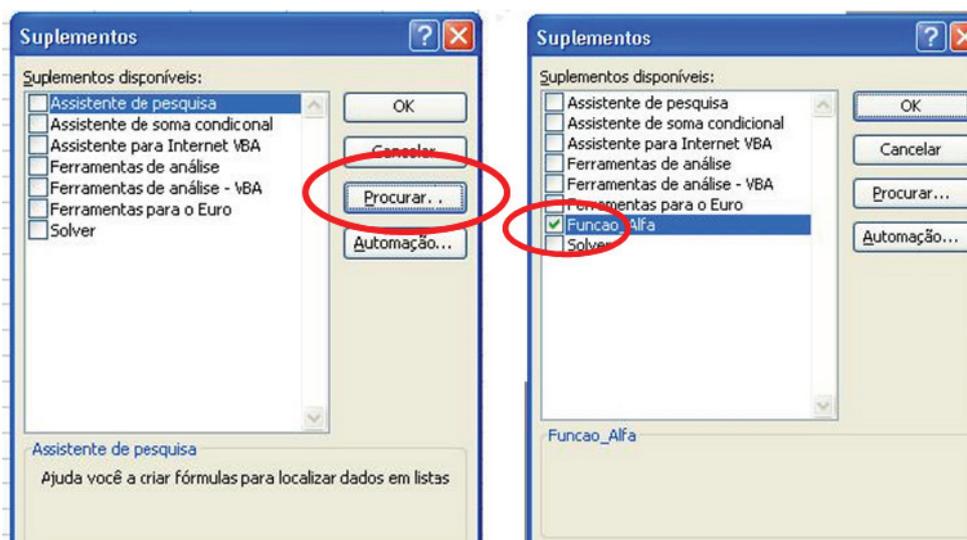


Na nova caixa são apresentados os suplementos disponíveis. Para acrescentar um suplemento (o função alfa, neste exemplo), clique em **"PROCURAR"**.

Selecione o suplemento na pasta onde está o arquivo (**"OK"**). Ele surgirá na lista de suplementos.

Para mantê-lo habilitado, deixe a caixa selecionada.

Para desabilitar esse suplemento, por sua vez, é só desabilitar a caixa correspondente.



## Referências Bibliográficas

Almeida, A.M., Castel-Branco, M.M., Falcão, A.C., 2002, **Journal of Chromatography B**, **774**, 215–222

Demas, J.N; Demas, S.E., 1990, *Interfacing and Scientific Computing on Personal Computers*, Boston: Allyn and Bacon, 434p.

Draper, N.R.; Smith, H., 1966 *Applied Regression Analysis*, N.York: Jonh Wiley & Sons, 406p.

Oliveira, 2009 – *Equilíbrio Químico em Solução Aquosa orientado à Aplicação*, Campinas: Átomo, 311p.

Oliveira, A.F. *et al.*, 2007, *Quím.Nova*, 30(1)224).

Shepherd, R., 2004, *Excel VBA Macro Programming*, Emeryville: Mcgraw-Hill,319p.

Stumm, W.; Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed., N. York: John Wiley & Sons, 1022p.

Taylor J.R., 1997, *An Introduction to Error Analysis - 2nd* Sausalito: University Science Books, 329p.