

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE COEFICIENTES
DE ATIVIDADE DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM
SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Autor: Roberto Pellacani Guedes Monteiro

Orientador: Elias Mansur

Tese apresentada ao Curso de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre.

Belo Horizonte

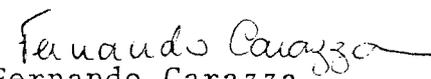
Agosto/87

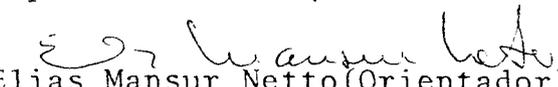
C O N T R I B U I Ç Ã O A O E S T U D O D E
C O E F I C I E N T E S D E A T I V I D A D E
D E E S P É C I E S Q U Í M I C A S E M
S O L U Ç Õ E S E L E T R O L Í T I C A S

ROBERTO PELLACANI GUEDES MONTEIRO

Tese aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos
Professores:


Antônio Marques Netto
Departamento de Química - ICEX - UFMG


Fernando Carazza
Departamento de Química - ICEX - UFMG


Elias Mansur Netto (Orientador)
Departamento de Química - ICEX - UFMG

Belo Horizonte, 11 de novembro de 1987.

Este trabalho foi realizado nas instalações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear -NUCLEBRÁS com a participação do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

AGRADECIMENTOS

À NUCLEBRÁS e ao DEPARTAMENTO DE QUÍMICA do ICEX-UFMG, que permitiram a realização deste trabalho.

Ao Dr. ELIAS MANSUR NETTO, (QUÍMICA-UFMG), pelo apoio e interesse.

À CLÁUDIA DE VILHENA SCHAYER SABINO, (NUCLEBRÁS), pelo valioso apoio e informações nos trabalhos de computação e estatística.

Ao Dr. EUCLER BENTO PANIAGO e ao Dr. AFONSO CELSO GUIMARÃES, (QUÍMICA-UFMG), pela atenção e apoio recebidos.

À MAX PASSOS FERREIRA, (NUCLEBRÁS), pelo incentivo e apoio transmitidos.

À CHRISTINA MARIA SALVADOR NUNES COELHO, (QUÍMICA-UFMG), pela atenção e apoio recebidos.

À NEDER MANSUR e OLÍENE DOS REIS FAGUNDES, (NUCLEBRÁS), pelas valiosas colaborações nas análises químicas.

Ao grupo técnico do Laboratório do Reator, (NUCLEBRÁS).

À ABIGAIL DA CONCEIÇÃO SILVA PEREIRA e GERALDO VIEIRA DE ANDRADE, (NUCLEBRÁS), pelo auxílio nos trabalhos de laboratório.

À Seção de Documentação Técnica, (NUCLEBRÁS), pela valiosa colaboração no levantamento bibliográfico.

À RITA MARIA CAMPOS LEITE ROCHA, pelo trabalho de dactilografia.

À FERNANDO LUIS PUGLIESE, (NUCLEBRÁS), pela confecção das figuras.

Ao pessoal da Seção de Comunicação e Reprografia, (NUCLEBRÁS), pelos trabalhos de xerografia e encadernação.

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO.....	1
ABSTRACT	2
NOMENCLATURA	3
1. INTRODUÇÃO	5
2. O COEFICIENTE DE ATIVIDADE QUÍMICA-DEFINIÇÃO....	9
2.1 O coeficiente de atividade médio	13
3. AS CONVENÇÕES DE MAC INNES, HARNED E GUGGENHEIM.	16
3.1 A convenção de MacInnes	16
3.2 A convenção de Harned	17
3.3 A convenção de Guggenheim	17
3.4 Comentários	17
4. A TEORIA DE BRÖNSTED E O PRINCÍPIO DA INTERAÇÃO ESPECÍFICA	20
4.1 A prova termodinâmica de Brönsted	20
4.2 O princípio da interação específica dos íons (PIE)	24
4.3 Conseqüências do princípio da interação específi ca	25
4.4 Evidências experimentais	28
4.5 Aplicação do princípio da interação específica .	30
4.6 Comentários	32
5. O MODELO ESTRUTURAL DE UMA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA E A TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL	33
5.1 Interação íon-íon e a teoria de Debye-Hückel ...	34
5.2 A dimensão de um íon e as limitações da equação de Debye-Hückel	38
5.3 As interações íon-solvente	39
5.4 Influência da interação íon-solvente no coefici- ente de atividade	42

	Pág.
5.5	Comentários 44
6.	A DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE QUÍMICA 46
6.1	A relação entre a força eletromotriz de uma célula galvânica e o coeficiente de atividade 46
6.2	O potencial de junção líquida ou de difusão . 49
6.3	A relação entre o potencial de difusão e o coeficiente de atividade 51
6.4	A utilização de eletrodos seletivos para a <u>de</u> terminação de coeficientes de atividade 57
6.5	Comentários 58
7.	ESTIMATIVA EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE IÔNICOS 60
7.1	O método de diluição 60
7.1.1	A equação para γ_i 61
7.2	O método de difusão 113
7.2.1	A equação para a_i 114
7.2.2	Parte experimental 118
7.2.3	Comentários 132
	CONCLUSÃO 151
	APÊNDICES 154
	REFERÊNCIAS 161

RESUMO

Este trabalho constitui parte de um programa para o desenvolvimento da área de Eletroquímica, na Divisão de Química, CDTN-NUCLEBRÁS.

Os estudos realizados objetivaram a investigação dos coeficientes de atividade de espécies químicas em solução, um parâmetro fundamental na definição de muitas propriedades de soluções eletrolíticas.

Após uma revisão do assunto foram propostos dois procedimentos: o método de diluição e o método de difusão, para a estimativa deste parâmetro em soluções eletrolíticas puras e misturas.

Os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância com aqueles previstos teoricamente.

RESUMO

Este trabalho constitui parte de um programa para o desenvolvimento da área de Eletroquímica, na Divisão de Química, CDTN-NUCLEBRÁS.

Os estudos realizados objetivaram a investigação dos coeficientes de atividade de espécies químicas em solução, um parâmetro fundamental na definição de muitas propriedades de soluções eletrolíticas.

Após uma revisão do assunto foram propostos dois procedimentos: o método de diluição e o método de difusão, para a estimativa deste parâmetro em soluções eletrolíticas puras e misturas.

Os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância com aqueles previstos teoricamente.

ABSTRACT

The presente work is a contribution to the efforts developed by the Chemistry Division of CDTN-NUCLEBRÁS, aiming to improve the activities in the area of Electrochemistry.

The main purpose of these studies is related to the determination of the activities coefficients of chemical species in solution, a fundamental parameter for the definition of several properties of ionic solutions.

Following a complete review of the matter, two procedures were proposed: the dilution method and the difusion method, for the estimation of the activity coefficient in pure salt solutions and mixtures.

The results experimentaly determined are in a good agreement with the theoretical values.

NOMENCLATURA

Identificação de algumas variáveis e constantes, que frequentemente aparecem ao longo do texto:

a_i = atividade iônica

γ_i = coeficiente de atividade iônica

c_i = concentração iônica

G = energia livre de Gibbs

S = entropia

V = volume

p = pressão

n_i = nº de moles de uma espécie química i

μ_i = potencial químico de uma espécie i

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

x_i = fração molar da espécie química i

γ_{\pm} = coeficiente de atividade médio

c_{\pm} = concentração média

a_{\pm} = atividade média

μ_{\pm} = potencial químico médio de uma espécie i

I = força iônica de uma solução eletrolítica

- n = nº total de moles de uma mistura contendo diferentes espécies químicas
- H = entalpia
- K = constante de Boltzmann
- E = potencial ou FEM (força eletromotriz) de uma célula galvânica
- E_j = potencial de junção líquida ou de difusão
- F = constante de Faraday
- m = concentração molal
- e_0 = carga do elétron

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por objetivo, retornar a discussão do parâmetro associado ao comportamento de um íon ou molécula em solução, conhecido como coeficiente de atividade química. É uma contribuição ao estudo da teoria das soluções eletrolíticas, em vista da influência deste parâmetro na definição de importantes propriedades como o pH, a força eletromotriz de uma célula galvânica, coeficientes de partição, constantes de equilíbrio e outras, de grande interesse nas diversas áreas da Química, Biologia e Mineralogia (Apêndice I).

É importante evidenciar que quase a totalidade dos trabalhos publicados dissertam sobre o coeficiente de atividade de um determinado eletrólito e não sobre a sua atividade. Isto se deve não somente a interdependência entre as duas grandezas, mas também, a procura de uma conceituação mais adequada para o coeficiente de atividade, que durante certo tempo foi considerado como um mero fator matemático de correlação.

Brønsted |1|, foi um dos primeiros a provar experimentalmente o verdadeiro significado físico deste parâmetro através da enunciação do "Princípio da Interação Específica entre os Íons", contrariando as convencções de MacInnes |2| e Harned |3|, quanto a sua igualdade para um determinado íon em diferentes soluções.

Pode-se concluir não somente a partir de dados experimentais, mas também de modelos teóricos que o seu significado é bem mais amplo do que um simples dispositivo matemático, pois resulta da interação entre íons e moléculas.

Um aspecto importante e que sugere o estudo deste parâmetro em particular, advém do simples fato de que não se pode de-

terminar experimentalmente, ou ainda não se conseguiu com exatidão, o coeficiente de atividade de uma espécie iônica.

A separação de certos efeitos nas contribuições individuais das espécies iônicas envolvidas é, a princípio, um problema experimental insolúvel.

Um exemplo fundamental desta dificuldade é a obtenção da mudança de entalpia, resultante da interação entre um íon e um solvente, quando no processo de solubilização:

$$\Delta H_i = - \frac{N_A z_i^2 e_o^2}{2r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{T}{\epsilon_s^2} \cdot \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right]$$

Esta equação teórica derivada por Born, corresponde a troca de calor ΔH_i , envolvida na solubilização de um mol de íons N_A , de mesma carga z_i e raio r_i em um solvente (meio contínuo) de constante dielétrica ϵ_s .

Determinar ΔH_i experimentalmente está fora da realidade prática, tendo em vista a impossibilidade de se solubilizar um íon sem o contra íon associado. Além do mais, se tal experiência fosse possível, o trabalho realizado no processo de solubilização seria acrescido de um trabalho elétrico adicional, correspondente a introdução de uma espécie carregada em uma solução carregada e de mesmo sinal. A introdução deste termo adicional complicaria muito a comparação entre o ΔH_i experimental e o teórico.

Analogamente, determinar o coeficiente de atividade iônico, γ_i , resultaria na mudança de energia, livre,

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i$$

associada a variação na concentração, c_i , de uma espécie iônica apenas.

Esta operação envolveria também um trabalho elétrico extra conforme o modelo de Born, e conseqüentemente dificultaria a determinação de γ_i .

A indefinição empírica de γ_i , reflete diretamente nas propriedades que dependem de seu conhecimento e que portanto só podem ser avaliadas de forma aproximada.

Um exemplo comum ocorre na determinação do pH de uma solução, pois quando se define uma escala operacional de pH é necessário definir primeiro uma escala de coeficientes de atividade individuais para o íon hidrogênio. Como isto não é possível, estabelece-se então escalas convencionais para estes coeficientes, baseadas em convenções conhecidas como "não-termodinâmicas". Tal procedimento, ainda assim, só é válido em condições ideais, ou seja, em soluções aquosas muito diluídas e como na prática nem sempre se trabalha com soluções de forças iônicas pequenas, o pH medido reflete apenas uma estimativa do valor real.

Mesmo a força eletromotriz de uma célula galvânica, que pode ser diretamente relacionada a atividade de um íon, não é capaz de determinar o seu coeficiente de atividade individual em vista da dificuldade encontrada na definição exata do potencial de difusão desenvolvido na junção líquida. Nas palavras de H.S. Harned⁴:

"Nós nos confrontamos com uma interessante perplexidade, pois não é possível determinar o potencial de junção líquida sem o conhecimento das atividades individuais dos íons e não é possível determinar as atividades individuais sem o exato conhecimento do potencial de junção líquida."

Tendo em vista estas dificuldades, muitos pesquisadores, ainda hoje, realizam trabalhos visando a determinação de coeficientes de atividade, com maior precisão e exatidão, para diferentes sistemas eletrolíticos e obviamente com melhores recursos técnicos.

O objetivo principal do presente trabalho, consiste em uma breve revisão dos conceitos e métodos envolvidos na determinação de coeficientes de atividade e propor dois procedimentos experimentais envolvendo medidas potenciométricas com eletrodos seletivos, para a determinação deste parâmetro em soluções contendo um ou mais eletrólitos.

2. O COEFICIENTE DE ATIVIDADE QUÍMICA – DEFINIÇÃO

Antes de se iniciar um tratamento específico para o coeficiente de atividade, é importante mostrar a sua derivação a partir de propriedades termodinâmicas de uma solução.

Da 1.^a e 2.^a leis, a mudança de energia livre de Gibbs em uma fase, para uma transformação reversível, pode ser generalizada na forma:

$$dG = - SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial e} \right) de \quad (2.1)$$

p, T, n_1, \dots, n_k

onde o terceiro e quarto termos do lado direito da equação 2.1 são, respectivamente, as contribuições devidas a mudança na composição e ao trabalho elétrico realizado.

Se considerarmos um determinado sistema, constituído por uma solução em equilíbrio com uma fase vapor, onde ambas as fases se comportam idealmente, a variação da energia livre molar na fase vapor para temperatura e composição constantes e ausência de trabalho elétrico é, a partir de 2.1:

$$d\bar{G} = \bar{V}dp = d\mu_{\text{vapor}} \quad (2.2)$$

Substituindo-se \bar{V} por RT/p , equação de estado para gases ideais, em 2.2 e integrando-se entre limites definidos, obtém-se para qualquer um dos componentes,

$$\mu_{i,\text{vapor}} = \mu_{i,\text{vapor}}^{\circ} + RT \ln p_i \quad (2.3)$$

onde $\mu_{i,vapor}^{\circ}$ é o potencial químico para o componente i em um estado padrão hipotético.

Quando o sistema está em equilíbrio, tanto o soluto quanto o solvente na solução encontram-se em equilíbrio com os respectivos vapores. Logo, deve ser satisfeita a condição de igualdade para os seus potenciais químicos,

$$\mu_{i,vapor} = \mu_{i, solução}$$

Conseqüentemente, os potenciais químicos do solvente e soluto na fase líquida, solução, são:

$$\mu_{i,solução} = \mu_{i,vapor}^{\circ} + RT \ln p \quad (2.4)$$

Tendo em vista que tanto a solução, quanto a fase vapor se comportam idealmente, a equação 2.4 pode ser expressa em função das frações molares do solvente e soluto na solução, a partir das leis de Raoult e Henry.

Como o desenvolvimento do presente trabalho é baseado em um único solvente, água, e diferentes eletrólitos, aplicando-se a lei de Henry para o soluto, obtém-se:

$$\mu_{i,solução} = \mu_{i,vapor}^{\circ} + RT \ln K_H + RT \ln x_i \quad (2.5)$$

onde K_H é a constante de Henry e x_i a fração molar do soluto i .

Por conveniência define-se a energia livre molar padrão ou potencial químico padrão do soluto como:

$$\mu_{i,solução}^{\circ} = \mu_{i,vapor}^{\circ} + RT \ln K_H \quad (2.6)$$

e para simplificar, omitindo-se os subscritos, a equação 2.5 assume a forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (2.7)$$

O termo μ_i^0 , já definido, refere-se a um estado hipotético no qual $x = 1$, onde a lei de Henry é obedecida para um intervalo de concentração de $x = 0$ a $x = 1$.

É interessante observar que a derivação de 2.7 só foi possível, considerando-se um comportamento ideal para os componentes na solução. Isto significa que a solução deve ser muito diluída, ocorrendo uma completa uniformidade das forças coesivas, ou seja, uma igualdade entre as forças intermoleculares que atuam sobre o soluto e o solvente.

Tal consideração evidentemente, só é válida para solução de não eletrólitos, onde estão presentes apenas interações fracas do tipo dipolo-dipolo.

No caso de soluções eletrolíticas, entretanto, atuam interações íon-íon, do tipo Coulomb. Qualquer medida do potencial químico de uma espécie ou de qualquer propriedade que depende do potencial químico, revelaria um erro ao se utilizar a equação 2.7. Em outras palavras, a experiência mostra que, mesmo para soluções diluídas:

$$\mu_i - \mu_i^0 \neq RT \ln x_i \quad (2.8)$$

Para efeito de discriminação, as soluções que obedecem a equação 2.7 foram então caracterizadas como soluções ideais e soluções que não obedecem a equação 2.7 como não ideais.

Por questão de comodidade, para se utilizar uma equação da forma de 2.7 no tratamento de soluções eletrolíticas, G.N. Lewis [5] introduziu um fator de correção empírico, γ_i , que funcionaria como uma espécie de "modificador da concentração", x_i . Assim, a mudança de potencial químico $\mu_i - \mu_i^0$ seria determinada para uma concentração efetiva, $\gamma_i x_i$, definida como atividade,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \gamma_i x_i = RT \ln a_i \quad (2.9)$$

O fator de correção γ_i foi denominado coeficiente de atividade, o qual pode variar de um valor muito pequeno até 1, onde neste último caso a atividade do eletrólito é igual a sua concentração, e a solução apresenta um comportamento ideal.

Como mencionado anteriormente, este fator tem um significado físico ao invés de ser um simples dispositivo matemático. Tal fato pode ser provado agora ao se subtrair a equação 2.7 de 2.9:

$$\mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT \ln \gamma_i \quad (2.10)$$

Através de 2.10 pode-se concluir que o coeficiente de atividade é uma medida da mudança de potencial químico originada das interações íon-íon, que não são consideradas em soluções que se comportam idealmente.

Tais interações atuam como uma espécie de perturbação no comportamento destas soluções e o coeficiente de atividade representa um reflexo desta perturbação.

2.1. O coeficiente de atividade médio

A equação 2.10 pode ser escrita, também, na forma geral:

$$\mu_i = \mu_i^O + RT \ln \gamma_i c_i \quad (2.1.1)$$

onde c_i é a concentração em molalidade ou molaridade do soluto.

Apesar de não ser possível provarmos, experimentalmente, a equação 2.1.1 para um íon isoladamente, isto não impede a sua formulação teórica. Assim para cátions e anions:

$$\mu_+ = \mu_+^O + RT \ln c_+ + RT \ln \gamma_+ \quad (2.1.2)$$

$$\mu_- = \mu_-^O + RT \ln c_- + RT \ln \gamma_- \quad (2.1.3)$$

Entretanto, como só é possível determinar o coeficiente de atividade de um eletrólito, isto é, de pelo menos duas espécies iônicas juntas, é necessário estabelecer um elo conceitual entre o coeficiente de atividade do eletrólito e o coeficiente de atividade de uma de suas espécies iônicas.

Expressões alternativas, convenientes, para a atividade de um eletrólito são obtidas considerando-se a representação formal de sua dissociação em solução.

Para o caso de um eletrólito qualquer, $A_{v_+} B_{v_-}$, dissociando-se em v_+ cátions e v_- anions, tem-se a partir das equações 2.1.2 e 2.1.3,

$$v_+ \mu_+ = v_+ \mu_+^O + v_+ RT \ln c_+ + v_+ RT \ln \gamma_+ \quad (2.1.4)$$

$$v_- \mu_- = v_- \mu_-^0 + v_- RT \ln c_- + v_- RT \ln \gamma_- \quad (2.1.5)$$

Somando-se as duas expressões (2.1.4) e (2.1.5) e dividindo-se por $v = v_+ + v_-$, obtemos o potencial químico médio dos cátions e ânions presentes,

$$\begin{aligned} \mu_{\pm} &= \frac{v_+ \mu_+ + v_- \mu_-}{v} = \frac{v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0}{v} + RT \ln (c_+^v c_-^v)^{1/v} \\ &\quad + RT \ln (\gamma_+^v \gamma_-^v)^{1/v} \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

ou

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm} c_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln a_{\pm} \quad (2.1.7)$$

Duas funções importantes são definidas comparando-se as equações 2.1.6 e 2.1.7. A atividade média de um íon,

$$a_{\pm} = (a_+^v a_-^v)^{1/v} \quad (2.1.8)$$

e o seu coeficiente de atividade médio,

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^v \gamma_-^v)^{1/v} \quad (2.1.9)$$

A comparação entre o valor de γ_{\pm} , determinado empiricamente, e os de γ_+ e γ_- , através da equação 2.1.9, constitui um meio de estimar os coeficientes de atividade individuais. Dificuldades são encontradas, no entanto, quando se deseja conhecer o coeficiente de atividade individual do ânion ou do cátion isoladamente.

damente através da relação 2.1.9. Podemos considerar, $\gamma_+ = \gamma_-$, para um eletrólito em solução? Esta questão e algumas outras, contribuíram para que fossem estabelecidas convenções, com o objetivo de simplificar a determinação destes coeficientes individuais.

3. AS CONVENÇÕES DE MAC INNES, HARNED E GUGGENHEIM

É necessário antes de mais nada, esclarecer que as funções γ_+ , γ_- e γ_{\pm} só apresentam significado físico quando um soluto encontra-se parcialmente ou totalmente dissolvido em solução.

Como já foi visto, podemos estimar γ_+ ou γ_- , mas não determiná-los com exatidão. A definição do coeficiente de atividade médio γ_{\pm} é um dos caminhos existentes para este fim.

A questão que surge agora é: em que situação podemos considerar $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$?

Kortüm |6| argumenta a condição de igualdade entre os coeficientes de atividade iônicos e médios, para eletrólitos univalentes em soluções com forças iônicas inferiores a 0,01M.

Para solucionar este problema, foram estabelecidas convenções que a princípio, suspeita-se que funcionem para muitas soluções eletrolíticas.

As mais conhecidas são as de MacInnes, Harned e Guggenheim

3.1. A convenção de MacInnes

Nesta convenção |2|, defende-se a idéia de igualdade dos coeficientes de atividade dos íons potássio e cloreto, em soluções aquosas e puras de KCl, para qualquer concentração do sal. Além disso, considera-se também, que estes coeficientes sejam iguais em outras misturas onde a força iônica é a mesma, assim como as concentrações dos íons potássio e cloreto.

Portanto, o coeficiente de atividade do íon cloreto tem o mesmo valor nas soluções: HCl 0,1M; HCl 0,01M + KCl 0,09M;

NaCl 0,1 M e igual em cada caso ao coeficiente de atividade médio do KCl em sua solução 0,1M.

3.2. A convenção de Harned

A convenção de Harned |3| é uma generalização da convenção de MacInnes. Considera-se que em soluções de mesma força iônica, constituídas de diferentes eletrólitos possuindo um íon em comum, tal íon apresentará o mesmo coeficiente de atividade independente do íon ou íons a ele associados.

É fácil notar que, de acordo com estas duas convenções, pode-se extrapolar a igualdade entre os coeficientes de atividade individuais e médio para um mesmo eletrólito em sua solução pura.

Tal aproximação é muito utilizada no caso de eletrólitos binários uni-univalentes.

3.3. A convenção de Guggenheim

Uma terceira convenção, a de Guggenheim |7|, expressa o coeficiente de atividade iônico em uma mistura de diversos eletrólitos uni-univalentes em termos de combinações termodinâmicas bem definidas γ_i/γ_j e $\gamma_i\gamma_j$. No entanto, é uma convenção de pouca utilidade prática, tendo em vista a dificuldade encontrada na determinação de coeficientes de atividade médio em misturas de eletrólitos.

3.4. Comentários

É importante observar que tais convenções ou postulados,

não foram enunciados ao acaso, mas indiretamente fundamentados em evidências experimentais.

Os postulados de MacInnes baseiam-se no comportamento cinético do íon cloreto em estudos de condutividade de soluções de ácido clorídrico e cloreto de metais alcalinos e, a princípio, confirmados por medidas experimentais de forças eletromotrizes de células galvânicas em concentrações de 0,1 a 3,1M [3].

Em vista da indiferença de um íon com relação a natureza do meio que o cerca, como sugerido por estes postulados, a convenção de MacInnes é conhecida como o "Princípio das atividades independentes dos íons".

É difícil, no entanto, aceitar a idéia de que um mesmo íon apresente a mesma atividade química em ambientes diferentes.

Se analisarmos o problema, não do ponto de vista de concentração total dos íons em solução, mas em termos de força iônica, I , da solução, onde:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3.1)$$

Apesar do princípio aplicado a um íon comum em diferentes soluções de forças iônicas iguais, sugerir que a atividade química deste íon seja a mesma independente dos íons a ele associados, podemos verificar que a sua contribuição individual na força iônica total em cada solução,

$$\frac{I_j}{I} = \frac{\frac{1}{2} c_j z_j^2}{\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2} = \frac{c_j z_j^2}{\sum_i c_i z_i^2} \quad (3.2)$$

pode ser diferente, não devido a concentrações dos íons presentes, c_i , mas às suas cargas individuais, z_i , não necessariamente unitárias.

Este raciocínio simples é o primeiro indício da influência do tamanho do íon e de suas propriedades elétricas, no seu comportamento em solução, refletida de sua carga z_i .

Na realidade, MacInnes não se baseou em medidas diretas dos coeficientes de atividade do íon potássio e cloreto para concluir que $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$. Ele apenas sugeriu esta igualdade na suposição de que a mobilidade do íon cloreto é sempre a mesma nas soluções dos respectivos cloretos univalentes em concentrações de até 0,1M.

Como o íon potássio e o íon cloreto apresentam aproximadamente as mesmas massas e mobilidades, suas atividades poderiam ser consideradas iguais.

Harned [3] em suas medidas experimentais, desprezou os potenciais de junção líquida desenvolvidos nas células galvânicas, mesmo quando as equações de Planck [8] e Handerson [9] sugerem valores da ordem de 5,0mV.

Obviamente que certas simplificações em trabalhos experimentais e suposições tiradas de trabalhos experimentais, são plausíveis desde que não sejam colocadas em dúvida por outras evidências experimentais.

Contrariando as convenções de MacInnes e Harned, Brønsted enunciou em 1921 o seu "Princípio da interação específica entre íons", exatamente o oposto do princípio das atividades independentes dos íons.

4. A TEORIA DE BRÖNSTED E O PRINCÍPIO DA INTERAÇÃO ESPECÍFICA

Em busca de uma interpretação mais detalhada para o significado físico do coeficiente de atividade de um íon, Brönsted [1], baseado em estudos sobre solubilidade de sais pouco solúveis em soluções salinas, contradiz as convenções de MacInnes e Harned referentes às igualdades dos coeficientes de atividade individuais em soluções de mesma concentração total.

Para ele a solubilidade de um sal em um determinado solvente, é um parâmetro indicativo das interações elétricas a que os íons estão sujeitos.

Como um mesmo íon pode apresentar diferentes solubilidades em diferentes soluções de mesma concentração total, sua atividade, ou melhor, seu coeficiente de atividade, que é um reflexo direto dos efeitos causados pelas interações entre íons, depende marcadamente da sua natureza individual e da natureza das soluções que atuam como solventes.

4.1. A prova termodinâmica de Brönsted

Apesar das evidências experimentais mostradas por Brönsted, um simples tratamento termodinâmico para uma mistura de eletrólitos, é suficiente para contrariar o princípio das atividades independentes dos íons.

Consideremos, por exemplo, uma mistura de $n_1, n_2, n_3 \dots$ moléculas, com atividades $a_1, a_2, a_3 \dots$ e coeficientes de atividade $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \dots$. A partir da equação de Gibbs-Duhem,

$$\sum_i n_i d \ln \frac{n_i}{n} + \sum_i n_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (4.1)$$

É fácil provar que o 1º termo do lado esquerdo da equação 4.1 é nulo, quando o nº total de moléculas permanece constante em uma mudança de estado, variando-se apenas os números de moléculas individuais. Portanto,

$$\sum_i n_i d\ln\gamma_i = 0 \quad (4.2)$$

Retirando do somatório a parte relativa ao solvente, a equação 4.2 assume a forma

$$\left(\sum_j n_j d\ln\gamma_j \right) + n_s d\ln\gamma_s = 0 \quad (4.3)$$

onde os índices j referem-se aos solutos e s , ao solvente.

A equação 4.3 mostra que, se uma solução eletrolítica diluída é pouco a pouco modificada em uma outra solução, $n'_z \approx n_j + dn_j$, com a mesma concentração total e se de acordo com o princípio das atividades independentes, os coeficientes de atividade permanecem os mesmos, $d\ln\gamma_j = 0$, então o coeficiente de atividade do solvente se mantém constante, $d\ln\gamma_s = 0$, e conseqüentemente a sua atividade.

Assim soluções diluídas de mesma concentração total apresentam o mesmo ponto de congelamento, o que resultaria através de 4.3 considerar a igualdade entre os coeficientes de atividade para todos os íons presentes em solução, independentemente da natureza destes íons.

Na realidade quando consideramos misturas de eletrólíticas ideais, soluções muito diluídas, é válida a aproximação:

$$\text{atividade soluto} \approx \text{concentração do soluto}$$

e para o ponto de congelamento de uma solução binária;

$$T = T_0 + x \frac{RT_0^2}{H} \quad (4.4)$$

onde x é a fração molar do soluto, T_0 o ponto de congelamento do solvente puro e H a entalpia molar de fusão do solvente.

O princípio das atividades independentes entre os íons é nada mais do que um tratamento extremo, para misturas eletrolíticas em diluição infinita, onde os coeficientes de atividades das espécies presentes são muito próximos, e porque não dizer, iguais a 1 (um).

Para Brønsted o coeficiente de atividade de um íon é constituído de diversos fatores, dependendo parcialmente de propriedades pertinentes ao meio e das interações entre o íon e as demais espécies presentes em solução. Através das solubilidades de sais pouco solúveis em soluções salinas, consideradas como solventes, Tabelas 1 e 2, concluiu que os diferentes valores de solubilidades nos diferentes solventes, seja devido a efeito de interação entre íons e a um poder de dissolução ou salting-out, característico de cada solvente.

TABELA 1 - Solubilidade do tetranitrodiammincobalto (III) de oxalatotetraammincobalto(III) com solventes salinos 0,1N, a 0°C.

SOLVENTE	SOLUBILIDADE
formato de sódio	0,00128
formato de potássio	0,00132
cloreto de potássio	0,00137
nittrato de potássio	0,00141

TABELA 2 - Solubilidade de tetranitrodiammincobalto(III) de oxalatotetraammincobalto(III) (Co) e tetratiocianatodiammincromo(III) de césio (Cs) em água e solução 0,1N de nittrato de potássio.

SOLVENTE	s_{Co}	s_{Cs}
H ₂ O	0,00266	0,00263
KNO ₃	0,00372	0,00323

Assim, em uma solução de dois eletrólitos, o coeficiente de atividade de um íon pode ser representado como um produto de 4 coeficientes separados, sendo dois de interação e dois de salting-out.

Para um sal de potássio em solução de cloreto de sódio, o coeficiente de atividade do íon potássio será então:

$$\gamma_{K(NaCl)} = \gamma_{K(Na)} \gamma_{K(Cl)} \gamma_{(Na)} \gamma_{(Cl)} \quad (4.5)$$

onde,

$\gamma_{K(Na)}$ = coeficiente de interação entre Na^+ e K^+

$\gamma_{K(Cl)}$ = coeficiente de interação entre K^+ e Cl^-

$\gamma_{(Na)}$ = coeficiente de salting-out devido aos íons Na^+

$\gamma_{(Cl)}$ = coeficiente de salting-out devido aos íons Cl^-

4.2. O princípio da interação específica dos íons (PIE)

A equação 4.5 pode ser simplificada com a introdução do princípio da interação específica dos íons, que diz o seguinte:

Em soluções diluídas de mesma concentração total, os íons serão uniformemente influenciados por íons de mesmo sinal.

Podemos escrever portanto,

$$\gamma_{K(K)} = \gamma_{K(Na)} = \gamma_{Cl(Cl)} = \gamma_{Cl(NO_3)} = K \quad (4.6)$$

onde K é uma constante que depende somente da concentração.

Quando são comparadas soluções de mesma concentração, K pode ser igualado a unidade, por motivo de simplificação.

A igualdade em 4.6, advém do fato de que íons de mesmo sinal tendem a se manter afastados, reduzindo-se assim a intensidade do desvio do comportamento ideal. Como uma situação limite os coeficientes podem ser considerados iguais. O ponto de vista de Brønsted, sugere que a parte correspondente a interação entre íons de mesmo sinal na equação 4.5, $\gamma_{K(Na)}$, reflita em soluções diluídas, um comportamento parcialmente ideal.

4.3. Conseqüências do princípio da interação específica.

Segundo Brønsted, "em nenhum outro campo, as individualidades das soluções eletrolíticas são mais pronunciadamente exibidas, do que no campo da solubilidade de sais pouco solúveis em soluções de outros sais como solventes". Portanto, os seus estudos se baseiam em solubilidade de sais pouco solúveis em soluções de eletrólitos fortes.

Considerando-se, por exemplo, os sistemas: $AgCl (NaNO_3)$ e $AgCl (KNO_3)$, duas soluções de mesma concentração, seja s_{AgCl} , P_{AgCl} e π_{AgCl} , a solubilidade, produto de solubilidade estequiométrico e produto de solubilidade termodinâmico do $AgCl$, respectivamente. Para o sistema $AgCl (KNO_3)$ temos:

$$\pi_{AgCl} = P_{AgCl} \gamma_{Ag(NO_3)} \gamma_{Cl(NO_3)} \quad (4.7)$$

Introduzindo o PIE,

$$\gamma_{Ag(KNO_3)} = \gamma_{Ag(NO_3)} \gamma_{(K)} \gamma_{(NO_3)} \quad (4.8)$$

e

$$\gamma_{\text{Cl}(\text{KNO}_3)} = \gamma_{\text{Cl}(\text{K})} \cdot \gamma_{(\text{K})} \cdot \gamma_{(\text{NO}_3)} \quad (4.9)$$

Substituindo as equações 4.8 e 4.9 em 4.7,

$$\pi_{\text{AgCl}} = s_{\text{AgCl}(\text{KNO}_3)}^2 \cdot \gamma_{\text{Ag}(\text{NO}_3)} \cdot \gamma_{\text{Cl}(\text{K})} \cdot \gamma_{(\text{K})}^2 \cdot \gamma_{(\text{NO}_3)}^2 \quad (4.10)$$

No caso do sistema $\text{AgCl}(\text{NaNO}_3)$,

$$\pi_{\text{AgCl}} = s_{\text{AgCl}(\text{NaNO}_3)}^2 \cdot \gamma_{\text{Ag}(\text{NO}_3)} \cdot \gamma_{\text{Cl}(\text{Na})} \cdot \gamma_{(\text{Na})}^2 \cdot \gamma_{(\text{NO}_3)}^2 \quad (4.11)$$

Combinando-se 4.10 e 4.11,

$$\frac{s_{\text{AgCl}(\text{KNO}_3)}}{s_{\text{AgCl}(\text{NaNO}_3)}} = \left| \frac{\gamma_{\text{Cl}(\text{Na})}}{\gamma_{\text{Cl}(\text{K})}} \right|^{\frac{1}{2}} \frac{\gamma_{(\text{Na})}}{\gamma_{(\text{K})}} \quad (4.12)$$

ou, a partir de 4.9 para os dois sistemas,

$$\frac{s_{\text{AgCl}(\text{KNO}_3)}}{s_{\text{AgCl}(\text{NaNO}_3)}} = \left| \frac{\gamma_{\text{Cl}(\text{NaNO}_3)}}{\gamma_{\text{Cl}(\text{KNO}_3)}} \right|^{\frac{1}{2}} \left| \frac{\gamma_{(\text{Na})}}{\gamma_{(\text{K})}} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

Introduzindo o símbolo R_i para a razão entre as solubilidades e r_i para coeficientes de atividade,

$$R_{\text{AgCl}(\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3)} = r_{\text{Cl}(\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3)}^{1/2} \cdot r_{(\text{Na}/\text{K})}^{1/2} \quad (4.14)$$

Visto que os coeficientes referentes aos íons prata e nitrato não figuram na equação 4.13, Brønsted deduziu que, quando utiliza-se duas soluções eletrolíticas igualmente concentrados como solventes, com um anion em comum, a razão de solubilidade apresentada por um sal pouco solúvel hetero-iônico, depende somente do anion do sal saturante e dos cátions dos dois solventes. De acordo com esta teoria,

$$\frac{S_{\text{AgCl}}(\text{KNO}_3)}{S_{\text{AgCl}}(\text{NaNO}_3)} = \frac{S_{\text{AgCl}}(\text{KClO}_3)}{S_{\text{AgCl}}(\text{NaClO}_3)} = \frac{S_{\text{TlCl}}(\text{KNO}_3)}{S_{\text{TlCl}}(\text{NaNO}_3)} \quad (4.15)$$

Quando os solventes possuem um cátion em comum,

$$\frac{S_{\text{AgCl}}(\text{KNO}_3)}{S_{\text{AgCl}}(\text{KClO}_3)} = \frac{S_{\text{AgCl}}(\text{NaNO}_3)}{S_{\text{AgCl}}(\text{NaClO}_3)} = \frac{S_{\text{AgClO}_3}(\text{KNO}_3)}{S_{\text{AgClO}_3}(\text{KClO}_3)} \quad (4.16)$$

Estas duas regras funcionam também para sais saturantes de valência maior do que 1 e seguindo a mesma linha de raciocínio para $|\text{Co}(\text{NH}_3)_6|_2 (\text{CrO}_4)_3$ temos:

$$R_{L_2}(\text{CrO}_4)_3 (\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3) = r_{\text{CrO}_4}^{3/5}(\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3) \cdot r_{(\text{Na/K})}^{2/5} \quad (4.17)$$

e

$$R_{L_2}(\text{CrO}_4)_3 (\text{KNO}_3/\text{KCl}) = r_L^{2/5}(\text{KCl}/\text{KNO}_3) \cdot r_{(\text{Cl}/\text{NO}_3)}^{3/5} \quad (4.18)$$

onde, $L = |\text{Co}(\text{NH}_3)_6|^{+3}$.

No caso de soluções onde os solventes são homo-iônicos, as equações para as razões de solubilidade apresentam a mesma forma daquelas para solventes hetero-iônicos. Para os sistemas $\text{AgCl}(\text{KCl})$ e $\text{AgCl}(\text{NaCl})$ por exemplo,

$$R_{\text{AgCl}(\text{KCl}/\text{NaCl})} = r_{\text{Cl}(\text{NaCl}/\text{KCl})}^{1/2} \cdot r_{(\text{Na}/\text{K})}^{1/2} \quad (4.19)$$

A equação 4.19 é semelhante em forma à equação 4.14. A única diferença é que o R em 4.19 representa a razão entre os produtos de solubilidade estequiométricos, enquanto em 4.14, entre as solubilidades.

4.4. Evidências experimentais

Para provar de uma forma precisa, o seu princípio, Brønsted levou a termo uma série de testes com soluções de KNO_3 e NaNO_3 0,1N, saturadas com sais contendo um anion em comum, o $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4^-$.

Para 3 grupos de cátions foram observadas as razões de solubilidade, mostradas na Tabela 3.

Para estes 3 grupos temos,

$$R_{\text{I}} = r_{\text{N}(\text{Na}/\text{K})}^{1/2} \cdot r_{(\text{Na}/\text{K})} \quad (4.20)$$

$$R_{\text{II}} = r_{\text{N}(\text{Na}/\text{K})}^{1/3} \cdot r_{(\text{Na}/\text{K})} \quad (4.21)$$

$$R_{\text{III}} = r_{\text{N}(\text{Na}/\text{K})}^{3/4} \cdot r_{(\text{Na}/\text{K})} \quad (4.22)$$

TABELA 3 - Razão de solubilidade do tetranitrodiamincobalto(III)
a 20°C.

C Á T I O N	$s_{\text{KNO}_3} / s_{\text{NaNO}_3}$
Oxalatotetramincobalto (III)	1,0339
Prata	1,0343
Tetrametilamônio	1,0340
Carbonatotetramincobalto(III)	<u>1,0324</u>
	R = 1,0339
Cloropentamincobalto (III)	1,0411
Nitropentamincobalto (III)	<u>1,0414</u>
	R = 1,0413
Tris(etilendiamina)cobalto(III)	1,0450
Aquopentamincobalto (III)	<u>1,0465</u>
	R = 1,0458

É fácil mostrar que,

$$r_{\text{N(Na/K)}} = \left(\frac{R_{\text{II}}}{R_{\text{I}}} \right)^6 = \left(\frac{R_{\text{III}}}{R_{\text{I}}} \right)^4 = \left(\frac{R_{\text{III}}}{R_{\text{II}}} \right)^{12} \quad (4.23)$$

e

$$r_{\text{(Na/K)}} = \frac{R_{\text{I}}^4}{R_{\text{II}}^3} = \frac{R_{\text{I}}^3}{R_{\text{III}}^2} = \frac{R_{\text{II}}^9}{R_{\text{III}}^8} \quad (4.24)$$

Se o princípio é correto, ao calcularmos os valores de $r_{\text{N(Na/K)}}$ e $r_{\text{(Na/K)}}$ a partir das equações 4.23, 4.24 e dos dados da Tabela 4 e os substituirmos nas equações 4.20, 4.21 e 4.22, os resultados obtidos para R_{I} , R_{II} e R_{III} devem coincidir com os experimentais.

Tal concordância é verificada como mostrado na Tabela 4.

TABELA 4 - Resultados calculados e encontrados para R.

	$R_{\text{experimental}}$	$R_{\text{calculado}}$
R_{I}	1,0339	1,0339
R_{II}	1,0413	1,0419
R_{III}	1,0458	1,0460

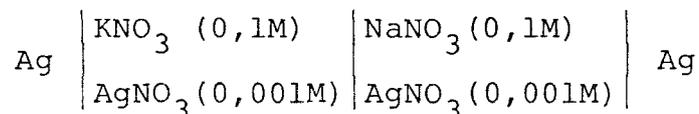
4.5. Aplicação do princípio da interação específica

Utilizando-se o PIE, é possível estabelecer importantes relações termodinâmicas entre solubilidade e ponto de congelamento, coeficientes de atividade e coeficientes osmóticos, com soluções de mesma concentração iônica.

No entanto, é na determinação do potencial de junção líquida desenvolvido em uma célula galvânica, que este princípio apresenta uma aplicação de importância significativa.

Como será visto mais adiante, o potencial de junção líquida ou de difusão, é um parâmetro cuja medida experimental é muito complicada. Muitas vezes só se encontra solução através de artifícios matemáticos.

Para exemplificar a aplicação da PIE, consideremos a junção líquida $\text{KNO}_3 (0,1\text{M}) \mid \text{NaNO}_3 (0,1\text{M})$, e a célula



Para o potencial da célula;

$$E = RT \ln \frac{\gamma_{\text{Ag}}(\text{NaNO}_3)}{\gamma_{\text{Ag}}(\text{KNO}_3)} + E_j \quad (4.25)$$

ou de acordo com o PIE;

$$E = RT \ln r_{(\text{Na/K})} + E_j \quad (4.26)$$

Visto que $r_{(\text{Na/K})}$ pode ser obtido a partir de medidas de solubilidade, como exemplificado pela equação 4.24, o potencial de difusão E_j é determinado diretamente a partir da medida do potencial da célula.

4.6. Comentários

É importante observar que o princípio da interação específica, introduzido por Brønsted, admite a igualdade entre as razões de coeficientes de atividade para diferentes soluções de mesma concentração total, como mostrado nas equações 4.20, 4.21 e 4.22. Além disso admite também a igualdade entre os coeficientes de interação e salting-out como mostrado nas equações 4.10 e 4.11.

Esta última condição de igualdade, lembra um pouco o princípio das atividades independentes. No entanto, deve ser observado que o coeficiente de atividade iônica como um todo, não é necessariamente igual para as duas soluções. Na equação 4.14,

$$\gamma_{\text{Cl}}(\text{NaNO}_3) \neq \gamma_{\text{Cl}}(\text{KNO}_3) \text{ e } \gamma_{(\text{Na})} \neq \gamma_{(\text{K})}.$$

Apesar do trabalho de Brønsted ser bem remoto, é considerado como uma das mais importantes contribuições para o entendimento dos efeitos específicos de íons de diferentes espécies sobre os coeficientes de atividade de outros eletrólitos. Uma opinião expressa pelo próprio Harned [10], 30 anos depois da enunciação do princípio.

Da sua teoria, conclui-se que para uma solução eletrolítica não se pode imaginar uma estrutura uniforme e idêntica para diferentes espécies de íons presentes.

5. O MODELO ESTRUTURAL DE UMA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA E A TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL.

O assunto exposto no capítulo anterior, não poderia deixar de ser mencionado, tendo em vista que consiste em uma das primeiras provas experimentais concretas sobre a dependência do coeficiente de atividade de um íon, de suas interações com as demais espécies químicas presentes em solução.

Apesar da teoria de Debye-Hückel [11] ter sido desenvolvida 3 anos após a enunciação do princípio da interação específica, Brønsted já admitia a idéia de que seriam as interações coulombianas, as responsáveis pelo desvio do comportamento ideal apresentado por um íon em solução.

Até então, já tinham sido desenvolvidos os trabalhos de Gouy [12], 1910, e Milner [13], 1912, sobre as interações íon-íon, os quais mais tarde serviriam de base para a teoria de Debye-Hückel.

A preocupação em se conhecer melhor o comportamento de um íon em solução, levou diversos pesquisadores a encarar uma solução eletrolítica de uma forma estrutural, e elaborar um modelo capaz de explicar da melhor maneira possível os resultados obtidos em laboratório.

Na realidade, o coeficiente de atividade de um íon apresenta um significado físico quando estão presentes interações do tipo íon-íon e íon-solvente.

Estes dois aspectos juntamente com o movimento contínuo dos íons e moléculas do solvente, constituem a base para a elaboração de uma teoria.

É no entanto, difícil, analisar estes dois efeitos simultaneamente e portanto a interpretação de cada um será feita separadamente.

5.1. Interação Íon-Íon e a teoria de Debye-Hückel

O coeficiente de atividade de um íon é obtido diretamente a partir da mudança do seu potencial químico, quando passamos de uma solução ideal para uma solução real onde estão presentes interações do tipo íon-íon, ou seja;

$$\Delta\mu_{i-i} = RT \ln \gamma_i \quad (5.1.1)$$

Para se determinar $\Delta\mu_{i-i}$ é necessário imaginar um modelo hipotético de mudança de estado para a solução.

A aproximação é feita analisando-se um íon, íon de referência, separadamente em relação aos demais íons presentes. Admitimos, a princípio, que a sua carga é nula e calculamos o trabalho para carregá-lo, em solução, até um valor $z_i e_0$, onde z_i é a valência do íon e e_0 a carga do elétron.

Assim para 1 mol de íons;

$$\Delta\mu_{i-i} = W N_A = \frac{(z_i e_0)^2}{2\epsilon r_i} N_A \quad (5.1.2)$$

onde ϵ é a constante dielétrica da solução, N_A , o nº de Avogrado e W o trabalho necessário para carregar uma esfera de raio r_i , de zero a $z_i e_0$.

Combinando-se as equações 5.1.1 e 5.1.2;

$$RT \ln \gamma_i = \frac{N_A z_i e_0}{2} \psi \quad (5.1.3)$$

onde $\psi = z_i e_0 / \epsilon r_i$ é o potencial eletrostático na superfície do íon de referência.

Para obtermos o coeficiente de atividade do íon é necessário apenas, conhecermos a distribuição espacial média dos íons na solução e através da lei de superposição de potenciais, estimarmos ψ .

Entretanto, obter uma expressão para ψ seria por demais complicado, tendo em vista que o número de partículas envolvidas é muito grande. Debye e Hückel, propuseram então um modelo simplificado, onde se considera um íon central, com uma carga discreta e os demais íons distribuídos ao seu redor como uma nuvem iônica com uma densidade de carga contínua. A figura 1 ilustra o modelo proposto.

Neste modelo, admite-se um excesso de densidade de carga na nuvem iônica, cujo sinal é oposto ao do íon central. O cálculo da distribuição dos íons na solução, reduz-se então ao cálculo da densidade de carga ρ_r em função da distância r do íon central. Quando $r \rightarrow \infty$, $\rho_r \rightarrow 0$.

O excesso de densidade de carga pode ser obtido a partir da equação de Poisson, da eletrostática, e da forma linearizada da lei de distribuição de Boltzmann. Da igualdade entre duas equações para ρ_r , chega-se a equação linearizada de Poisson-Boltzmann;

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \delta^2 \psi_r \quad (5.1.4)$$

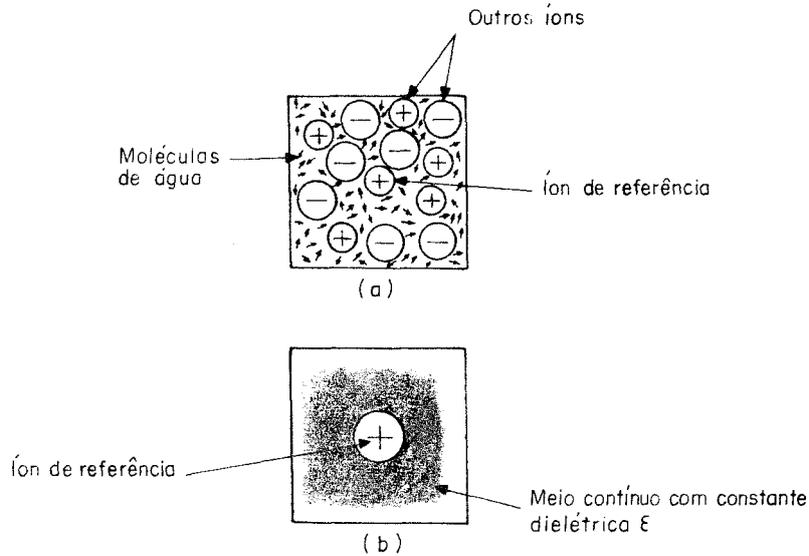


FIG.1 - (a) Estrutura real de uma solução eletrolítica.
 (b) Modelo proposto por Debye - Hückel.

onde, $\delta^2 = \frac{4\pi}{\epsilon KT} \sum_i n_i^0 z_i e^2$, sendo n_i^0 o número de íons i por unidade de volume.

Resolvendo a equação 5.1.4 para ψ_r , tem-se para a densidade de carga da nuvem, como função da distância r do íon central;

$$\rho_r = - \frac{z_i e_0}{4\pi} \delta^2 \frac{e^{-\delta r}}{r} \quad (5.1.5)$$

A partir da equação 5.1.5 e da equação para a carga de uma camada esférica da nuvem iônica, de espessura dr , a uma distância r do íon central, $dq = \rho_r 4\pi r^2 dr$, obtém-se que, para $r = \delta^{-1}$ a carga da nuvem é máxima.

O termo δ^{-1} é conhecido como o raio da nuvem iônica, a distância onde se concentra o maior número de cargas opostas a do íon central e como apresenta a dimensão de comprimento é conhecido também como o comprimento ou raio de Debye.

Pela lei de superposição de potenciais aplicada ao sistema íon-nuvem iônica, ou simplesmente admitindo-se que a uma distância $r = \delta^{-1}$ do íon central, não exista uma nuvem iônica mas um íon de carga exatamente igual e contrária a do íon central, obtém-se para o potencial na superfície do íon central;

$$\psi = - \frac{z_i e_0}{\epsilon \delta^{-1}} \quad (5.1.6)$$

Substituindo-se a equação 5.1.6 na equação 5.1.3;

$$RT \ln \gamma_i = - \frac{N_A (z_i e_0)^2}{2 \epsilon \delta^{-1}} \quad (5.1.7)$$

obtêm-se finalmente uma estimativa teórica do coeficiente de atividade de um íon, a partir do modelo estrutural de Debye-Hückel para uma solução iônica.

Tendo em vista ser impraticável a confirmação experimental da equação 5.1.7, utiliza-se o conceito de coeficiente de atividade médio, seção 1.1, e assim para um eletrólito qualquer;

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{2 \epsilon RT \delta} \quad (5.1.8)$$

e introduzindo o conceito de força iônica [5], $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, na

equação 5.1.8, obtêm-se finalmente:

$$\log \gamma_{\pm} = -A(z_{-}z_{+})I^{1/2} \quad (5.1.9)$$

onde A engloba todas as grandezas constantes da equação 5.1.8 e varia com a temperatura.

5.2. A dimensão de um íon e as limitações da equação de Debye-Hückel.

Analisando a equação 5.1.9, percebe-se a dependência linear entre $\log \gamma_{\pm}$ e $I^{1/2}$, e um coeficiente angular $-A(z_{+}z_{-})$ o qual é função apenas das valências dos íons.

O coeficiente de atividade obtido através da equação 5.1.9, não diferencia por exemplo soluções de KCl de NaCl ou CuSO_4 de NiSO_4 para concentrações iguais.

Acontece que o γ_{\pm} experimental não é necessariamente igual para eletrólitos que apresentam as mesmas valências. Além disso, a equação 5.1.9 só é válida para eletrólitos 1:1 em soluções diluídas, concentrações inferiores a 10^{-2}M , e por esse motivo conhecida como a lei limite de Debye-Hückel.

Para soluções concentradas, os desvios da teoria limite de Debye-Hückel tornam-se cada vez mais acentuados, e para concentrações superiores a 1M, γ_{\pm} pode aumentar ao invés de diminuir, devido a hidratação dos íons.

Estes desvios são devidos às simplificações feitas no modelo estrutural ao não se considerar a dimensão finita do íon, a formação de pares iônicos, a hidratação dos íons, a presença de

forças de dispersão e outros parâmetros que associados ao modelo original, auxiliam em muito na concordância entre os valores teóricos de γ_{\pm} e os experimentais.

O primeiro melhoramento da teoria é considerar a dimensão do íon, introduzindo-se o parâmetro "a", cujo valor é superior a raio cristalográfico do eletrólito e inferior a soma dos raios de seus íons solvatados.

Com esta consideração, a equação 5.1.9 assume a forma;

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A(z_+ z_-) I^{1/2}}{1 + \delta a} \quad (5.2.1)$$

O valor de a não é teórico, mas obtido experimentalmente. Apesar de diferenciar γ_{\pm} para diferentes eletrólitos com íons de mesma valência, para concentrações superiores a 0,1M, a equação 5.2.1 perde a sua validade. Na realidade, os resultados experimentais concordam satisfatoriamente com a teoria, para concentrações de até $10^{-2}M$ [14, 17].

É importante observar, entretanto, que é mais consistente estimar o coeficiente de atividade a partir de um modelo no qual procura-se entender o comportamento real das espécies químicas em solução, do que estabelecer convenções generalizadas. O mais simples parâmetro, a concentração, limita diferentes formulações para γ , em diferentes intervalos de força iônica da solução.

5.3. As interações íon-solvente.

Apesar da formulação matemática do coeficiente de atividade ser quase que totalmente baseada nas interações do tipo íon-

ion, é um fato constatado que ao se trabalhar com soluções concentradas, as interações íon-solvente, desempenham um papel fundamental e é através destas interações que emerge o modelo estrutural mais realístico para uma solução.

O solvente mais simples, em estudos envolvendo eletrólitos fortes, é a água e tendo em vista a sua estrutura molecular, um dipolo elétrico, as moléculas de água podem se agrupar através de ligações ou pontes de hidrogênio e formar uma cadeia de anéis hexagonais, figura 2.

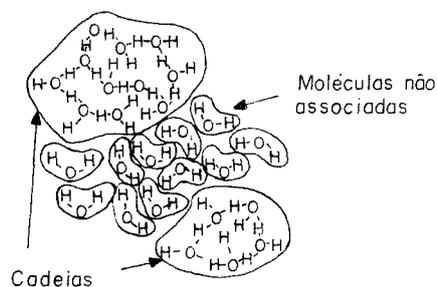


FIG. 2-Diagrama esquemático mostrando, em água líquida, cadeias de moléculas de água associadas e moléculas de água não associadas.

Isto é o que acontece com um cristal gelo. Cada átomo de oxigênio é rodeado por quatro outros átomos, compondo uma estrutura tetraédrica contínua, onde as regiões intersticiais são grande o bastante para acomodar uma molécula de água não associada.

Esta estrutura não é característica do gelo apenas. Análises de raios-X e outras técnicas, indicam que na água líquida existe um número considerável de ligações semelhantes àsquelas do

Admite-se neste modelo a formação de uma camada primária, onde as moléculas de água encontram-se totalmente orientadas sob a ação do campo elétrico do íon. Uma camada secundária onde as estruturas dos "icebergs" são parcialmente rompidas e as moléculas de água assumem orientações não totalmente dirigidas, sendo menos influenciadas pelo campo elétrico do íon quanto mais afastadas estiverem.

5.4. *Influência da interação íon-solvente no coeficiente de atividade*

O modelo estrutural foi idealizado a princípio, para explicar as discrepâncias decorrentes da comparação entre os valores do calor de solvatação de um íon, $\Delta H_{\text{íon-solvente}}$, calculados a partir da equação de Born e os obtidos experimentalmente pelo método de Halliwell e Nyburg [16].

A estruturação de uma solução iônica contribuiu, também, para explicar o motivo pelo qual a solubilidade de um não-eletrólito é reduzida na presença de um eletrólito forte.

Tal efeito conhecido como "salting-out", foi pela primeira vez associado a um coeficiente de atividade, o coeficiente de salting-out, por Brønsted como mostrado no capítulo 4.

Apesar das interações íon-íon serem as maiores responsáveis pela definição do coeficiente de atividade de um íon, quando uma solução é concentrada, as interações íon-solvente assumem um papel pronunciado. É observado experimentalmente, figura 5, que acima de certos limites de concentração, $\approx 1,0M$, o coeficiente de atividade de um íon ao invés de diminuir, ele aumenta.

gelo, ou seja, acredita-se que existam cadeias de moléculas de água associadas, figura 3, vulgarmente denominadas de "icebergs".

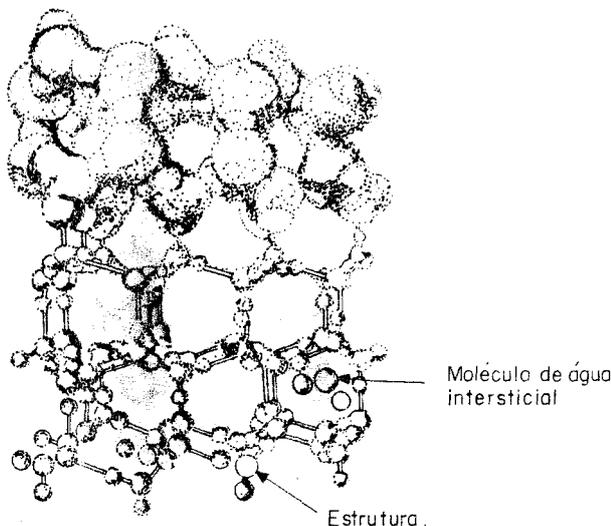


FIG.3-A Estrutura do gelo.

Como sugerido por Frank [15], estas cadeias não são indestrutíveis, mas podem ser rompidas e formadas com a mesma intensidade devido a agitação térmica.

Quando íons estão presentes, observa-se uma competição entre a associação da molécula de água com um íon e a formação da cadeia de moléculas. Uma competição entre interação íon-dipolo e dipolo-dipolo, respectivamente.

Como as interações íon-dipolo são mais fortes, ocorre a solvatação do íon e para cada íon solvatado podemos associar uma estrutura, ou distribuição média das moléculas ao seu redor, como mostrado na figura 4.

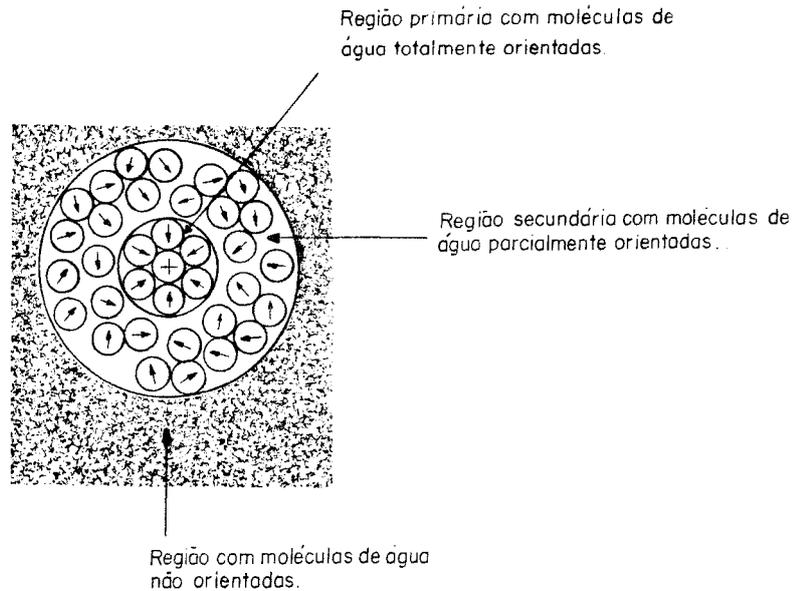


FIG. 4 - A vizinhança de um íon em solução aquosa.

Esta situação é consequência da solvatação dos íons, a qual acarreta uma redução no número de moléculas de água disponíveis para solvatar novos íons ao se concentrar a solução. A concentração iônica efetiva, ou atividade, aumenta devido ao decréscimo da concentração da água livre. Isto resulta num aumento do coeficiente de atividade, tendo em vista que é um fator multiplicativo da concentração estequiométrica.

Assim, para soluções concentradas [17];

$$RT \ln \gamma_{\pm} = - \frac{A\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} - 2,303 RT \frac{n_h}{n} \log a_{H_2O} +$$

$$+ 2,303 RT \log \frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} + n - n_h} \quad (5.4.1)$$

onde o primeiro termo do lado direito da igualdade na equação 5.4.1, refere-se a interação íon-íon, e os demais às interações íon-solvente, sendo; n_{H_2O} , o número de moles de água; n , o número de moles do eletrólito e n_h , o número de hidratação do íon.

Visto que $a_{H_2O} \leq 1$ e geralmente $n_h > n$, os dois últimos termos da equação 5.4.1 são positivos, o que contribui para um valor maior de γ_{\pm} , se somente o termo relativo a interação íon-íon fosse considerado.

Por outro lado quando a solução é diluída, $n_{H_2O} + n \geq n_h$ e $a_{H_2O} \rightarrow 1$, através da equação 5.4.1, observa-se que o termo de interação íon-íon predomina.

5.5. Comentários

Quando colocamos de lado as convenções de MacInnes e Harned, levantamos a hipótese de que partindo-se de considerações teóricas o problema de determinar coeficientes de atividade estaria resolvido. Entretanto, mesmo assim, discordâncias ainda persistem, de autor para autor, quanto a validade destas considerações. BocKris [17] admite que para concentrações maiores que 0,1M a equação 5.2.1 não é correta ao mesmo tempo que deve ser considerado o efeito de hidratação para concentrações maiores que 1M.

Bates [18] já admite o efeito de hidratação no cálculo de coeficientes de atividade de cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos para concentrações iguais ou acima de 0,1M.

Kielland [19] classifica os íons em diferentes grupos quanto a seus raios de hidratação, parâmetro "a", e calcula a partir da equação 5.1.7 os respectivos coeficientes de atividade iônicos para concentrações de até 0,2M.

Guggenheim e Shindler [20] propõe para o coeficiente de atividade iônico:

$$\log \gamma_i = \frac{0,5z_i^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

a partir de um parâmetro $a = 3\text{Å}$, e igual para todas as espécies iônicas em solução, para forças iônicas (I) de até 0,2M.

Na realidade, o ideal seria deduzirmos uma equação para γ_i ou γ_{\pm} com o maior número de variáveis possíveis, de forma a abranger uma ampla faixa de concentração, desde soluções muito diluídas até soluções muito concentradas, e para diferentes tipos de eletrólitos.

Como isto não é prático, procura-se analisar os resultados obtidos para γ , derivados por diferentes caminhos, modelos teóricos e experimentais, e da forma mais conscienciosa possível, com o objetivo de se chegar a uma razoável concordância entre os resultados.

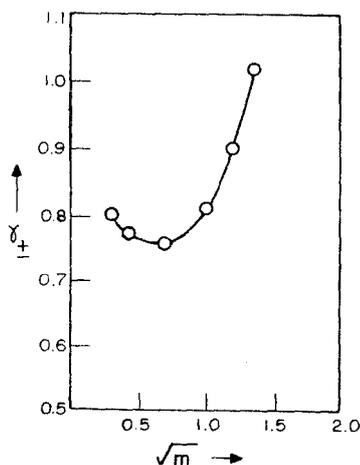


FIG. 5-O coeficiente de atividade médio observado, γ_{\pm} , versus \sqrt{m} , m = molalidade, para o cloreto de lítio.

6. A DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE QUÍMICA

Ao se fazer uma avaliação crítica de um determinado modelo teórico, é necessário, sempre que possível, recorrer à confirmação experimental.

Embora tenham sido idealizados alguns modelos teóricos para a determinação do coeficiente de atividade em função da natureza do íon e de sua concentração, paralelamente foram desenvolvidos procedimentos experimentais para a determinação deste parâmetro, a partir de medidas das propriedades das soluções eletrolíticas envolvidas.

Os principais métodos baseiam-se, ora na relação direta entre a atividade do soluto e a propriedade medida; força eletromotriz de uma célula galvânica e solubilidade, ora na relação indireta com as propriedades coligativas da solução; aumento do ponto de ebulição, redução do ponto de congelação ou da pressão de vapor do solvente, através da equação de Gibbs-Duhem.

No presente trabalho é discutido apenas o método potenciométrico, tendo em vista ser o mais utilizado atualmente e, principalmente, devido ao fato de não somente determinar o coeficiente de atividade médio de uma espécie química em solução, mas também, estimar o coeficiente de atividade individual de um íon em solução.

6.1. A relação entre a força eletromotriz de uma célula galvânica e o coeficiente de atividade.

A derivação de uma relação matemática para o coeficien-

te de atividade a partir da força eletromotriz de uma célula galvânica, é muito simples do ponto de vista termodinâmico.

A partir da reação total em uma célula qualquer,



considerando-se a mudança da energia livre de Gibbs e o trabalho elétrico $-nFE$ associados, obtém-se sem complicação, à pressão e temperatura constantes, a partir da equação 2.9:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}{a_U^u \cdot a_V^v \cdot \dots} \quad (6.1.2)$$

onde E é o potencial da célula (FEM), E° o seu potencial padrão e a_A , a_B , a_U , ..., as atividades químicas de reagentes e produtos.

A equação 6.1.2 é uma relação analítica, geral, para o potencial de uma célula reversível. Na realidade, quando se trabalha em laboratório, normalmente mede-se a diferença entre o potencial de redução de um eletrodo indicador e o potencial de um eletrodo de referência, geralmente, Ag/AgCl, calomelano, ou menos freqüentemente, eletrodo padrão de hidrogênio.

A equação resultante para a célula, quase sempre apresenta a forma:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referência}} + E_{\text{junção líquida}} \quad (6.1.3)$$

onde,

$$E_{\text{indicador}} = E_{\text{indicador}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i} (\text{formas oxidadas})}{\prod_j a_j^{v_j} (\text{formas reduzidas})} \quad (6.1.4)$$

$E_{\text{referência}} = E_r =$ potencial, constante e estável, do eletrodo de referência

$E_{\text{junção líquida}} = E_j =$ potencial de junção líquida, definido somente a partir do tipo de junção formada na célula

A forma da equação 6.1.3 considera o eletrodo de referência com um potencial inferior ao do eletrodo indicador, uma situação muito comum nos trabalhos de determinação de coeficientes de atividade.

É importante evidenciar que o conhecimento preciso de cada termo na equação 6.1.3 é fundamental, ou seja, é necessário interpretá-los e defini-los da melhor maneira possível, para se obter uma relação representativa entre o potencial da célula e o coeficiente de atividade.

Pode-se dizer que o mais bem definido dos três é o potencial de referência, em princípio devido à sua invariabilidade e estabilidade, características comuns a bons eletrodos de referência.

Entretanto, obter o coeficiente de atividade diretamente a partir da equação 6.1.3 é até certo ponto, complicado, tendo em vista a dificuldade em se conhecer com exatidão o potencial padrão E° e o potencial de junção, E_j .

O primeiro, E^0 , é geralmente obtido a partir de um procedimento de extrapolação, sugerido por Hitchcock [21] e o segundo, E_j , representa o termo complicador, para o qual não se conseguiu, até o presente momento, uma definição satisfatória para os diferentes tipos de junções líquidas encontradas na prática.

Como foi mencionado na introdução deste trabalho, Harned aponta a indefinição exata de E_j como um impecílio para a definição exata do coeficiente de atividade individual, e por que não, do coeficiente de atividade médio.

6.2. O potencial de junção líquida ou de difusão.

O potencial de junção ou de difusão, aparece na interface situada entre a solução da ponte salina do eletrodo de referência e a solução propriamente dita. Resulta da difusão de cátions e ânions de uma região concentrada da célula para uma região diluída, em consequência das diferenças entre as suas mobilidades.

Se nenhum efeito perturbador, externo, está presente, é possível atingir um estado estacionário, tendo em vista que a separação de cargas e consequentemente o potencial elétrico desenvolvido na junção, acelera os íons mais lentos e retarda os de sinal oposto.

A figura 6 ilustra uma célula onde se desenvolve um potencial de junção líquida, entre duas soluções de concentrações diferentes, separadas por uma membrana porosa.

Em geral, a membrana porosa faz parte da estrutura do eletrodo de referência, e a sua geometria, a natureza das duas soluções em contato e as respectivas forças iônicas, são fatores que

influenciam acentuadamente na magnitude do potencial de difusão.

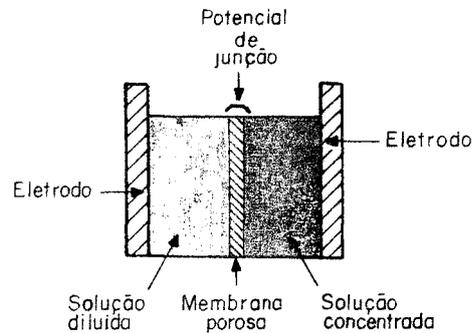


FIG. 6-O potencial de junção líquido desenvolvido através de uma membrana porosa, introduzida entre duas soluções de concentrações diferentes.

Muitas vezes estes fatores não são levados em consideração e o que é comum, em procedimentos experimentais, a negligência de E_j , a sua invariabilidade para junções de diferentes forças iônicas e a velocidade de agitação da solução amostra, levam certamente a erros grosseiros nas medidas potenciométricas [22].

O interesse de certos pesquisadores em definir melhor o potencial de difusão, advém da sua influência em uma das propriedades mais determinadas em laboratório, o pH de uma solução. Tal preocupação deve-se a existência de duas escalas convencionais para o pH, a NBS (National Bureau of Standards) e a BS (British Standard) as quais sugerem diferentes tratamentos para o potencial de difusão nas medidas potenciométricas, e a consideração da repetibilidade deste potencial na etapa de calibração com tampões e na etapa de determinação do pH de uma amostra que nem sempre é da mesma natureza dos tampões.

Ultimamente, Covington [23,24] e Culberson [25] conseguiram bons resultados nas medidas de pH, com elevada precisão, utilizando células com junção líquida de difusão livre, figura 7.

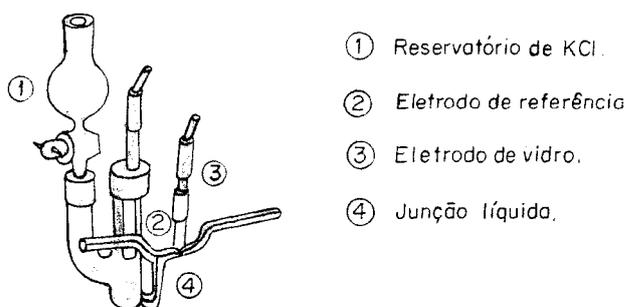


FIG 7 - Uma célula com junção líquida de difusão livre.

Neste tipo de junção o potencial de difusão pode ser considerado estável, e o potencial de referência também, pois não se observa contaminação da ponte salina do eletrodo de referência devido ao contato entre as duas soluções ser dinâmico. A junção líquida é constantemente renovada em decorrência da vazão, controlada, da solução amostra.

6.3. A relação entre o potencial de difusão e o coeficiente de atividade

Uma vez conhecido E_j na equação 6.1.3, através de uma formulação analítica, estaríamos muito perto do valor do coeficiente de atividade, real, de uma espécie química.

No entanto, ainda estamos longe, pois os três modelos

estruturais concebidos para a interface de junção consistem apenas em aproximações.

O primeiro passo para estabelecer um ponto de partida no equacionamento de E_j é considerar os processos de difusão e migração que ocorrem na junção líquida. A sua derivação é proveniente da teoria dos transportes iônicos, através da equação de Nernst-Planck para o fluxo independente de uma espécie iônica i ;

$$J_i = - \frac{U_i}{z_i F} c_i \frac{d \bar{\mu}_i}{dx} \quad (0 \leq x \leq d) \quad (6.3.1)$$

onde

J_i = fluxo de difusão e fluxo de migração de espécie i

U_i = mobilidade iônica absoluta de i

c_i = concentração iônica de i

z_i = carga elétrica de i

$\frac{d \bar{\mu}_i}{dx}$ = gradiente do potencial eletroquímico de i

e = espessura da junção líquida

e das equações fenomenológicas de Onsager que descrevem o acoplamento entre os fluxos iônicos (J_+ e J_-) interagentes.

Após algumas manipulações matemáticas chega-se a:

$$E_j = - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (6.3.2)$$

onde t_i é o número de transporte da espécie i , $a_i = \gamma_i c_i$ a sua a-

tividade individual e 1 e 2, os dois limites da fronteira que representa a junção líquida, separando as duas soluções.

A equação 6.5.2 pode ser apresentada na forma:

$$E_j = - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln c_i - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln \gamma_i \quad (6.3.3)$$

ou

$$E_j = E_{jc} + E_{j\gamma} \quad (6.3.4)$$

onde E_{jc} é o termo ideal do potencial de junção e $E_{j\gamma}$ o termo real.

Como E_{jc} é função apenas da concentração iônica na junção líquida, uma vez conhecida a distribuição dos íons nesta região, E_{jc} pode ser determinado.

São três os tipos de junção conhecidas: a de mistura contínua, a de difusão controlada e a de difusão livre, a qual embora não apresente um tratamento matemático simples é a que melhor retrata a estrutura da junção.

É importante observar que todos os tratamentos matemáticos derivados, respectivamente por Henderson [9], Planck [8], Guggenheim [26] e Taylor [27] para estes três tipos de junção, levam em consideração apenas o termo E_{jc} na equação 6.3.4, para o potencial total de difusão.

O modelo proposto por Henderson, por exemplo, sugere ainda que a concentração iônica é uma função linear da espessura x da junção líquida, resultando para E_{jc} :

$$E_{jC} = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i (U_i/z_i) (c_{i2}-c_{i1})}{\sum_i U_i (c_{i2}-c_{i1})} \ln \frac{\sum_i c_{i1} u_i}{\sum_i c_{i2} u_i} \quad (6.3.5)$$

A equação de Henderson, equação 6.3.5, talvez pelo fato de ser a mais simples, é muito utilizada em trabalhos experimentais onde em muitos casos é inadequada.

A negligência do termo $E_{j\gamma}$ na equação 6.3.4, pode resultar em erros significativos na determinação do coeficiente de atividade a partir da equação 6.1.3.

É importante, portanto, obter uma formulação a mais generalizada possível para E_{jC} e de alguma forma, a partir das equações 6.3.4 e 6.1.3, determinar os termos não ideais, ou seja, as funções de γ .

Morf |28| propôs uma derivação diferente, e mais geral, para E_{jC} a partir do modelo de Planck. Sabe-se que no modelo original, E_{jC} não é obtido explicitamente em função da concentração, como no modelo de Henderson.

A solução final apresenta-se em uma forma transcendental e aplicável apenas a eletrólitos mono-monovalentes.

A equação de Morf é válida para íons de valências maiores que 1 (um) e determina E_{jC} a partir de métodos iterativos.

Infelizmente, mesmo que E_{jC} seja bem definida e representativo da distribuição da concentração na junção, o valor do coeficiente de atividade individual, ainda assim, dificilmente será determinado.

Suponhamos, por exemplo, que E_{jC} seja conhecido exatamente. Das equações 6.3.4 e 6.1.3, teremos para um íon em particular:

$$E_c = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c_i + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_i - E_r + E_{jc} + E_{j\gamma} \quad (6.3.6)$$

Separando os termos ideais e os constantes:

$$E_c = E^{\circ} - E_r + \frac{RT}{nF} \ln c_i + E_{jc} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_i + E_{j\gamma} \quad (6.3.7)$$

ou

$$E_c = K + E_{ideal} + E_{\gamma_i} + E_{j\gamma} \quad (6.3.8)$$

onde $K = E^{\circ} - E_r = \text{constante}$, $E_{ideal} = \frac{RT}{nF} \ln c_i + E_{jc}$ e

$$E_{\gamma_i} = \frac{RT}{nF} \ln \gamma_i.$$

Seria possível a partir da equação 6.3.8, determinarmos a soma $E_{\gamma_i} + E_{j\gamma}$ mas não cada um dos termos separadamente.

A menos que sejam consideradas as convenções não termodinâmicas já mencionadas para coeficientes de atividades individuais, ou considerados os modelos puramente teóricos, a partir das equações de Debye, E_{j_i} e $E_{j\gamma}$ não podem ser determinados e conseqüentemente o coeficiente de atividade individual γ_i também não.

Em vista de toda esta dificuldade para se determinar o potencial de junção líquida e conseqüentemente o coeficiente de atividade, foram desenvolvidos alguns tipos de células sem junção líquida [29] e condições para a eliminação de E_j [30].

Entretanto, os procedimentos experimentais envolvidos são geralmente muito complicados, como pode ser visto pela aparência de uma célula sem junção líquida na figura 8, e quase sempre

necessitam de um coeficiente de atividade de referência do mesmo eletrólito em estudo.

O procedimento mais razoável é considerar o potencial E_j e de alguma forma, um artifício matemático por exemplo, eliminar este termo em um sistema de equação, tal qual procedeu BATES |31|, na determinação de coeficientes de atividade médios para sais do tipo MNO_3 ($M = K^+, Li^+, Na^+, \text{etc.}$), com eletrodos seletivos.

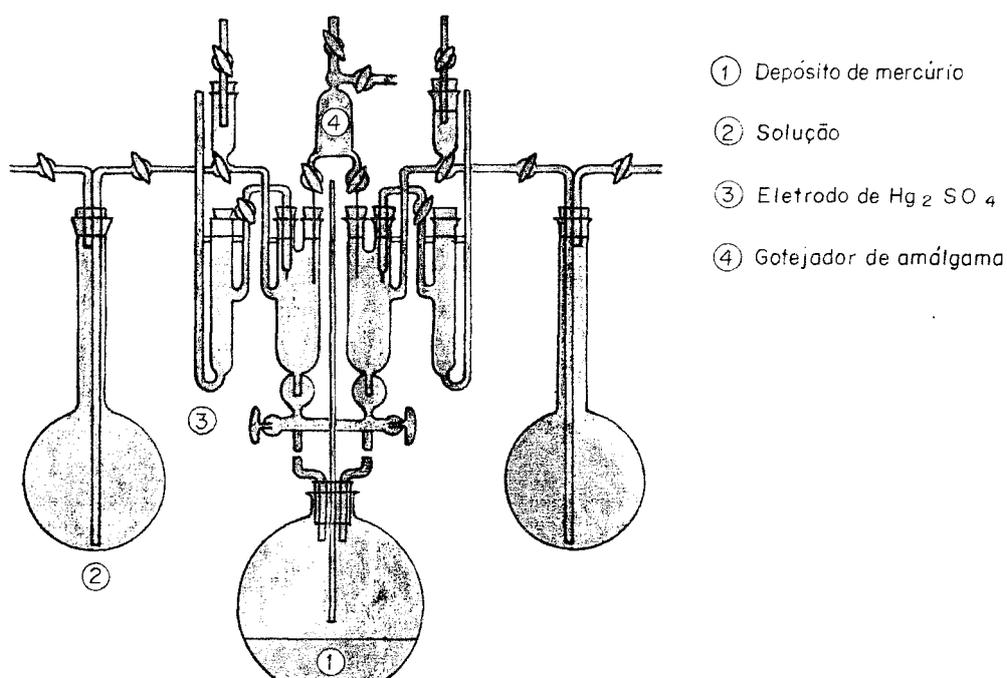


FIG. 8 - Aparelho para a medida do potencial da célula, sem junção líquida, $Hg/Hg_2SO_4/M_2SO_4(C_1)/M_xHg/M_2SO_4(C_2)/Hg_2SO_4/Hg$.

6.4. A utilização de eletrodos seletivos para a determinação de coeficientes de atividade.

Em vista da simples relação entre o potencial de meia célula e a atividade química para um eletrodo seletivo:

$$E_i = E_i^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i + \sum_j K_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \quad (6.4.1)$$

onde,

E_i° = potencial padrão do eletrodo

z_i = carga da espécie i a qual o eletrodo é seletivo

a_i = atividade da espécie i

K_{ij} = constante de seletividade do eletrodo

a_j = atividade da espécie j interferente

z_j = carga da espécie j interferente

Muitos pesquisadores, recentemente, vêm desenvolvendo técnicas e procedimentos com estas sondas seletivas, para a determinação, ou melhor, estimativa de coeficientes de atividade individuais.

A equação 6.4.1 representa a forma geral para o potencial do eletrodo, e pode ser simplificada em trabalhos experimentais para a forma;

$$E_i = E_i^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (6.4.2)$$

Obviamente que é muito mais cômodo trabalhar com células envolvendo apenas um eletrodo seletivo e um de referência, do que com células cujo eletrodo indicador é representado pela equação 6.1. 2, onde o número de atividades individuais no termo logarítmico pode vir a ser grande.

Além do eletrodo de vidro, até 1967 eram conhecidos pouco mais de uma dúzia de eletrodos seletivos e atualmente é difícil enumerar a grande variedade existente destes eletrodos.

Uma extensa e completa revisão vem sendo realizada por Koryta [32], periodicamente, sobre esses sensores quanto as suas características e aplicações.

6.5. Comentários

Além de estimar o coeficiente de atividade individual de uma espécie química, o método potenciométrico proporciona um meio simples, de se determinar coeficientes de atividade em soluções que contêm mais de um eletrólito.

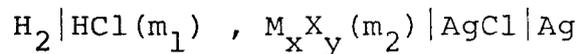
Os primeiros trabalhos neste campo foram desenvolvidos por Harned [33] et alli, na determinação dos coeficientes de atividade médios do ácido clorídrico em soluções de cloreto de metais alcalinos. O resultado destes trabalhos foi a relação linear entre o coeficiente de atividade do ácido na solução salina e a força iônica;

$$\log \gamma = \log \gamma_0 + K (I - m) \quad (6.5.1)$$

onde γ_0 é o coeficiente de atividade do ácido puro, em solução,

K um constante para o sistema em estudo, I a força iônica da solução e m, a concentração molal do ácido.

É importante observar que a verificação da equação 6.5.1 foi baseada, na maioria dos trabalhos experimentais, em medidas da FEM de células do tipo,



onde M_xX_y é um sal de um metal qualquer.

Isto se deve ao fato do advento dos eletrodos seletivos ter ocorrido somente no princípio da década de 60, dificultando assim a determinação de coeficientes de atividade de outros tipos de eletrólitos em soluções multieletrólíticas, através de medidas potenciométricas.

7. ESTIMATIVA EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE IÔNICOS

Visto que, muitos autores ao procurarem um caminho para a determinação de coeficientes de atividade iônicos, através da medida da força eletromotriz (FEM) de uma célula galvânica, normalmente são forçados a recorrer a artifícios ou considerações experimentais, como as complicadas células sem junção líquida já mencionadas no capítulo anterior, ou as células de concentração onde as medidas da FEM são efetuadas apenas no intervalo de tempo de estabilidade do potencial, antes de se atingir o equilíbrio, $FEM = 0$, |34|, são propostos dois modelos experimentais, alternativos, para a estimativa de coeficientes de atividade iônicos, ambos derivados de células galvânicas freqüentemente utilizadas em laboratório.

O primeiro modelo baseia-se na diluição da solução da célula, e o outro na difusão do eletrólito da ponte salina do eletrodo de referência para a solução da célula. Os dois métodos foram portanto denominados como: método de diluição e método de difusão.

7.1. O método de diluição

O método é simples, e consiste na diluição de uma determinada solução de composição definida, contida em uma célula galvânica, com o solvente, água desmineralizada, ou com uma outra solução eletrolítica de composição também definida.

Os potenciais de célula são registrados em cada etapa da diluição para a derivação de uma relação matemática entre a

FEM da célula e a concentração do íon em estudo, e a estimativa do coeficiente de atividade é feita a partir da equação geral da célula, na sua forma diferencial, com a integração desta entre limites definidos.

7.1.1. A equação para γ_i

Para uma célula qualquer onde o eletrodo indicador é seletivo a uma espécie em solução tem-se:

$$E_i = E_i^O + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i + \sum_j k_{ij} a_z^{z_i/z_j}) - E_r + E_j \quad (7.1.1.1)$$

Com o objetivo de simplificação, trabalhando-se com soluções onde não estão presentes eletrólitos interferentes, tem-se:

$$E_i = E_i^O + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i - E_r + E_j \quad (7.1.1.2)$$

Na forma diferencial, E_i^O e E_r são considerados constantes:

$$dE_i = + \frac{RT}{z_i F} d \ln a_i + dE_j \quad (7.1.1.3)$$

Integrando-se 7.1.1.3, obtém-se:

$$E(c_i) - E(c_o) = + \frac{RT}{z_i F} | \ln a_i - \ln a_o | + E_j(c_i) - E_j(c_o) \quad (7.1.1.4)$$

Finalmente, explicitando-se o coeficiente de atividade γ_i da equação 7.1.1.4:

$$\ln \gamma_i = \ln a_o + \frac{z_i F}{RT} \{ |E(c_i) - E(c_o)| - \Delta E_j \} - \ln c_i \quad (7.1.1.5)$$

Na equação 7.1.1.5, ΔE_j é a diferença entre os potenciais de difusão antes e depois da diluição e a_o a atividade inicial do íon antes da diluição ou a atividade de referência. O termo $E(c_i) - E(c_o)$ representa a diferença entre as FEMs da célula, final e inicial.

A função $E(c_i)$ é determinada a partir da técnica de regressão linear [35] onde as variáveis E_i , força eletromotriz, e c_i , concentração iônica, são correlacionadas em uma forma analítica, a mais adequada possível.

O modelo proposto foi testado não somente para estimar o coeficiente de atividade individual de um íon em sua solução pura, associado apenas ao seu contra íon, mas também para uma mistura de eletrólitos, onde as funções E_i são tomadas com relação à força iônica da solução, ou seja:

$$\ln \gamma_i^M = \ln a_o + \frac{z_i F}{RT} \{ |E(I_i) - E(I_o)| - \Delta E_j \} - \ln c_i \quad (7.1.1.6)$$

onde, $I_i = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ é a força iônica e γ_i^M o coeficiente de atividade do íon em estudo na presença dos demais eletrólitos.

Na maioria dos sistemas eletrolíticos estudados, o coeficiente de atividade de referência, γ_o , é fornecido pela equação de Kielland [19], cuja forma é "aparentemente" igual à equação de Debye-Hückel, porém mais específica devido a levar em consideração a classificação de diferentes íons quanto aos seus diâmetros de hidratação. Na sua forma geral a equação é, a 25°C:

$$-\log \gamma_i = \frac{0,509 z_i^2 I^{1/2}}{1 + 0,328k I^{1/2}} \quad (7.1.1.7)$$

onde k é um parâmetro de classificação, definido a partir do diâmetro de hidratação do íon. Para os íons orgânicos e inorgânicos pesquisados por Kielland, k varia entre 2,5 a 11.

7.1.2. Parte experimental

(a) Material utilizado

Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram selecionados de forma a apresentarem graus de pureza satisfatórios aos ensaios experimentais. Obviamente que reagentes contendo impurezas ou interferentes, mesmo que em níveis muito baixos, foram rejeitados, principalmente nos trabalhos com eletrodos seletivos.

É interessante evidenciar que certas contaminações, apesar de serem reconhecidas como interferências não influenciam sensivelmente nos resultados finais para a determinação do coeficiente de atividade quando se trabalha concentrações elevadas do eletrólito principal. Shatkay [36] observou que mesmo para uma solução de NaCl 10^{-4} m e ponte salina de KCl saturada, para um intervalo de tempo, de medida da FEM da célula, de 1 hora, a variação do coeficiente de atividade médio de NaCl, $\Delta\gamma_{\pm}$, é de apenas 0,001.

As soluções foram preparadas conforme as recomendações de Morita e Assumpção [37], com as diluições necessárias em casos onde os títulos desejados não estavam disponíveis.

Equipamento

Além da vidraria convencional foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Potenciômetro, Metrohm E-500
- Bureta automática, Metrohm E-415
- Controlador de temperatura, Precision Scientific 66.600
- Eletrodo combinado de vidro, Metrohm EA-121
- Eletrodo seletivo a NO_3^- , Metrohm EA-301- NO_3
- Eletrodo seletivo a Cl^- , Metrohm EA-301-Cl
- Eletrodo de cobre metálico
- Eletrodo de referência com eletrólito intermediário, Metrohm EA-440
- Célula de vidro borossilicato de 50 ml, Metrohm EA 880 T-V
- Termômetro
- Balança analítica, Mettler H10T
- Computador, CISCO NB-8000

(b) Procedimento

A montagem utilizada neste método, para todos os ensaios é esquematizada na figura 9.

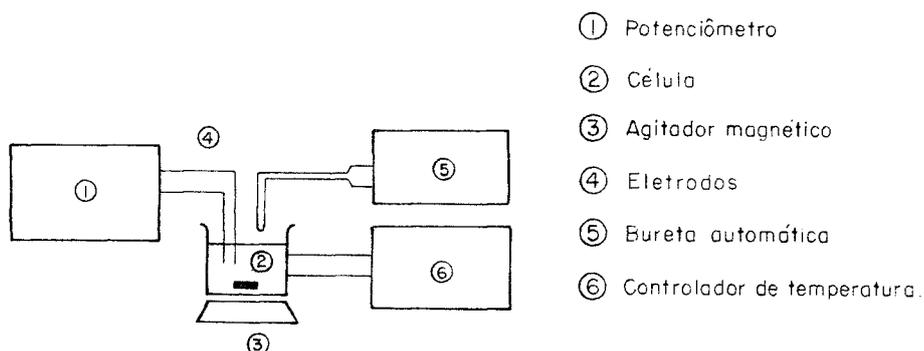


FIG.9-Montagem utilizada no método de diluição.

- A solução contendo o eletrólito cujo coeficiente de atividade será determinado é introduzida na célula pela bureta automática e o volume é registrado. Esse volume, V_0 , é o volume inicial da solução e foi arbitrariamente escolhido entre 30 e 50 ml.

- Após a temperatura da solução estabilizar em 25°C , sob agitação constante, espera-se 5 minutos e registra-se a FEM da célula, $E(c_0)$.

- A bureta automática é recarregada com o solvente, água desmineralizada, para a determinação do coeficiente de atividade para soluções binárias, soluto + solvente, ou com uma outra solução de composição definida para a determinação do coeficiente de atividade em uma mistura de eletrólitos.

- A adição de diluente é feita a intervalos de 0,5ml, quando intenciona-se desprezar ΔE_j nas equações 7.1.1.5 e 7.1.1.6, ou a intervalos de aproximadamente 2ml, onde em alguns casos ΔE_j deve ser levado em consideração.

- O intervalo de tempo utilizado entre cada adição de diluente foi de 3 minutos, o suficiente para uma leitura estável do potencial da célula.

- As leituras das FEMs foram feitas em duplicatas para uma mesma solução, onde para os mesmos volumes adicionados do diluente, para cada duplicata, foram considerados os potenciais médios dos valores registrados.

- Foram feitas, em média, dez leituras do potencial da célula e a relação matemática com a concentração obtida a partir da técnica de regressão linear, onde as variáveis E_i e c_i são introduzidas no computador [38], que seleciona a melhor equação para $E(c_i)$.

A metodologia apresentada sugere apenas um procedimento geral, que foi utilizado, para a estimativa do coeficiente de atividade pelo método de diluição. Os volumes adicionados de diluente não precisam ser necessariamente 0,5 ml e 2,0 ml. Apenas deve-se evidenciar o fato de que, volumes muito grandes de diluente alteram substancialmente o potencial de difusão E_j , na interface entre a ponte salina e a solução, ou seja, a junção líquida. Para se fazer a aproximação $\Delta E_j = 0$, as características da junção ou a distribuição de carga nesta região não podem ser muito alteradas.

O ideal seria trabalharmos com volumes de diluente muito pequenos, <0,1 ml, e com potenciômetros muito sensíveis, $\Delta E_i \sim 0,001$ mV, onde com certeza ΔE_j poderia ser minimizado e desconsiderado.

No presente trabalho procurou-se explorar ao máximo a sensibilidade dos equipamentos utilizados e em alguns sistemas estudados os resultados foram muito bons.

É importante evidenciar que apesar de algumas leituras dos potenciais de célula mostrarem variações em décimo de milivolt, isto não implica em grau reduzido de confiabilidade nos resultados obtidos, conforme já verificado em trabalhos experimentais de muitos pesquisadores, por exemplo, Harned em 1931 [33],

na determinação do coeficiente de atividade médio de HCl em soluções salinas.

Serão apresentados agora alguns sistemas eletrolíticos onde o método de diluição foi aplicado para a estimativa do coeficiente de atividade iônico.

(c) O sistema HCl 0,02M

Célula: Ag(S); AgCl(S) | KCl(3M) || HCl(M) | Eletrodo de vidro

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V_o : ~ 40,00ml

Volume de diluição, ΔV : ~ 1,50 ml

Concentração inicial, c_o , de: 0,02M

referência para H^+

Coeficiente de atividade: 0,889 , para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 2,952 I^{1/2}}$
de referência para H^+

(equação de Kielland).

Equação para a concentração:

de H^+

$$c_{H^+} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$$

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 - Resultados para o sistema HCl 0,02M

E(V) ^a	c (M) ^b	γ_{H^+} ^c	γ_K ^d
0,3052	0,0200	0,8890	0,8890
0,3049	0,0195	0,8877	0,8905
0,3044	0,0190	0,8872	0,8915
0,3038	0,0186	0,8874	0,8922
0,3033	0,0182	0,8880	0,8930
0,3028	0,0178	0,8892	0,8938
0,3022	0,0174	0,8908	0,8946
0,3016	0,0170	0,8930	0,8955
0,3009	0,0166	0,8958	0,8963
0,3003	0,0163	0,8982	0,8970

(a) E(V) = potenciais de célula em Volt.

(b) c(M) = concentração molar do H⁺

(c) γ_{H^+} = coeficiente de atividade experimental para H⁺

(d) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

Equação para $E(c)$: $E = 1/3,5656 - 14,6655c$

Coefficiente de correlação: $r = 0,999997$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon H^+ :

$$\ln \gamma_{H^+} = -4,0297 + 38,92 \left| \frac{1}{3,5656 - 14,6655c} - 0,3056 \right| - \ln c_{H^+}$$

(7.1.2.c)

(d) O sistema HCl 0,2M

Célula: Ag(s); AgCl(s) | KCl (3M) || HCl (M) | Eletrodo de vidro

Condições experimentais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V_0 : ~ 50,00 ml

Volume de diluição, ΔV : 1,50 ml

Concentração inicial, c_0 , de: 0,2M

referência

Coefficiente de atividade de: 0,797, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 2,952 I^{1/2}}$
referência para H^+

(equação de Kielland).

Equação para a concentração:

de H^+

$$c_{H^+} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + \Delta V}$$

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 - Resultados para o sistema HCl 0,2M.

E(V) ^a	c(M) ^b	γ_{H^+} ^c	γ_K ^d
0,3532	0,2000	0,7970	0,7970
0,3526	0,1942	0,7976	0,7989
0,3518	0,1881	0,7983	0,8001
0,3511	0,1831	0,7996	0,8012
0,3505	0,1785	0,8014	0,8022
0,3500	0,1741	0,8036	0,8032
0,3495	0,1703	0,8060	0,8040
0,3490	0,1673	0,8083	0,8047

(a) E(V) = potenciais de célula em Volt.

(b) c(M) = concentração molar do H⁺

(c) γ_{H^+} = coeficiente de atividade experimental para H⁺

(d) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

Equação para E(c):
$$E = \frac{1}{3,0411 - 1,0543c}$$

Coefficiente de correlação: $r = 0,999995$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon H^+ :

$$\ln \gamma_{H^+} = -1,8353 + 38,92 \left| \frac{1}{3,0411 - 1,0543c} \right| - 0,3533 \left| -\ln c_{H^+} \right|$$

(7.1.2.d)

(e) O sistema HNO_3 0,1M

Célula: $Ag(s); AgCl(s) | KCl (3M) || HNO_3 (M) |$ Eletrodo de vidro

Condições experimentais:

Temperatura: $25^\circ C$

Volume inicial, V_o : $\sim 50,00$ ml

Volume de diluição, ΔV : $\sim 2,50$ ml

Concentração inicial, c_o , de: 0,1M
referência

Coeficiente de atividade de: 0,8255, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 2,952 I^{1/2}}$
referência para H^+

(equação de Kielland).

Equação para a concentração:

de H^+

$$c_{H^+} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$$

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 7.

Tabela 7 - Resultados para o sistema HNO_3 0,1M

$E(V)$ ^a	$c(M)$ ^b	γ_{H^+} ^c	γ_K ^d
0,3324	0,1000	0,8255	0,8255
0,3314	0,0962	0,8246	0,8271
0,3308	0,0935	0,8236	0,8283
0,3300	0,0906	0,8235	0,8296
0,3290	0,0873	0,8245	0,8311
0,3282	0,0843	0,8265	0,8325
0,3274	0,0816	0,8294	0,8339
0,3267	0,0793	0,8326	0,8350

(a) $E(V)$ = potenciais de célula em Volt

(b) $c(M)$ = concentração molar de H^+

(c) γ_{H^+} = coeficiente de atividade experimental para o H^+

(d) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland

Variação de potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

$$\text{Equação para } E(c): E = \frac{1}{3,2646 - 2,5761c}$$

Coefficiente de correlação: $r = 0,99997$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon H^+ :

$$\ln \gamma_{H^+} = -2,4943 + 38,92 \left| \frac{1}{3,2646 - 2,5761c} - 0,3325 \right| - \ln c_{H^+}$$

(7.1.2.e)

(f) O sistema $CuSO_4$ 1M

Célula: $Hg(l); Hg_2Cl_2(s) | KCl (3M) || CuSO_4(M) | Cu(s)$

A equação de Kielland, bem como outras equações derivadas da equação de Debye-Hückel, equação de Robinson-Guggenheim-Bates por exemplo (referência 39, página 236), fornecem valores para os coeficientes de atividade, coerentes com aqueles obtidos experimentalmente, quando os sistemas eletrolíticos são constituídos por eletrólitos mono-monovalentes e para forças iônicas de até 1M.

Para eletrólitos como o $CuSO_4$ e aqueles de valências mais altas tais equações são válidas apenas para forças iônicas de até 0,1M.

Sendo assim nos ensaios com o sistema $CuSO_4$ 1M o coeficiente de atividade de referência foi considerado como o coeficiente de atividade médio para o $CuSO_4$, para uma concentração de 1 molal, referência 40 - tabela D-146. Como os coeficientes de

atividade desta tabela referem-se a concentração molal de CuSO_4 , a equação experimental obtida a partir do método de diluição a partir das concentrações molares, foi utilizada para a estimativa do $\gamma_{\text{Cu}^{+2}}$ para as concentrações molais, fornecidas pela equação de conversão [40]:

$$m = \frac{1000 M}{1000R - (M \times E)} \quad (7.1.2.f)$$

onde,

m = concentração molal

R = densidade da solução em g/cm^3 (20°C)

c = concentração molar.

Condições experimentais:

Temperatura: 20°C

Volume inicial, V_0 : 50,00 ml

Volume de diluição: ΔV : 3,00 ml

Concentração inicial, c_0 , de: 1M
referência

Coeficiente de atividade de: 0,043, considerado como o coeficiente de atividade médio, obtido a partir de medidas de ponto de congelamento [39,40].

Equação para a concentração de Cu^{+2} :

$$c_{\text{Cu}^{+2}} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$$

O eletrodo metálico de cobre foi tratado com uma solução de HNO_3 ($d = 1,4$) + 1 HA_c + 1 H_3PO_4 , conforme recomendado por Quaglia et alii [41] para a remoção de óxidos e impurezas da superfície metálica.

Resultados:

Os potenciais de célula e as concentrações molares de Cu^{+2} são mostrados na tabela 8.

Tabela 8 - Potenciais de célula, $E(V)$, e concentração molares $c(M)$ para o sistema CuSO_4 1M.

$E(V)$	$c(M)$
0,0448	1,000
0,0442	0,942
0,0436	0,890
0,0430	0,847
0,0426	0,807
0,0420	0,765
0,0416	0,720
0,0412	0,680

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

$$\text{Equação para } E(c): \frac{1}{28,5449 - 6,2593c}$$

Coefficiente de correlação: $r = 1,0$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon Cu^{+2} :

$$\ln \gamma_{\text{Cu}^{+2}} = -3,1466 + 38,92 \left| \frac{1}{28,5449 - 6,2593c} - 0,0449 \right| - \ln c_{\text{Cu}^{2+}} \quad (7.1.2.f.1)$$

Utilizando agora a equação 7.1.2.f para concentrações molais, a partir das concentrações molares da tabela D-206, referência 40, e das respectivas densidades das soluções, obtém-se, através de uma comparação aproximada com os coeficientes de atividade médios para CuSO_4 , os resultados mostrados na tabela 9.

Tabela 9 - Coeficientes de atividade para o Cu^{+2} , para as concentrações em molalidades.

$c(\text{M})$ ^a	$D_4^{20^\circ}$ ^b	m ^c	$\gamma_{\text{Cu}^{+2}}$ ^d	$c(\text{m})$ ^e	$\gamma_{\pm\text{CuSO}_4}$ ^f
1,013	1,1545	1,0182	0,0430	1,0	0,0430
0,930	1,1424	0,9356	0,0449	0,9	0,0450
0,850	1,1304	0,8545	0,0474	0,8	0,0480
0,771	1,1186	0,7744	0,0505	0,7	0,0520
0,694	1,1070	0,6966	0,0543	0,6	0,0560
0,655	1,1012	0,6571	0,0567	0,5	0,0620
0,580	1,0898	0,5816	0,0620	0,4	0,0710

- (a) $c(\text{M})$ = concentração molar de CuSO_4 , tabela D-206, referência 40
- (b) $D_4^{20^\circ}$ = densidade da solução de CuSO_4 , tabela D-206, referência 40
- (c) m = concentração molal de CuSO_4
- (d) $\gamma_{\text{Cu}^{+2}}$ = coeficiente de atividade experimental do íon Cu^{+2}
- (e) $c(\text{m})$ = concentração molal do CuSO_4 , tabela D-146, referência 40.
- (f) $\gamma_{\pm\text{CuSO}_4}$ = coeficiente de atividade médio do CuSO_4 , tabela D-146, referência 40.

Observações:

Deve-se notar que neste sistema foram feitas algumas aproximações, como a consideração da igualdade entre o coeficiente de atividade iônico de referência do Cu^{+2} , ao coeficiente de atividade médio do CuSO_4 e a comparação entre os coeficientes de atividades, iônicos e médios, para concentrações molais diferentes.

Apesar da consideração $\gamma_{\text{Cu}^{+2}} = \gamma_{\pm\text{CuSO}_4}$ não ser correta, verificou-se uma boa concordância entre estes parâmetros como mostrado na tabela 9.

Embora a comparação entre o coeficiente de atividade tenha sido feita para concentrações molais ligeiramente diferentes, são observados decréscimos uniformes e proporcionais nos valores de $\gamma_{\text{Cu}^{+2}}$ e $\gamma_{\pm\text{CuSO}_4}$ quando as concentrações aumentam.

(g) O sistema KNO_3 0,00495M

Nos quatro sistemas apresentados anteriormente, verifica-se uma variação muito pequena na concentração da solução, o que sugeriu a aproximação $\Delta E_j = 0$. Vamos verificar agora o comportamento do método para variações maiores da concentração inicial da solução e o efeito sobre o coeficiente de atividade iônico.

Célula: $\text{Ag(s)}; \text{AgCl(s)} | \text{KCl(3M)} || (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4(2\text{M}) || \text{KNO}_3(\text{M}) |$ Eletrodo seletivo a NO_3^-

Neste sistema o objetivo foi determinar o coeficiente de atividade do íon NO_3^- , utilizando-se um eletrodo seletivo a NO_3^- .

Tendo em vista que este eletrodo responde razoavelmente a íons Cl^- , foi necessário utilizar uma ponte salina intermediária de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2M entre este eletrodo e o eletrodo de referência.

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V_0 : 30,32 ml

Volume de diluição, ΔV : ~3,00 ml

Concentração inicial, c_0 : 0,00495M

Coeficiente de atividade: 0,925, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 0,984 I^{1/2}}$
de referência para NO_3^-

(equação de Kielland).

Equação para a concentração de NO_3^- :

$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + \Delta V}$$

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Resultados para o sistema KNO_3 0,00495M

(1) - E(V)	(2) - c(M)	(3) - γ_K	(4) - $\gamma_{\text{NO}_3^-}$	(5) - $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$
0,2058	0,00495	0,925	0,925	0,925
0,2080	0,00450	0,928	0,904	0,923
0,2104	0,00412	0,931	0,893	0,929
0,2124	0,00381	0,934	0,889	0,940
0,2144	0,00354	0,936	0,888	0,955
0,2163	0,00330	0,938	0,891	0,973
0,2184	0,00304	0,940	0,899	0,999

(1) E(V) = potenciais de célula em Volt

(2) c(M) = concentração molar de NO_3^-

(3) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland

(4) $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ = coeficiente de atividade, sem junção líquida

(5) $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$ = coeficiente de atividade, com junção líquida

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$ (condição admitida na
coluna 4, tabela 10)

$$\text{Equação para } E(c) : \quad E = \frac{1}{4,1150 + 154,252c}$$

Coefficiente de correlação: $r = 0,99995$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon NO_3^- :

$$\ln \gamma_{\text{NO}_3^-} = -5,3863 - 38,92 \left| \frac{1}{4,1150 + 154,252c} - 0,2049 \right| - \ln c_{\text{NO}_3^-}$$

(7.1.2.g)

A primeira série de resultados para este sistema, tabela 10 - coluna 4, obtidos a partir da equação 7.1.2.g, mostra um comportamento completamente contrário ao que era de se esperar quanto a variação do coeficiente de atividade do íon NO_3^- com a sua concentração na solução.

Para a faixa de concentração estudada, a equação de Kieland pode ser aplicada, sem dúvida, para o cálculo do coeficiente de atividade.

Quando se trabalha com uma junção líquida onde as mobilidades dos íons, da ponta salina, não são tão próximas quanto a do par K^+ e Cl^- , como é o caso do par NH_4^+ e SO_4^{2-} , e onde a desigualdade estequiométrica ocorre, é de se esperar que a estrutura da junção, mesmo para pequenas variações da concentração do eletrólito principal (KNO_3), influencie consideravelmente no potencial (FEM) total da célula.

Tal observação foi então levada a prova utilizando-se, em primeira aproximação, a equação de Henderson para a determinação de ΔE_j na equação 7.1.1.5 para a junção $\text{KNO}_3(\text{M}) \mid (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(2\text{M})$.

A equação de Henderson, equação 5.3.5, em função das condutâncias iônicas equivalentes limites, a 25°C , assume a forma |42|:

$$E_{jc} = 0,059155 \frac{(c_{\text{K}^+} \lambda_{\text{K}^+}^{\circ} - c_{\text{NO}_3^-} \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ}) - (c_{\text{NH}_4^+} \lambda_{\text{NH}_4^+}^{\circ} - c_{\text{SO}_4^{2-}} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ})}{(c_{\text{K}^+} \lambda_{\text{K}^+}^{\circ} + c_{\text{NO}_3^-} \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ}) - (c_{\text{NH}_4^+} \lambda_{\text{NH}_4^+}^{\circ} + 2c_{\text{SO}_4^{2-}} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ})} \times$$

$$\times \log \frac{(c_{\text{K}^+} \lambda_{\text{K}^+}^{\circ} + c_{\text{NO}_3^-} \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ})}{(c_{\text{NH}_4^+} \lambda_{\text{NH}_4^+}^{\circ} + 2c_{\text{SO}_4^{2-}} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ})} \quad (7.1.2.g.1)$$

Para o presente caso; $\lambda_{\text{K}^+}^{\circ} = 73,5$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} = 76,35$, $\lambda_{\text{NH}_4^+}^{\circ} = 73,5$ e $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 80,0$, sendo λ_i° em $\text{mho-cm}^2/\text{equivalente}$ a 25°C |43|, tem-se:

$$E_{jc} = 0,059155 \frac{2,1c_{\text{NO}_3^-} - 134}{144,9c_{\text{NO}_3^-} - 614} \log \frac{144,9 c_{\text{NO}_3^-}}{614} \quad (7.1.2.g.2)$$

Considerando agora a correção da equação 7.1.2.g, para a variação do potencial de junção, tem-se:

$$\ln \gamma_{\text{NO}_3^-}, j = \ln \gamma_{\text{NO}_3^-} + 38,92 |\Delta E_j| \quad (7.1.2.g.3)$$

onde $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ é o coeficiente de atividade iônico sem considerar a variação do potencial de difusão e $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$ é o coeficiente de atividade incluindo esta variação, tabela 10 - coluna 5.

Apesar da ligeira variação observada entre γ_K e $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$, percebe-se que o comportamento da equação experimental reflete aquele previsto pela equação de Kielland.

Deve-se observar, também, que a equação de Henderson é válida somente para soluções ideais, porém serviu para explicar o comportamento irregular da equação 7.1.2.g ao se desprezar ΔE_j .

(h) O sistema KNO_3 0,04950M

Célula: $\text{Ag(s)}; \text{AgCl(s)} | \text{KCl (3M)} || (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (2\text{M}) || \text{KNO}_3 (\text{M}) | \text{Eletrodo seletivo a } \text{NO}_3^-$

Para verificar novamente a influência da natureza da junção líquida no comportamento da equação experimental para $\gamma_{\text{NO}_3^-}$, equação 7.1.2.g, foram repetidos os ensaios para uma solução mais concentrada de KNO_3 e igual a 0,04950M.

Alguns eletrodos seletivos respondem com maior estabilidade em soluções eletrolíticas concentradas [44], o que foi observado para o eletrodo de NO_3^- utilizado.

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial: ~ 30,00ml

Volume de diluição, ΔV : ~ 2,00 ml

Concentração inicial, c_o , de: 0,04950M

referência.

Coefficiente de atividade: 0,807, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 0,984 I^{1/2}}$
de referência para NO_3^-
(equação de Kielland)

Equação para a concentração de NO_3^- : $c_{\text{NO}_3^-} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 11.

Tabela 11 - Resultados para o sistema KNO_3 0,04950M

(1) - E (V)	(2) - c (M)	(3) - γ_K	(4) - $\gamma_{\text{NO}_3^-}$	(5) - $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$
0,1364	0,04950	0,807	0,807	0,307
0,1384	0,04610	0,812	0,793	0,804
0,1402	0,04333	0,816	0,784	0,806
0,1421	0,04059	0,821	0,777	0,810
0,1440	0,03798	0,825	0,772	0,816
0,1460	0,03549	0,830	0,769	0,824
0,1480	0,03309	0,834	0,769	0,824

(1) E (V) = potenciais de célula em Volt.

(2) c (M) = concentração molar do NO_3^-

(3) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland

(4) $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ = coeficiente de atividade, sem junção líquida

(5) $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$ = coeficiente de atividade, com junção líquida

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$ (condição utilizada na
coluna 4, tabela 11)

$$\text{Equação para } E(c): E = \frac{1}{5,6073 + 35,0449c}$$

Coeficiente de correlação : $r = 1,0$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon NO_3^- :

$$\ln \gamma_{\text{NO}_3^-} = -3,2202 - 38,92 \left| \frac{1}{5,6073 + 35,0449c} - 0,1362 \right| - \ln c_{\text{NO}_3^-}$$

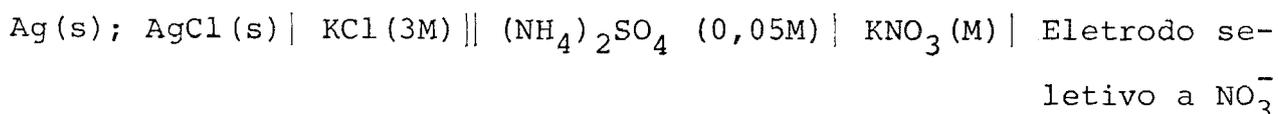
(7.1.2.h)

Novamente verifica-se o comportamento observado para a so
lução KNO_3 0,00495M, como mostrado na coluna 4, da tabela 11.

Utilizando-se as equações 7.1.2.g.2 e 7.1.2.g.3 para as
concentrações da coluna 2 da tabela 11, obtém-se a concordância es
perada com a equação de Kielland, colunas 3 e 5.

Como não é possível utilizar uma outra ponte salina para
a presente célula e com o objetivo de uniformizar a junção líquida
foi experimentada uma outra solução intermediária de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cu-
ja força iônica é próxima àquela da solução de KNO_3 .

Portanto, para a nova célula, tem-se:



As condições operacionais para este caso foram as mesmas
que para o caso anterior.

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados obtidos para o sistema KNO_3 0,04950M e
junção $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05M

E (V)	$c_{\text{NO}_3^-}$ (M)	γ_K	$\gamma_{\text{NO}_3^-}$
0,1122	0,0495	0,807	0,807
0,1140	0,0454	0,813	0,804
0,1162	0,0412	0,820	0,807
0,1184	0,0376	0,826	0,813
0,1202	0,0350	0,830	0,820
0,1220	0,0322	0,836	0,832
0,1242	0,0296	0,841	0,847

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

$$\text{Equação para } E(c): E = \frac{1}{6,8015 + 43,2285c}$$

Coefficiente de correlação: $r = 0,99997$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon NO_3^- :

$$\ln \gamma_{\text{NO}_3^-} = - 3,2202 - 38,92 \left| \frac{1}{6,8015 + 43,2285c} - 0,1118 \right| - \ln c_{\text{NO}_3^-} \quad (7.1.2.h.1)$$

Pelo visto na tabela 12, não houve necessidade de se recorrer à equação de Henderson para se obter a concordância com a equação de Kielland.

Uma conclusão importante se tira desses tratamentos experimentais para as soluções de KNO_3 estudadas. A junção líquida quando é simétrica com relação à ponte salina e ao eletrólito principal da solução amostra, origina uma variação de potencial de difusão ΔE_j , e não E_j , muito pequena para ser computada no cálculo do coeficiente de atividade iônico.

Obviamente, se a natureza do eletrólito da ponte salina é a mesma do eletrólito da solução principal, além da mesma força iônica, ΔE_j é zero.

(i) O sistema NaCl 1M

Para verificar a validade do tratamento anterior em um sistema eletrolítico de natureza diferente e para uma força iônica mais alta, foi utilizada então uma solução de NaCl 1M.

Célula: $\text{Ag(s)}; \text{AgCl(s)} | \text{KCl (3M)} || \text{KNO}_3 (2\text{M}) | \text{NaCl (M)} | \text{Eletrodo seletivo a Cl}^-$

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V_0 : $\sim 30,00 \text{ ml}$

Volume de diluição, ΔV : $\sim 3,00 \text{ ml}$

Concentração inicial c_0 , de referência: $1,00 \text{ M}$

Coefficiente de atividade: $0,614$, obtido a partir da equação de Ba-
de referência para Cl^- tes-Stokes-Robinson [44].

Equação para a concentração:
$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + \Delta V}$$

Resultados:

Quando se trabalha com forças iônicas maiores que $0,1\text{M}$, não é aconselhável utilizar a equação de Kielland, mesmo para ele-
trólitos mono-monovalentes.

Bates [44], recentemente, sugeriu as seguintes equações para os coeficientes de atividade iônicos, a partir do modelo de hidratação de Bjerrum [45]:

$$\log \gamma_+ = \log \gamma_{\pm} + \frac{0,018}{\ln 10} (h_+ - h_-) m \phi, \text{ para o cátion (7.1.2.1.1)}$$

e

$$\log \gamma_- = \log \gamma_{\pm} - \frac{0,018}{\ln 10} (h_+ - h_-) m \phi, \text{ para o anion (7.1.2.1.2)}$$

onde γ_{\pm} é o coeficiente de atividade médio do eletrólito, h_+ e h_- são os números de hidratação para o cátion e o anion respectivamente, m a concentração molal do eletrólito e ϕ o coeficiente osmótico.

Os coeficientes de atividade médios do NaCl para a faixa de concentração estudada foram tomados do livro de Robinson & Stokes [39] e os coeficientes osmóticos obtidos a partir da equação [46]:

$$\phi = 1 - \frac{\delta}{A^3 I} (1 + AI^{1/2}) - 2 \ln (1 + AI^{1/2}) - \frac{1}{1 + A I^{1/2}} + BI + CI^2 + DI^3 \quad (7.1.2.i.3)$$

onde, $\delta = 1,17202$, $A = 1,45397$, $B = 0,0223565$, $C = 0,00930838$ e

$D = - 0,000536209$ para o NaCl, a 25°C .

Convertendo-se as concentrações molares para molalidades, através da equação 7.1.2.f, obtêm-se os resultados mostrados na tabela 13.

Tabela 13 - Resultados para o sistema NaCl 1M.

m ^a	γ_{\pm} ^b	γ_{BSR} ^c	γ_{Cl^-} ^d
1,053	0,657	0,614	0,614
0,938	0,659	0,620	0,617
0,825	0,662	0,628	0,624
0,713	0,667	0,637	0,633
0,620	0,673	0,647	0,643
0,510	0,681	0,659	0,660

(a) m = concentração molal do NaCl

(b) γ_{\pm} = coeficiente de atividade médio do NaCl

(c) γ_{BSR} = coeficiente de atividade iônico a partir da equação de Bates-Stokes-Robinson.

(d) γ_{Cl^-} = coeficiente de atividade iônico experimental

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

Equação para E(c):
$$\frac{1}{10,682 + 12,0469c}$$

Coefficiente de correlação: $r = 0,999998$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon Cl^- :

$$\ln \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,4870 - 38,92 \left| \frac{1}{10,682 + 12,0469c} \right| - \ln c_{\text{Cl}^-}$$

(7.1.2.i.4)

Não foi necessário, também, neste caso, utilizar a equação de Henderson em vista das forças iônicas das duas soluções que participam da junção líquida não serem muito diferentes.

A concordância entre os coeficientes de atividade, teórico γ_{RSB} e experimental γ_{Cl^-} foi muito boa para a faixa de concentração estudada.

(j) O sistema NaCl 0,04 M

A título de curiosidade foi estudada a solução de NaCl 0,04 M para verificar se o comportamento observado nas seções g e h se repetiria.

Célula: $\text{Ag(s)}; \text{AgCl(s)} \mid \text{KCl(3M)} \parallel \text{KNO}_3(2\text{M}) \parallel \text{NaCl(M)} \mid$ Eletrodo seletivo a Cl^-

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V_0 : $\sim 30,00$ ml

Volume de diluição, ΔV : $\sim 3,00$ ml

Concentração inicial, c_0 , de referência para Cl^- : 0,0400M

Coeficiente de atividade: 0,821, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 0,984 I^{1/2}}$
 de referência para Cl^- (equação de Kielland).

Equação para a concentração de Cl^- : $c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$

Resultados:

Da mesma forma que nas tabelas 10 e 11, os resultados são mostrados para o sistema NaCl 0,04M na tabela 14.

Tabela 14 - Resultados para o sistema NaCl 0,04M

(1) - E(V)	(2) - c(M)	(3) - γ_K	(4) - $\gamma_{\text{NO}_3^-}$	(5) - $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$
0,1161	0,0400	0,821	0,821	0,821
0,1182	0,0364	0,828	0,810	0,810
0,1206	0,0332	0,834	0,806	0,806
0,1224	0,0310	0,838	0,806	0,807
0,1245	0,0287	0,843	0,808	0,809
0,1261	0,0270	0,847	0,812	0,813
0,1290	0,0241	0,853	0,823	0,825

(1) E(V) = potenciais de célula em Volt.

(2) c(M) = concentração molar do Cl^-

(3) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland

(4) $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ = coeficiente de atividade experimental sem junção líquida

(5) $\gamma_{\text{NO}_3^-,j}$ = coeficiente de atividade experimental com junção líquida

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$ (condição admitida na
coluna 4, tabela 14)

$$\text{Equação para } E(C): \quad E = \frac{1}{6,4666 + 54,3436c}$$

Coeficiente de correlação: $r = 1,0$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon Cl^- :

$$\ln \gamma_{\text{Cl}^-} = -3,4136 - 38,92 \left| \frac{1}{6,4666 + 54,3436c} - 0,1156 \right| - \ln c_{\text{Cl}^-}$$

(7.1.2.j.1)

Para o potencial de junção líquida, equação de Henderson, tem-se:

$$E_{jc} = 0,059155 \frac{-26,24 c_{\text{Cl}^-} - 4,2}{126,46c_{\text{Cl}^-} - 289,8} \log \frac{126,46c_{\text{Cl}^-}}{289,8} \quad (7.1.2.j.2)$$

Para o coeficiente corrigido, considerando a variação do potencial de junção líquida, tem-se:

$$\ln \gamma_{\text{Cl}^-,j} = \ln \gamma_{\text{Cl}^-} + 38,92 |\Delta E_j| \quad (7.1.2.j.3)$$

Conforme se observa nas colunas 4 e 5 da tabela 14, o fato de se considerar ou não a variação do potencial de junção líquida não afeta sensivelmente os resultados para o coeficiente de atividade do Cl^- .

Isto se deve a diferença entre as condutâncias iônicas de K^+ e NO_3^- [43] ser menor do que entre NH_4^+ e SO_4^{2-} e ocorrer neste par uma igualdade estequiométrica.

(k) O sistema HCl 0,05M + $AlCl_3$ 0,05M

Para verificar a validade do método de diluição na determinação de coeficientes de atividade iônicos em misturas contendo mais de um eletrólito, foram utilizadas algumas misturas eletrolíticas e um procedimento de cálculo similar àquele considerado nas soluções binárias, a partir da equação 7.1.1.6.

O primeiro sistema estudado consistiu na mistura de duas soluções; HCl 0,005M como solução principal e $AlCl_3$ 0,05M como solução diluente.

O objetivo é a determinação do coeficiente de atividade iônico do íon H^+ na presença dos íons Al^{+3} e Cl^- .

Célula: $Ag(s); AgCl(s) | KCl(3M) || HCl(M_1), AlCl_3(M_2) |$ Eletrodo de vidro

Condições operacionais

Temperatura: $25^\circ C$

Volume inicial, V_0 : 40,00 ml

Volume de diluição, ΔV : 0,50 ml

Concentração inicial, c_0 , de referência para H^+ : 0,005M

Coeficiente de atividade: 0,933, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 2,952 I^{1/2}}$
de referência para H^+ (equação de Kielland)

Equação para a concentração de H^+ : $c_{H^+} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$

Equação para a concentração de Al^{+3} : $c_{Al^{+3}} = \frac{c_{AlCl_3}^o \Delta V}{V_o + \Delta V}$

Equação para a concentração de Cl^- : $c_{Cl^-} = \frac{c_o V_o + 3c_{AlCl_3}^o \Delta V}{V_o + \Delta V}$

onde, $c_{AlCl_3}^o = 0,05M$.

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 15.

Tabela 15 - Resultados para o sistema HCl 0,005M + AlCl₃ 0,05M

E(V) ^a	c_{H^+} (M)	$\bar{c}_{Al^{+3}}$ (M)	c_{Cl^-} (M)	I^b (M)	$\gamma_{H^+}^c$	γ_K^d
0,24580	0,00500	0	0,00500	0,00500	0,933	0,933
0,24497	0,00487	0,00131	0,00880	0,01273	0,920	0,906
0,24405	0,00475	0,00248	0,01220	0,01963	0,901	0,890
0,24300	0,00463	0,00371	0,01576	0,02689	0,896	0,878
0,24190	0,00451	0,00487	0,01914	0,03374	0,887	0,869
0,24095	0,00441	0,00588	0,02207	0,03970	0,879	0,863
0,24045	0,00431	0,00685	0,02487	0,04541	0,872	0,857

(a) E(V) = potenciais de célula em Volt.

(b) I(M) = força iônica molar

(c) γ_{H^+} = coeficiente de atividade experimental para H^+

(d) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

Equação para E(I):
$$\frac{1}{4,05373 + 2,34781I}$$

Coefficiente de correlação: 0,999995

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon H^+ :

$$\ln \gamma_{H^+} = -5,3676 + 37,92 \left| \frac{1}{4,05373 + 2,34781I} - 0,2459 \right| - \ln c_{H^+}$$

(7.1.2.k)

(l) O sistema HCl 0,02M + BaCl₂ 0,01 M + AlCl₃ 0,005 M

Célula:

Ag(s); AgCl(s) | KCl (3M) || HCl (M₁), BaCl₂ (M₂), AlCl₃ (M₃) | Eletrodo
de vidro

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V₀ : ~ 40,00 ml

Volume de diluição, Δ V: ~ 0,50 ml

Concentração inicial, c₀, de: 0,02 M

referência para H⁺

Coefficiente de atividade: 0,8896, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 2,952I^{1/2}}$
 de referência para H^+
 (equação de Kielland)

Equação para a concentração de H^+ :

$$c_{H^+} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$$

Equação para a concentração de Ba^{+2} :

$$c_{Ba^+} = \frac{c_{BaCl_2}^o \Delta V}{V_o + \Delta V}$$

Equação para a concentração de Al^{+3} :

$$c_{Al^{+3}} = \frac{c_{AlCl_3}^o \Delta V}{V_o + \Delta V}$$

Equação para a concentração de Cl^- :

$$c_{Cl^-} = \frac{c_o V_o + (2 c_{BaCl_2}^o + 3 c_{AlCl_3}^o) \Delta V}{V_o + \Delta V}$$

onde: $c_{AlCl_3}^o = 0,005M$ e $c_{BaCl_2}^o = 0,01M$

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 16.

Tabela 16 - Resultados para o sistema HCl 0,02M + BaCl₂ 0,01M +
+ AlCl₃ 0,005M

E(V) ^a	c _{H⁺} (M)	c _{Ba²⁺} × 10 ⁴	c _{Al³⁺} × 10 ⁴	c _a (M)	I (M) ^b	γ _{H⁺} ^c	γ _K ^d
0,29360	0,02000	0	0	0,02000	0,02000	0,8896	0,8896
0,29320	0,01972	1,3	0,6	0,02020	0,02049	0,8896	0,8887
0,29275	0,01942	2,8	1,4	0,02042	0,02111	0,8873	0,8876
0,29245	0,01917	4,1	2,0	0,02061	0,02161	0,8861	0,8867
0,29210	0,01892	5,3	2,6	0,02080	0,02209	0,8869	0,8859
0,29175	0,01866	6,6	3,3	0,02100	0,02263	0,8841	0,8850
0,29135	0,01842	7,8	3,9	0,02118	0,02311	0,8835	0,8842
0,29100	0,01816	9,2	4,5	0,02137	0,02361	0,8835	0,8834
0,29070	0,01795	10,2	5,1	0,02153	0,02407	0,8822	0,8827
0,29025	0,01767	11,6	5,8	0,02174	0,02463	0,8822	0,8818

(a) E(V) = potenciais de célula em Volt.

(b) I (M) = força iônica molar

(c) γ_{H⁺} = coeficiente de atividade experimental para H⁺

(d) γ_K = coeficiente de atividade de Kielland para H⁺

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

$$\text{Equação para } E(I): \quad E = \frac{1}{3,2336 + 8,60892 I}$$

Coefficiente de correlação: $r = 0,999997$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon H^+ :

$$\ln \gamma_{H^+} = -4,0290 + 33,92 \left| \frac{1}{3,23336 + 8,60892 I} - 0,2936 \right| - \ln c_{H^+}$$

(7.1.2.1)

(m) O sistema $NaCl$ 0,0401M + $NaSO_4$ 0,5M

Tendo em vista que, equações para coeficientes de atividade iônicos em misturas de eletrólitos não são disponíveis na literatura, foi necessário trabalhar com misturas de forças iônicas pequenas, seções k e l , para possibilitar a comparação dos resultados obtidos, a partir da equação experimental para γ_i , com alguma equação teórica para o coeficiente de atividade individual, dependente da força iônica da solução.

Na presente seção, o método de diluição é utilizado para a estimativa do coeficiente de atividade do íon Cl^- na presença dos íons Na^+ e SO_4^{-2} .

Duas soluções, $NaCl$ 0,0401M e Na_2SO_4 0,5M, são misturadas, sendo a de Na_2SO_4 a diluente, e de forma que as concentrações dos dois eletrólitos não difiram muito na solução, durante a diluição.

Para efeito de comparação dos resultados obtidos com algum modelo conhecido, foi utilizado, em "primeira aproximação", o tratamento sugerido por Scatchard [47] para a determinação do coeficiente de atividade médio do NaCl na mistura NaCl (M_1) + Na₂SO₄ (M_2).

O termo "primeira aproximação" se deve ao fato de que a comparação é feita entre os valores obtidos para os coeficientes de atividade do íon Cl⁻ e aqueles obtidos através da equação de Scatchard para os coeficientes de atividade médio do NaCl. Espera-se, é claro, que tais coeficientes concordem, pelo menos, em ordem de grandeza.

No tratamento de Scatchard, a derivação do coeficiente de atividade médio de um eletrólito para uma mistura de dois eletrólitos, ou de dois componentes A e B, é utilizado o conceito de excesso de energia livre de Gibbs de mistura, definida como [48]:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{(\Delta G_m - \Delta G_m^O)}{RT} \quad (7.1.2.m.1)$$

onde ΔG_m é o aumento de energia livre de Gibbs para o processo de mistura, para um sistema real e ΔG_m^O o aumento para o sistema ideal correspondente à temperatura e pressão constantes.

Para uma mistura de dois componentes, A e B, tem-se [49]:

$$\begin{aligned} \frac{G^e}{RT} = & (n_A^* + n_B^*) \left[A_A + (A_B - A_A)y_B + B_{AB}^{(0)} y_B (1 - y_B) + \right. \\ & \left. + B_{AB}^{(1)} y_B (1 - y_B) (1 - 2y_B) \right] \end{aligned} \quad (7.1.2.m.2)$$

onde, $y_B = I_B/I$ e I_B a força iônica devida ao componente B e I a força iônica total da solução, $n_J^* = n_J \frac{1}{2} \sum_i v_{iJ} z_i^2$, sendo n_J^* o número de moles do soluto J, v_{iJ} o número de moles do íon i em 1 mol do componente J e z_i a valência do íon i.

Se a equação 7.1.2.m.2 é diferenciada com relação ao número de moles de um dado soluto, obtêm-se para os coeficientes de atividade médios para os componentes A e B:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm A} = & \frac{I_A}{v_A c_A} \left[A_A + \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) Y_B + \beta_{AB}^{(0)} Y_B + \right. \\ & + (B_{AB}^{(0)} - \beta_{AB}^{(0)}) Y_B^2 + \beta_{AB}^{(1)} Y_B + 3(B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) Y_B^2 - \\ & \left. - 2(2B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) Y_B^3 \right] \quad (7.1.2.m.3) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm B} = & \frac{I_B}{v_B c_B} \left[A_B + \alpha_B + (\alpha_A - \alpha_B) Y_A + \beta_{AB}^{(0)} Y_A + \right. \\ & + (B_{AB}^{(0)} - \beta_{AB}^{(0)}) Y_A^2 - \beta_{AB}^{(1)} Y_A - 3(B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) Y_A^2 + \\ & \left. + 2(2B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) Y_A^3 \right] \quad (7.1.2.m.4) \end{aligned}$$

Os termos que compõe as equações 7.1.2.m.3 e 7.1.2.m.4 não serão demonstrados neste trabalho, e são muito bem definidos no artigo de Wu e colaboradores [49], evitando-se assim um prolongamento desnecessário desta seção. São apresentadas apenas as e-

quações operacionais para estes termos, a partir dos dados numéricos do artigo.

A partir da equação 7.1.2.m.3, tem-se:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm \text{NaCl}} = \frac{I_{\text{NaCl}}}{v_{\text{NaCl}} m_{\text{NaCl}}} & \left[A_{\text{NaCl}} + \alpha_{\text{NaCl}} + (\alpha_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \alpha_{\text{NaCl}}) Y_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + \right. \\ & + \beta_{\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{(o)} Y_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + \\ & \left. + (B_{\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{(o)} - \beta_{\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{(o)}) Y_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^2 \right] \end{aligned} \quad (7.1.2.m.5)$$

onde:

c_{NaCl} = concentração molar

$$B_{\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{(1)} = 0$$

$$\beta_{\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{(o)} = 0$$

$$B_{\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{(o)} = -0,05821 I + 0,000146 I^3 \quad (7.1.2.m.6)$$

$$\beta_{\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{(o)} = -0,05821 I + 0,000439 I^3 \quad (7.1.2.m.7)$$

$$\alpha_{\text{NaCl}} = - \frac{0,76260}{I} \left| 1 + 1,45397 I^{1/2} - \frac{1}{1 + 1,45397 I^{1/2}} \right| -$$

$$- 2 \ln (1 + 1,45397 I^{1/2}) \left| + \right.$$

$$+ 0,04472I + 0,018616I^2 - 0,0010724I^3$$

(7.1.2.m.8)

$$\alpha_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = - \frac{1,22728}{I} \left| 1 + 1,24072I^{1/2} - \frac{1}{1 + 1,24072I^{1/2}} \right| -$$

$$- 2 n (1 + 1,24072I^{1/2}) \left| - \right.$$

$$- 0,06580I + 0,007263I^2 - 0,0001945I^3$$

(7.1.2.m.9)

$$A_{\text{NaCl}} + \alpha_{\text{NaCl}} = - \frac{2,34404I^{1/2}}{1 + 1,45397I^{1/2}} + 0,08944I + 0,02792I^2 -$$

$$- 0,001429 I^3$$

(7.1.2.m.10)

$$Y_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{3 c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{I}$$

(7.1.2.m.11)

A tabela 17 mostra os valores dos parâmetros para a equação 7.1.2.m.5, calculado a partir das equações 7.1.2.m.6 a 7.1.2.m.11, para a faixa de força iônica estudada.

Tabela 17 - Parâmetros da equação 7.1.2.m.5

I (M)	$y_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$\beta^{(o)}_{\text{NaCl, Na}_2\text{SO}_4}$	$B^{(o)}_{\text{NaCl, Na}_2\text{SO}_4}$	α_{NaCl}	$\alpha_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$A_{\text{NaCl}} + \alpha_{\text{NaCl}}$
0,0401	0	-0,002394	-0,002334	-0,03004	-0,1143	-0,3599
0,1338	0,7197	-0,007787	-0,007788	-0,14239	-0,1700	-0,5472
0,2187	0,8518	-0,012725	-0,012728	-0,15380	-0,1996	-0,6316
0,3119	0,8954	-0,018142	-0,018151	-0,15851	-0,2138	-0,6918
0,4019	0,9248	-0,023366	-0,023385	-0,15919	-0,2275	-0,7328
0,4821	0,9421	-0,028013	-0,028046	-0,15788	-0,2375	-0,7604
0,5671	0,9548	-0,032930	-0,032984	-0,15515	-0,2467	-0,7831

Aplicando agora o método de diluição ao sistema $\text{NaCl}(M_1)$
+ $\text{Na}_2\text{SO}_4(M_2)$:

Célula:

$\text{Ag}(s); \text{AgCl}(s) \mid \text{KCl}(3M) \parallel \text{KNO}_3(2M) \parallel \text{NaCl}(M_1), \text{Na}_2\text{SO}_4(M_2) \mid$ Eletrodo
seletivo
a Cl^-

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V_o : ~ 30,00 ml

Volume de diluição, ΔV : ~ 2,50 ml

Concentração inicial, c_o , de referência para Cl^- : 0,0401M

Coeficiente de atividade: 0,821, para $-\log \gamma_K = \frac{0,509 I^{1/2}}{1 + 0,984 I^{1/2}}$
de referência para Cl^-

(equação de Kielland)

Equação para a concentração de Cl^- :

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_o V_o}{V_o + \Delta V}$$

Equação para a concentração de SO_4^{-2} :

$$c_{\text{SO}_4^{-2}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^o \Delta V}{V_o + \Delta V}$$

Equação para a concentração de Na^+ :

$$c_{\text{Na}^+} = \frac{c_o V_o + 2c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^o \Delta V}{V_o + \Delta V}$$

onde $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^o = 0,5\text{M}$

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 18.

Tabela 18 - Resultados para o sistema NaCl 0,0401M + Na₂SO₄ 0,5M

E (V) ^a	c _{Cl⁻} (M)	c _{Na⁺} (M)	c _{SO₄⁻} (M)	I (M) ^b	γ _{Cl⁻} ^c
0,1164	0,0401	0,0401	0	0,0401	0,821
0,1202	0,0395	0,1017	0,0321	0,1338	0,793
0,1228	0,0351	0,1593	0,0621	0,2187	0,771
0,1254	0,0326	0,2189	0,0931	0,3119	0,745
0,1280	0,0301	0,2781	0,1239	0,4019	0,723
0,1302	0,0279	0,3307	0,1514	0,4821	0,705
0,1328	0,0256	0,3867	0,1850	0,5671	0,687

(a) E (V) = potenciais de célula em Volt.

(b) I (M) = força iônica da solução

(c) γ_{Cl⁻} = coeficiente de atividade experimental para o Cl⁻

Variação do potencial de difusão: $\Delta E_j = 0$

Equação para E(I):
$$E = \frac{1}{8,6077 - 1,9498I}$$

Coefficiente de correlação: $r = 1,0$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon Cl^- :

$$\ln \gamma_{\text{Cl}^-} = -3,4146 - 38,92 \left| \frac{1}{8,6077 - 1,9498I} - 0,1172 \right| - \ln c_{\text{Cl}^-}$$

(7.1.2.m.12)

Comparando agora os valores de γ_{Cl^-} obtidos a partir da equação 7.1.2.m.12 com aqueles obtidos a partir da equação de Scatchard, equação 7.1.2.m.5 e utilizando-se a equação de Kielland para o cálculo do coeficiente de atividade do íon Na^+ , como uma a aproximação para a estimativa do coeficiente de atividade médio a partir da relação:

$$\gamma_{\pm}^2 \text{NaCl} = \gamma_{\text{K,Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

onde γ_{Cl^-} é o coeficiente experimental e $\gamma_{\text{K,Na}^+}$ é o coeficiente de Kielland para o íon Na^+ , obtêm-se os resultados mostrados na tabela 19.

Tabela 19 - Coeficientes de atividades de Scatchard e experimentais

I (M) ^a	γ_{Cl^-} ^b	$\gamma_{\text{K,Na}^+}$ ^c	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$ ^d	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}(s)$ ^e
0,0401	0,821	0,830	0,825	0,835
0,1338	0,793	0,748	0,770	0,751
0,2187	0,771	0,711	0,740	0,711
0,3119	0,745	0,685	0,714	0,684
0,4019	0,723	0,666	0,693	0,664
0,4821	0,705	0,653	0,678	0,649
0,5671	0,687	0,641	0,663	0,636

(a) I (M) = força iônica da solução

(b) γ_{Cl^-} = coeficiente de atividade experimental para Cl^-

(c) $\gamma_{\text{K,Na}^+}$ = coeficiente de atividade de Kielland para Na^+

(d) $\gamma_{\pm\text{NaCl}}$ = coeficiente de atividade média para NaCl

(e) $\gamma_{\pm\text{NaCl}}(s)$ = coeficiente de atividade média para NaCl a partir da equação de Scatchard.

Apesar de ter sido utilizada a equação de Kielland, válida para $I \leq 0,1M$, para ajudar na comparação com o coeficiente de atividade médio de Scatchard, os valores de γ_{Cl^-} e $\gamma_{\pm NaCl}$ são da mesma ordem de grandeza daqueles previstos pela equação de Scatchard.

(n) O sistema $NaCl$ $1M$ + Na_2SO_4 $0,3329M$ para força iônica constante

É muito comum encontrar na literatura procedimentos para a determinação de coeficientes de atividade médios em misturas cujas forças iônicas são constantes [50-59]. Portanto, o método de diluição foi aplicado para a obtenção do coeficiente de atividade do íon Cl^- em uma mistura de força iônica constante durante a diluição.

Como a equação para o potencial da célula é estabelecida como uma função da força iônica e no presente caso esta variável é mantida constante, foi necessário desenvolver uma relação matemática para o potencial de célula, através da técnica de regressão, na forma $E = E(c_{NaCl}, c_{Na_2SO_4})$.

Célula:

$Ag(s); AgCl(s) | KCl(3M) || KNO_3(2M) || NaCl(M_1), Na_2SO_4(M_2) |$ Eletrodo
seletivo
a Cl^-

Condições operacionais:

Temperatura: 25°C

Volume inicial, V_0 : $\sim 30,00$ ml

Volume de diluição, ΔV : $\sim 3,00$ ml

Concentração inicial, c_0 , de referência para Cl^- : 1,002M

Coeficiente de atividade: 0,614, obtido a partir da equação de de referência para Cl^- Bates-Stokes-Robinson [43].

Equação para a concentração de Cl^- :

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + \Delta V}$$

Equação para a concentração de SO_4^{-2} :

$$c_{\text{SO}_4^{-2}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 \Delta V}{V_0 + \Delta V}$$

Equação para a concentração de Na^+ :

$$c_{\text{Na}^+} = \frac{c_0 V_0 + 2c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 \Delta V}{V_0 + \Delta V}$$

Como o método de diluição consiste em um processo contínuo de mistura, é necessário determinar a concentração da solução diluente, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0$, para que a força iônica da solução durante a diluição permaneça constante para um dado volume de diluente ΔV adicionado.

Isto se consegue a partir da equação para a força iônica da solução,

$$I = I_{\text{NaCl}} + I_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

em função das forças iônicas devidas ao NaCl e ao Na₂SO₄, obtendo-se sem muito trabalho:

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 = \frac{V_T (1 - c_{\text{NaCl}})}{3 \Delta V}$$

onde V_T é o volume total da solução, ΔV o volume de diluição e $c_{\text{NaCl}} = c_0 V_0 / (V_0 + \Delta V)$, para uma força iônica constante igual a 1,002M. No presente caso, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 = 0,3329 \text{ M}$

Para o sistema NaCl + Na₂SO₄ com força iônica constante a equação de Scatchard assume a forma operacional:

$$-\ln \gamma_{\pm \text{NaCl}}(s) = 0,41963 + 0,10463 y_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 0,000145 y_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^2$$

(7.1.2.n.1)

Resultados:

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 20.

Tabela 20 - Resultados para o sistema NaCl 1,002M + Na₂SO₄
0,3329M

E (V) ^a	c _{NaCl} (M)	c _{Na₂SO₄} (M)	γ _{Cl⁻} ^b	γ _{±NaCl} (s) ^c
0,0440	1,002	0	0,614	0,657
0,0464	0,8968	0,03493	0,622	0,650
0,0484	0,8226	0,05957	0,627	0,645
0,0550	0,7693	0,07729	0,630	0,641
0,0524	0,6936	0,10244	0,634	0,636
0,0543	0,6418	0,11965	0,638	0,633
0,0560	0,5990	0,13388	0,641	0,630

(a) E(V) = potenciais de célula em Volt

(b) γ_{Cl⁻} = coeficiente de atividade experimental para Cl⁻

(c) γ_{±NaCl} (s) = coeficiente de atividade de Scatchard para NaCl

Variação do potencial de difusão: ΔE_j = 0

Equação para E (c_{NaCl}, c_{Na₂SO₄}):

$$E = -3,146079 - 4,33461208c_{Na_2SO_4} + 7,827878 c_{NaCl} + \\ + 42,20812 c_{Na_2SO_4}^2 - 4,635024 c_{NaCl}^2 \quad (7.1.2.n.2)$$

O programa utilizado para a obtenção da equação 7.1.2.n.2. é mostrado no apêndice II.

Coefficiente de correlação: $r = 1,009$

Equação experimental para o coeficiente de atividade do íon Cl^- :

$$\ln \gamma_{\text{Cl}^-} = - 0,4857 - 38,92 |E - E_r| - \ln c_{\text{Cl}^-} \quad (7.1.2.n.3)$$

onde E e E_r são obtidos através da equação 7.1.2.n.2.

Verifica-se através da tabela 20 que apesar dos coeficientes de atividade γ_{Cl^-} e $\gamma_{\pm\text{NaCl}(s)}$, concordarem em ordem de grandeza, o comportamento é inverso, ou seja, quando, por exemplo, a concentração do NaCl diminui γ_{Cl^-} aumenta e $\gamma_{\pm\text{NaCl}(s)}$ diminui.

Este resultado é sintomático e pelo visto sugere que o íon Cl^- não percebe a presença do íon SO_4^{-2} , o íon não comum na solução, apresentando um coeficiente de atividade individual determinado pela equação de Bates-Stokes-Robinson, devido à sua contribuição para a força iônica total da solução ser maior do que a do íon SO_4^{-2} .

7.2. O método de difusão

Este método foi desenvolvido para a estimativa da atividade ou do coeficiente de atividade individual de um íon, em uma mistura de dois eletrólitos, sendo o processo de mistura resultante da difusão do eletrólito, da ponte salina de uma célula galvânica.

nica, para o interior da solução da célula, que contém um outro eletrólito de natureza diferente daquele da ponte.

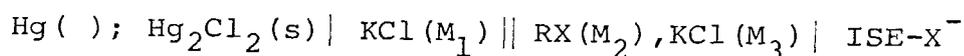
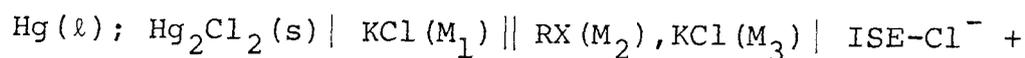
São utilizados 4 eletrodos, imersos na solução, sendo dois de referência e dois seletivos a duas espécies presentes. Uma delas proveniente da ponte salina e a outra pertencente ao eletrólito da solução.

Os dois potenciais de célula correspondentes aos pares: eletrodo de referência 1/eletrodo seletivo i e eletrodo de referência 2/eletrodo seletivo j , são registrados em função do tempo de difusão do eletrólito da ponte salina para a solução da célula e a partir dos dois conjuntos de variáveis resultantes são obtidas duas funções $E_i(t)$ e $E_j(t)$ para os dois pares de eletrodos, duas células, através da técnica de regressão linear.

Estas funções são então incorporadas a uma equação empírica para a atividade iônica de um dos íons que compõe o eletrólito da ponte salina, conforme o eletrodo seletivo utilizado.

7.2.1. A equação para a_i .

A célula completa pode ser representada como:



O sinal + indica que os quatro eletrodos encontram-se imersos na mesma solução sem existir qualquer conexão direta entre os dois pares de eletrodos, ou as duas células.

A notação ISE-Cl⁻ e ISE-X⁻ é utilizada para simbolizar os eletrodos seletivos a Cl⁻ e X⁻ respectivamente.

A concentração molar M₁ do eletrólito da ponte salina, KCl, deve ser escolhida de forma a satisfazer a condição M₁ >>> M₃ e da mesma forma, para o eletrólito principal, RX, M₂ >>> M₃.

Outro detalhe importante é que, para a derivação da equação empírica para a atividade iônica, o eletrodo seletivo utilizado, a um dos íons do eletrólito principal, deve apresentar uma seletividade parcial ao íon proveniente da ponte salina.

Para evitar o excesso de símbolos, a célula apresentada como modelo é composta por dois eletrodos de calomelano e M₁ = 3mol/l

Assim para as FEMs das células tem-se:

$$E_{X^-} = E_{X^-}^{\circ} - \frac{RT}{|z_X|F} \ln(a_{X^-} + K a_{Cl^-}^{1/|z_X|}) + E_{j,X^-} - E_r \quad (7.2.1.1)$$

e

$$E_{Cl^-} = E_{Cl^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} + E_{j,Cl^-} - E_r \quad (7.2.1.2)$$

onde K é a constante de seletividade do ISE-X⁻, E_r o potencial do eletrodo de calomelano, E_{X⁻}^o e E_{Cl⁻}^o os potenciais padrões dos eletrodos seletivos, todos considerados constantes, |z_X| o módulo da carga do íon X e E_{j,X⁻} e E_{j,Cl⁻} os potenciais de difusão das duas células.

Diferenciando-se 7.2.1.1 e 7.2.1.2, tem-se:

$$dE_{X^-} = dE_{X^-}^{\circ} - \frac{RT}{|z_X|F} d \ln(a_{X^-} + K a_{Cl^-}^{1/|z_X|}) + dE_{j,X^-} - dE_r \quad (7.2.1.3)$$

$$dE_{Cl^-} = dE_{Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} d \ln a_{Cl^-} + dE_{j,Cl^-} - dE_r \quad (7.2.1.4)$$

Como $dE_X^0 = dE_{Cl^-}^0 = dE_r = 0$, tem-se:

$$dE_X^- = - \frac{RT}{|z_X|^F} d \ln (a_X^- + K a_{Cl^-}^{1/|z_X|}) + dE_{j,X^-} \quad (7.2.1.5)$$

$$dE_{Cl^-} = - \frac{RT}{F} d \ln a_{Cl^-} + dE_{j,Cl^-} \quad (7.2.1.6)$$

ou,

$$dE_X^- = - \frac{RT}{|z_X|^F} \frac{d(a_X^- + K a_{Cl^-}^{1/|z_X|})}{(a_X^- + K a_{Cl^-}^{1/|z_X|})} + dE_{j,X^-} \quad (7.2.1.7)$$

$$dE_{Cl^-} = - \frac{RT}{F} \frac{d a_{Cl^-}}{a_{Cl^-}} + dE_{j,Cl^-} \quad (7.2.1.8)$$

Se a concentração do íon X^- satisfaz a condição $M_2 \gg M_3$, sendo portanto RX o eletrólito predominante, γ_X^- não sofre influência sensível por parte do KCl presente, fato já verificado por Shatkey [36].

Portanto a_X^- é constante e a equação 7.2.1.7 assume a forma:

$$dE_X^- = \frac{KRT}{|z_X|^2 F} \frac{a_{Cl^-}^\alpha}{a_X^- + K a_{Cl^-}^{1/|z_X|}} d a_{Cl^-} + dE_{j,X^-} \quad (7.2.1.9)$$

onde $\alpha = \frac{1}{|z_X|} - 1$

Neste estágio é sugerida a aproximação de que a geometria da membrana cerâmica dos dois eletrodos de referência são iguais, e assim $dE_{j,X^-} = dE_{j,Cl^-}$. Com esta consideração, subtraindo-se 7.2.1.8 de 7.2.1.9, tem-se:

$$dE_{X^-} - dE_{Cl^-} = - \left| \frac{KRT a_{Cl^-}^\alpha}{|z_x|^2 F (a_{X^-} + K a_{Cl^-}^{1/|z_x|})} + \frac{RT}{a_{Cl^-} F} \right| da_{Cl^-} \quad (7.2.1.10)$$

Se $a_{X^-} \gg K a_{Cl^-}^{1/|z_x|}$, uma condição facilmente conseguida com determinados eletrodos, K pequeno, tem-se:

$$dE_{X^-} - dE_{Cl^-} = \left| \frac{|z_x|^2 a_{X^-} - K a_{Cl^-}^{1/|z_x|}}{|z_x|^2 a_{X^-} a_{Cl^-}} \right| da_{Cl^-} \quad (7.2.1.11)$$

Novamente assumindo a condição $|z_x|^2 a_{X^-} \gg K a_{Cl^-}^{1/|z_x|}$, principalmente quando $|z_x| > 1$, tem-se:

$$dE_{X^-} - dE_{Cl^-} = \frac{RT}{F} d \ln a_{Cl^-} \quad (7.2.1.12)$$

Finalmente, para a atividade do íon Cl^- em função de tempo, integrando-se 7.2.1.12 entre $t = 0$ e $t = t$;

$$\ln a_{Cl^-}(t) = \ln a_{Cl^-}(t=0) + \frac{F}{RT} \left| E_{X^-}(t) - E_{X^-}(t=0) + E_{Cl^-}(t=0) - E_{Cl^-}(t) \right| \quad (7.2.1.13)$$

A atividade inicial do íon Cl^- , para $t=0$, na solução da célula completa, é pré-fixada a partir do preparo desta solução, de forma a se ter uma concentração pequena deste íon.

Deve-se evitar a condição de concentração zero para o Cl^- , como condição inicial, pois a resposta do eletrodo seletivo de Cl^- nesta situação é indefinida.

7.2.2. Parte experimental

(a) Material utilizado

Reagentes

Conforme a seção 7.2.2.a.

Equipamento

Conforme a seção 7.2.2.a, com exceção da bureta automática e foram utilizados ainda:

- Potenciômetro, Micronal B-275.
- Registrador gráfico, Sargent MR
- Registrador gráfico, Hewlett - Packard 7100 BM
- Cronômetro, Omega.

(b) Procedimento

A montagem utilizada neste método, para todos os ensaios, é esquematizada na figura 10.

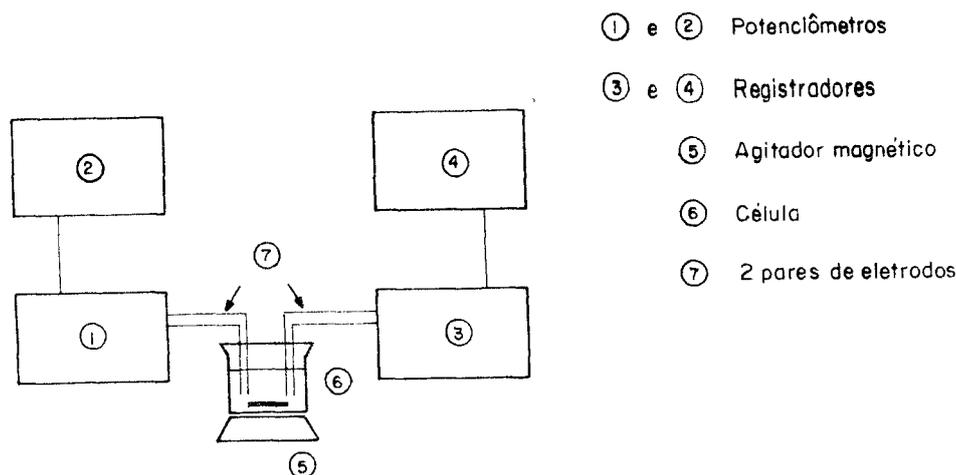


FIG. 10- Montagem utilizada no método de difusão.

- Antes da imersão dos eletrodos na solução da célula, espera-se que a temperatura estabilize em 25°C .

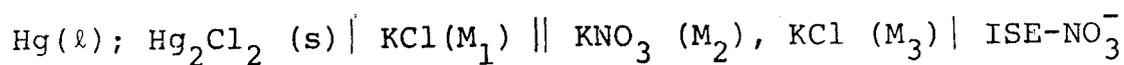
- Após a imersão dos eletrodos, registra-se os potenciais de célula indicados nos dois potenciômetros e simultaneamente inicia-se a contagem do tempo com o auxílio de um cronômetro.

- A solução deve ser constantemente agitada, permitindo-se assim uma boa homogeneização do sistema.

- Os potenciais iniciais e finais são anotados e identificados no registro gráfico assim como o tempo de medida ou de difusão.

- Se por acaso deseja-se determinar o coeficiente de atividade individual, terminado o tempo de medida estipulado, retira-se imediatamente uma aliquota da solução para a determinação analítica da concentração do íon em estudo.

Para a verificação do método foi experimentada a seguinte célula total:



onde, $M_1 = 3 \text{ mol/l}$, $M_3 = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, para quatro concentrações diferentes de KNO_3 .

As medidas das FEMs das células parciais foram efetuadas com e sem agitação, e os resultados considerados para cada solução de KNO_3 , correspondem a média de três determinações, cujas variáveis E_i e t_i são obtidas a partir dos registros gráficos.

(c) Sistema KNO_3 , $M_2 = 0,0499 \text{ mol/l}$, Solução 1.

Neste sistema foram determinados o coeficiente de atividade e a atividade individual do íon Cl^- ao final do tempo de medida, $t = 420$ segundos.

Os resultados obtidos para as FEMs das células em função do tempo de medida são mostrados na tabela 21.

Tabela 21 - FEMs para NO_3^- e Cl^- em função do tempo

$E_{\text{NO}_3^-}$ (V)	(a)	E_{Cl^-} (V)	(b)	t (seg)
0,0434		0,1938		0
0,0434		0,1930		30
0,0434		0,1922		60
0,0434		0,1914		90
0,0434		0,1906		120
0,0434		0,1897		150
0,0434		0,1890		180
0,0434		0,1880		210
0,0434		0,1875		240
0,0434		0,1868		270
0,0434		0,1862		300
0,0434		0,1855		330
0,0434		0,1849		360
0,0434		0,1843		390
0,0434		0,1837		420

(a) $E_{\text{NO}_3^-}$ = potencial da célula de NO_3^-

(b) E_{Cl^-} = potencial da célula de Cl^-

Utilizando-se a técnica de regressão linear e com a ajuda do computador, a partir dos dados da tabela 21, obtêm-se, para um coeficiente de correlação igual a 0,99997 a seguinte relação matemática para $E_{Cl^-}(t)$:

$$E_{Cl^-}(t) = \frac{1}{5,1663 + 6,766 \times 10^{-4}t} \quad (7.2.2.c)$$

Como mostrado na tabela 21, $E_{NO_3^-}$ é constante e portanto a partir da equação 7.2.2.c e 7.2.1.13, obtêm-se para as atividades iônicas do Cl^- os valores mostrados na tabela 22.

Tabela 22 - Atividades do íon Cl^- em função do tempo

t (seg)	$a_{Cl^-} \times 10^4$ (M)
0	0,87
60	0,92
120	0,97
180	1,03
240	1,09
300	1,15
360	1,22
420	1,28

A atividade inicial considerada, a_{Cl^-} ($t=0$), é obtida a partir da relação $a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-}$, onde $C_{\text{Cl}^-} = 1,08 \times 10^{-4} \text{M}$ e γ_{Cl^-} fornecido pela equação de Kielland, e que no presente caso é igual a 0,8065, para uma força iônica $I = 0,05009$.

Alíquotas de 5ml foram retiradas de cada uma das 3 determinações efetuadas ao final de 420 segundos e irradiadas em um reator TRIGA MARK I, por um fluxo de nêutrons de $4.3 \times 10^{12} \text{n/cm}^2 \text{seg}$, durante 5 minutos e as contagens efetuadas durante 5 minutos, após 10 minutos de espera. O espectro gama obtido é mostrado na figura 11.

O objetivo deste procedimento é determinar a concentração do íon Cl^- , que difunde da ponte salina para a solução da célula, a partir do Cl^{38} .

Por questão de conveniência utilizou-se a análise por nêutron-ativação, primeiro devido a elevada sensibilidade da técnica, e segundo para fugir de qualquer outra técnica analítica, comumente utilizada, como a própria potenciometria, onde as interações de natureza coulombianas influenciam substancialmente nos resultados finais.

Através da relação entre a atividade do cloreto para $t = 420$ segundos, tabela 22, e da concentração para o mesmo tempo, determinada pelo espectrometria gama, $C_{\text{Cl}^-}(420) = 1,60 \times 10^{-4} \text{M}$, o coeficiente de atividade obtido a partir da relação $a_{\text{Cl}^-}(t) = \gamma_{\text{Cl}^-}(t) = C_{\text{Cl}^-}(t)$ é igual a 0,8000.

O valor esperado para $\gamma_{\text{Cl}^-}(t)$, para a força iônica ao final de 420 segundos é de 0,8064, através da equação de Kielland.

Apesar da pequena variação da força iônica, observada na experiência, o que altera muito pouco o coeficiente de atividade do íon cloreto, o resultado obtido a partir do modelo proposto não foi discrepante com aquele previsto teoricamente. Deve-se evidenciar, que $\gamma_{Cl^-}(420)$ é uma estimativa do coeficiente de atividade individual do íon cloreto e não o seu valor real.

Tendo em vista o resultado obtido, foram determinadas as atividades iônicas para Cl^- para outras soluções de KNO_3 .

(d) Sistema KNO_3 , $M_2 = 0,000499 \text{ mol/l}$, Solução 2.

Nesta série de ensaios foram verificados os comportamentos dos potenciais em função do tempo de medida, com e sem agitação das soluções.

Os resultados obtidos para as FEMs das células em função do tempo de medida são mostrados na tabela 23, com agitação da solução.

Tabela 23 - FEMs para NO_3^- e Cl^- em função do tempo.

$E_{\text{NO}_3^-}$ (V) ^a	$t_{\text{NO}_3^-}$ (seg) ^b	E_{Cl^-} (V) ^c	t_{Cl^-} (seg) ^d
0,14893	0	0,20180	0
0,14914	52,8	0,20003	34,4
0,14946	105,8	0,19895	68,8
0,14957	158,7	0,19782	103,3
0,14973	211,6	0,19689	137,7
0,14983	264,5	0,19576	172,1
0,14997	317,3	0,19503	206,5
0,15008	370,2	0,19443	240,9
		0,19370	275,3
		0,19316	309,8
		0,19232	344,2
		0,19208	378,6
		0,19149	413,0

(a) $E_{\text{NO}_3^-}$ = potencial de célula para NO_3^- , em Volt.

(b) $t_{\text{NO}_3^-}$ = tempo de registro para o potencial, para NO_3^- , em segundos

(c) E_{Cl^-} = potencial de célula para Cl^- , em Volt

(d) t_{Cl^-} = tempo de registro para o potencial, para Cl^- , em segundos.

Equação para $E_i(t)$ a partir dos dados da tabela 23:

$$E_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{4,9947 + 5,8416 \times 10^{-4} t}$$

$$E_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{6,7066 - 1,2251 \times 10^{-4} t}$$

Coefficientes de correlação: $r_{\text{Cl}^-} = 1,0$

$$r_{\text{NO}_3^-} = 0,999998$$

Equação experimental para $a_{\text{Cl}^-}(t)$:

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{Cl}^-} = & - 9,161 + 38,92 \left| \frac{1}{6,7066 - 1,2251 \times 10^{-4} t} \right. - \\ & - \frac{1}{4,9947 + 5,8416 \times 10^{-4} t} \left. + \right. \\ & + 0,0511 \left| \right. \quad \quad \quad (7.2.2.d.1) \end{aligned}$$

- Força iônica inicial, $I_o(t=0)$: $6,079 \times 10^{-4} \text{M}$
- Concentração inicial, $c_o(t=0)$, de referência para Cl^- : $1,08 \times 10^{-4} \text{M}$
- Coeficiente de atividade inicial, γ_o : 0,9721, obtido a partir da equação de Kielland para o íon Cl^-

Os resultados obtidos para $a_{\text{Cl}^-}(t)$ a partir da equação 7.2.2.d.1, são mostrados na tabela 24.

Tabela 24 - Atividades do íon cloreto em função do tempo para a solução 2, com agitação.

t (seg)	$a_{\text{Cl}^-}(t) \times 10^4$ (M)
50	1,10
150	1,22
250	1,34
350	1,48
420	1,58

Como era de se esperar para uma variação pequena do coeficiente de atividade do íon cloreto, seção 7.2.2.c, a sua atividade aumenta quase que somente em função da sua concentração.

A título de curiosidade, o método de difusão foi aplicado na determinação da atividade do íon cloreto quando a solução não é agitada.

Os resultados para esta situação são mostrados nas tabelas 25 e 26.

Tabela 25 - FEMs para NO_3^- e Cl^- em função do tempo.

$E_{\text{NO}_3^-}$ (V) ^a	$t_{\text{NO}_3^-}$ (seg) ^b	E_{Cl^-} (V) ^c	t_{Cl^-} (seg) ^d
0,14420	0	0,20080	0
0,14470	52,9	0,20121	33,9
0,14482	105,8	0,20141	67,7
0,14504	158,7	0,20162	101,6
0,14515	211,6	0,20182	135,5
0,14526	264,5	0,20223	203,2
0,14532	317,5	0,20243	237,1
0,14560	370,2	0,20253	271,0
		0,20274	304,8
		0,20284	338,7
		0,20304	372,6
		0,20315	406,4

(a) $E_{\text{NO}_3^-}$ = potencial de célula para NO_3^- , em Volt.

(b) $t_{\text{NO}_3^-}$ = tempo de registro para o potencial, para NO_3^- , em segundos.

(c) E_{Cl^-} = potencial de célula para Cl^- , em Volt.

(d) t_{Cl^-} = tempo de registro para o potencial, para Cl^- , em segundos.

Tabela 26 - Atividades do íon Cl^- em função de tempo para a solução 2, sem agitação.

t (seg)	$a_{\text{Cl}^-}(t) \times 10^4$ (M)
50	1,04
150	1,03
250	1,02
350	1,01
450	1,00

Equação para $E_i(t)$, a partir da tabela 25:

$$E_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{4,9726 - 1,2865 \times 10^{-4}t}$$

$$E_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{6,9172 - 1,2640 \times 10^{-4}t}$$

Coefficiente de correlação:

$$r_{\text{Cl}^-} = 0,999994$$

$$r_{\text{NO}_3^-} = 0,999998$$

Equação experimental para $a_{\text{Cl}^-}(t)$:

$$\ln a_{\text{Cl}^-}(t) = -9,161 + 38,92 \left| \frac{1}{6,9172 - 1,2640 \times 10^{-4}t} \right| -$$

$$- \frac{1}{4,9726 - 1,2865 \times 10^{-4}t} +$$

$$+ 0,0565 \quad (7.2.2.d.2)$$

- Força iônica inicial, $I_o(t=0)$: $6,079 \times 10^{-4}$ M
- Concentração inicial, $c_o(t=0)$, de referência para Cl^- :
 $1,08 \times 10^{-4}$ M
- Coeficiente de atividade inicial, γ_o : 0,9721, obtido a partir da
 para o íon Cl^- equação de Kielland

Observa-se, através da tabela 26, que ao contrário da situação quando a solução é agitada, a atividade do íon Cl^- diminui quando o tempo aumenta.

Este comportamento sugere que o íon Cl^- , na solução da célula, difunde para a solução da ponte salina, KCl (3 mol/l), que é uma situação possível mas não necessária, em vista da ausência de agitação, ou melhor, da homogeneização da junção líquida.

As figuras 12, 13 e 14 mostram os gráficos de $E_{\text{NO}_3^-}$ e E_{Cl^-} em função do tempo, para determinações características com o presente sistema.

Nos dois casos apresentados nesta seção e nos que serão apresentados na seção subsequente, não se deve impressionar

com os valores fracionários para t_i , pois estes valores foram calculados a partir dos gráficos experimentais $E_i \times t_i$ onde não foi considerada a velocidade de registro dos aparelhos utilizados.

Observou-se durante as experiências, que para ambos os registradores utilizados, o comprimento das abcissas, $x = t$, apresentavam uma pequena diferença ao final de cada ensaio.

Portanto, concluiu-se que o melhor procedimento seria considerar o tempo registrado no cronômetro, como referência, para a definição desta escala no gráfico $E_i \times t_i$ e a partir do comprimento da abcissa, calcular os valores de t_i para intervalos de finidos de Δx .

Este mesmo tratamento foi utilizado nas escalas para os potenciais de célula, ordenadas, onde foram tomadas como referência as FEMs iniciais, $t = 0$ seg, e finais, $t = 420$ seg, medidas pelos potenciômetros.

- (e) Sistema KNO_3 , $M_2 = 0,0025$ mol/l , Solução 3 e
 Sistema KNO_3 , $M_2 = 0,020$ mol/l , Solução 4.

Tendo em vista que estes sistemas foram tratados da mesma forma que os anteriores, a título de simplificação, os resultados obtidos são mostrados em uma forma mais compacta e objetiva.

Em todas as situações os coeficientes de atividades iniciais para o íon Cl^- são obtidos a partir da equação de Kielland e as suas atividades individuais, determinadas através da equação 7.2.1.13.

As tabelas 27 e 28 mostram os valores das FEMs para NO_3^- e Cl^- em função do tempo, para as soluções 3 e 4, respectivamente com e sem agitação.

A tabela 29 mostra os valores das constantes das equações para $E_i(t)$, obtidas a partir da técnica de regressão linear, para as soluções 3 e 4, com e sem agitação.

A tabela 30 mostra os valores das atividades individuais do íon Cl^- em função do tempo, para as soluções 3 e 4, com e sem agitação.

As figuras de 15 a 21, mostram os gráficos de $E_{\text{NO}_3^-}$ e E_{Cl^-} em função do tempo, para determinações características com as soluções 3 e 4, com e sem agitação.

7.2.3. Comentários

Uma observação importante e retirada dos resultados para as soluções mais concentradas em KNO_3 , ou seja, a solução 1 ($M_2 = 0,04999 \text{ M}$) e solução 4 ($M_2 = 0,020 \text{ M}$).

Segundo Bates [42], Brønsted considera que "os coeficientes de atividade de substâncias presentes em pequena quantidade em uma mistura de eletrólitos, são virtualmente independentes da quantidade destas substâncias e são determinados somente pelo sal presente em maior quantidade". Isto é, supõe-se que o coeficiente de atividade do eletrólito presente em menor concentração, apresenta valores muito próximos em diferentes soluções onde as concentrações do eletrólito predominante é bem maior.

Este princípio foi verificado no presente trabalho ao considerarmos as soluções 1 e 4 onde as concentrações do nitrato de potássio (KNO_3) são bem maiores do que a concentração do íon cloreto (Cl^-). Como é observado nas tabelas 22 e 30, as atividades iônicas para o íon Cl^- são muito próximas para $t = 420 \text{ seg}$ e

$t = 450 \text{ seg}$, $1,28 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1,14 \times 10^{-4} \text{ M}$, respectivamente.

Quanto às soluções diluídas, 2 e 3, verifica-se também uma certa aproximação entre os valores da atividade do íon Cl^- , porém maiores do que para as soluções concentradas, um resultado coerente com a condição de que o coeficiente de atividade γ_{Cl^-} deve diminuir com o aumento da força iônica.

Para os sistemas sem agitação, não podem ser retiradas muitas conclusões, os ensaios realizados e resultados obtidos foram apenas de caráter ilustrativo. Porém, mesmo assim verificou-se uma concordância para o comportamento das curvas $E_i \times t_i$ em comparação com aquelas obtidas por Shatkay [36] para soluções de NaCl.

A detecção por parte do eletrodo seletivo de Cl^- , de atividades menores para o íon Cl^- , para todas as experiências sem agitação da solução da célula, já era de se esperar em vista de que na ausência de uma homogeneização forçada, os íons Cl^- provenientes da ponte salina não se distribuem uniformemente e instantaneamente na solução, a ponto de sensibilizar o eletrodo seletivo. Uma experiência aproximadamente igual e com a mesma conclusão, é sugerida para a verificação da equação para o coeficiente de difusão de um íon de Einstein-Smoluchowsky (referência 17, página 332, seção 4.2.14).

Finalmente, para se obter atividades maiores do íon Cl^- na solução da célula, espera-se tempos maiores de difusão deste íon visto que este processo é razoavelmente contínuo, quando a solução está sob agitação, Figuras 21 e 22 para um tempo de difusão de 11 minutos.

Para outros tipos de soluções é recomendada a utilização de dois eletrodos de referência, do tipo utilizado na seção

7.1.2.g com um compartimento para um eletrólito intermediário, e se o objetivo é determinar, não somente, a atividade individual do íon que difunde deste compartimento para a solução da célula, mas também o seu coeficiente de atividade, procede-se conforme a seção 7.2.2.c, utilizando-se uma técnica analítica para a determinação da concentração do íon na solução.

Um detalhe importante e que não foi mencionado, é o valor da constante de seletividade, K , do eletrodo seletivo de nitrato, ISE- NO_3^- , utilizado.

Para este eletrodo, conforme especifica o fabricante |60|, é igual a 3×10^{-3} , que é um valor conveniente para a condição;

$$|z_x|^{-2} a_{X^-} \gg \gg K a_{\text{Cl}^-}^{1/|z_x|}$$

onde nos casos estudados, $a_{\text{NO}_3^-} \gg \gg K a_{\text{Cl}^-}$.

Tabela 27 - FEMs para NO_3^- e Cl^- em função do tempo, para a solução 3, com e sem agitação.

$E_{\text{NO}_3^-}$ (V) a	$t_{\text{NO}_3^-}$ (seg)	E_{Cl^-} (V) b	t_{Cl^-} (seg)	$E_{\text{NO}_3^-}$ (V) c	$t_{\text{NO}_3^-}$ (seg)	E_{Cl^-} (V) d	t_{Cl^-} (seg)
0,11110	0	0,20300	0	0,10700	0	0,20340	0
0,11185	53,2	0,20078	35,1	0,10777	53,2	0,20392	33,9
0,11260	106,4	0,19920	70,3	0,10816	106,4	0,20417	67,9
0,11322	159,6	0,19785	105,3	0,10856	159,6	0,20436	101,9
0,11360	212,8	0,19673	140,4	0,10895	212,8	0,20449	135,8
0,11397	266,0	0,19575	175,5	0,10948	266,0	0,20458	169,8
0,11435	319,2	0,19484	210,6	0,10988	319,2	0,20469	203,8
0,11472	372,4	0,19409	245,7	0,11027	372,4	0,20477	237,7
		0,19334	280,8			0,20485	271,7
		0,19273	315,9			0,20491	305,7
		0,19216	351,0			0,20496	339,6
		0,19165	386,1			0,20500	373,6
		0,19143	421,2			0,20504	407,6

(a) $E_{\text{NO}_3^-}$ = potencial de célula para NO_3^- em Volt, solução 3, com agitação

(b) E_{Cl^-} = potencial de célula para Cl^- em Volt, solução 3, com agitação

(c) $E_{\text{NO}_3^-}$ = potencial de célula para NO_3^- em Volt, solução 3, sem agitação

(d) E_{Cl^-} = potencial de célula para Cl^- em Volt, solução 3, sem agitação

Tabela 28 - FEMs para NO_3^- e Cl^- em função do tempo, para a solução 4, com e sem agitação

$E_{\text{NO}_3^-}$ (V) a	$t_{\text{NO}_3^-}$ (seg)	E_{Cl^-} (V) b	t_{Cl^-} (seg)	$E_{\text{NO}_3^-}$ (V) c	$t_{\text{NO}_3^-}$ (seg)	E_{Cl^-} (V) d	t_{Cl^-} (seg)
0,0610	0	0,20553	0	0,0610	0	0,20523	0
0,0610	35,0	0,20451	35,0	0,0610	34,9	0,20544	34,9
0,0610	70,1	0,20372	70,1	0,0610	69,8	0,20564	69,8
0,0610	105,0	0,20321	105,0	0,0610	104,8	0,20586	104,8
0,0610	140,1	0,20275	140,1	0,0610	139,7	0,20599	139,7
0,0610	175,1	0,20225	175,1	0,0610	174,6	0,20610	174,6
0,0610	210,1	0,20191	210,1	0,0610	209,5	0,20623	209,5
0,0610	245,2	0,20158	245,2	0,0610	244,5	0,20640	244,5
0,0610	280,1	0,20125	280,1	0,0610	279,4	0,20648	279,4
0,0610	315,2	0,20099	315,2	0,0610	314,3	0,20659	314,3
0,0610	350,2	0,20076	350,2	0,0610	349,2	0,20640	349,2

(a) $E_{\text{NO}_3^-}$ = potencial de célula para NO_3^- em Volt, solução 4, com agitação

(b) E_{Cl^-} = potencial de célula para Cl^- em Volt, solução 4, com agitação.

(c) $E_{\text{NO}_3^-}$ = potencial de célula para NO_3^- em Volt, solução 4, sem agitação

(d) E_{Cl^-} = potencial de célula para Cl^- em Volt, solução 4, sem agitação

Tabela 29 - Constantes das equações $E_i(t)^*$, para as soluções 3 e 4, com e sem agitação.

Soluções	$A_{NO_3^-}$	$B_{NO_3^-} \times 10^4$	A_{Cl^-}	$B_{Cl^-} \times 10^4$
3 - com agitação	8,9563	-6,7297	4,9864	6,2121
3 - sem agitação	9,3166	-6,7041	4,9012	-0,6684
4 - com agitação	-	-	4,8892	2,8166
4 - sem agitação	-	-	4,8672	-0,8060

$$(*) \quad E_i(t) = \frac{1}{A_i + B_i t} \quad ; \quad i = NO_3^- \quad \text{ou} \quad Cl^-$$

Tabela 30 - Atividades do íon Cl^- em função do tempo para as soluções 3 e 4, com e sem agitação.

t (seg)	a $a_{\text{Cl}^-}(t) \times 10^4$	b $a_{\text{Cl}^-}(t) \times 10^4$	c $a_{\text{Cl}^-}(t) \times 10^4$	d $a_{\text{Cl}^-}(t) \times 10^4$
50	1,08	1,03	0,95	0,92
150	1,23	1,05	0,99	0,91
250	1,39	1,07	1,04	0,90
350	1,58	1,09	1,09	0,89
450	1,79	1,11	1,14	0,88

(a) $a_{\text{Cl}^-}(t)$ = atividade do íon Cl^- , solução 3, com agitação, para $I_0 = 2,6 \times 10^{-3} \text{M}$ e $\gamma_0 = 0,944$.

(b) $a_{\text{Cl}^-}(t)$ = atividade do íon Cl^- , solução 3, sem agitação, para $I_0 = 2,6 \times 10^{-3}$ e $\gamma_0 = 0,944$.

(c) $a_{\text{Cl}^-}(t)$ = atividade do íon Cl^- , solução 4, com agitação, para $I_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{M}$ e $\gamma_0 = 0,864$.

(d) $a_{\text{Cl}^-}(t)$ = atividade do íon Cl^- , solução 4, sem agitação, para $I_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{M}$ e $\gamma_0 = 0,864$.

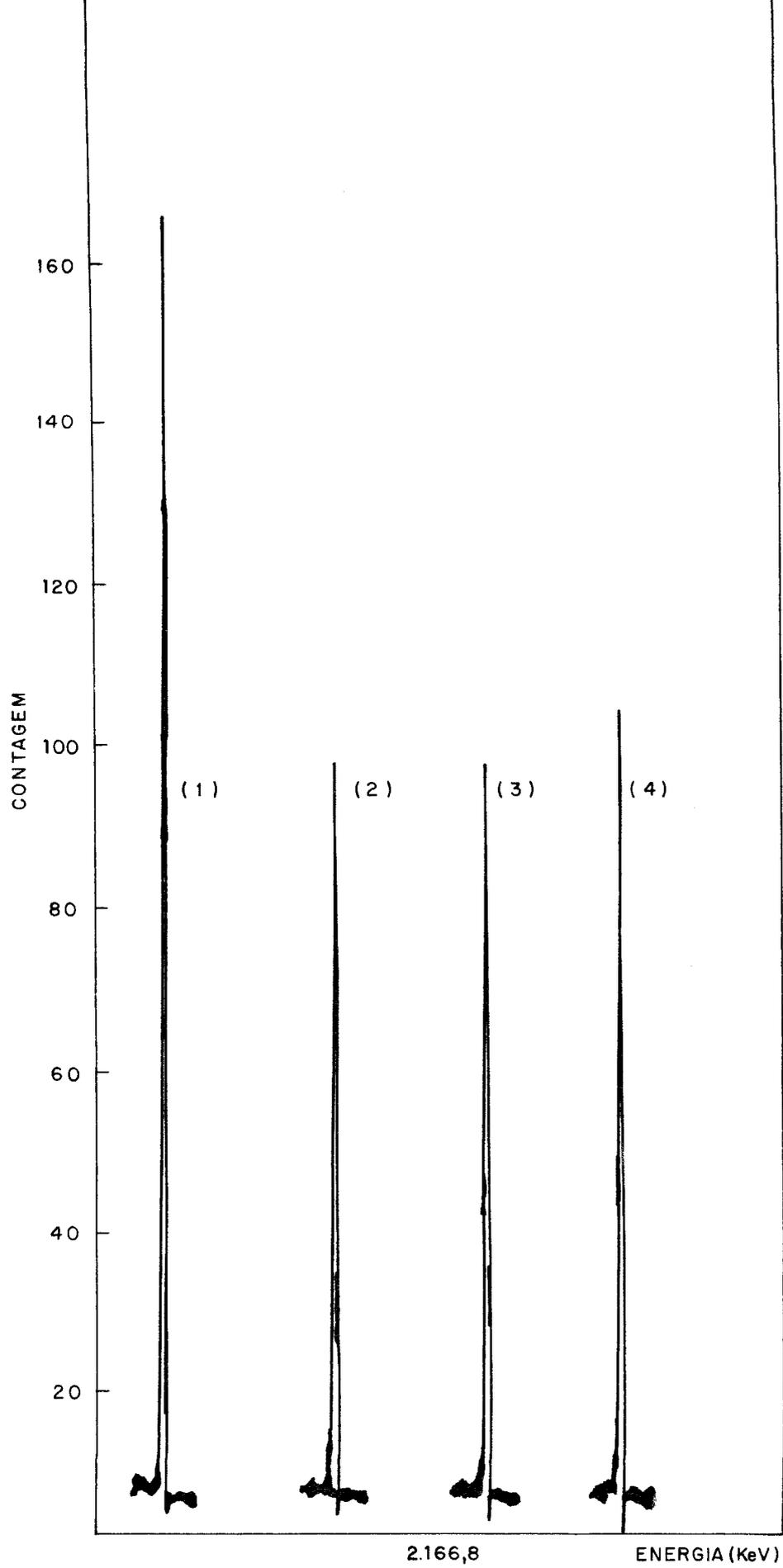
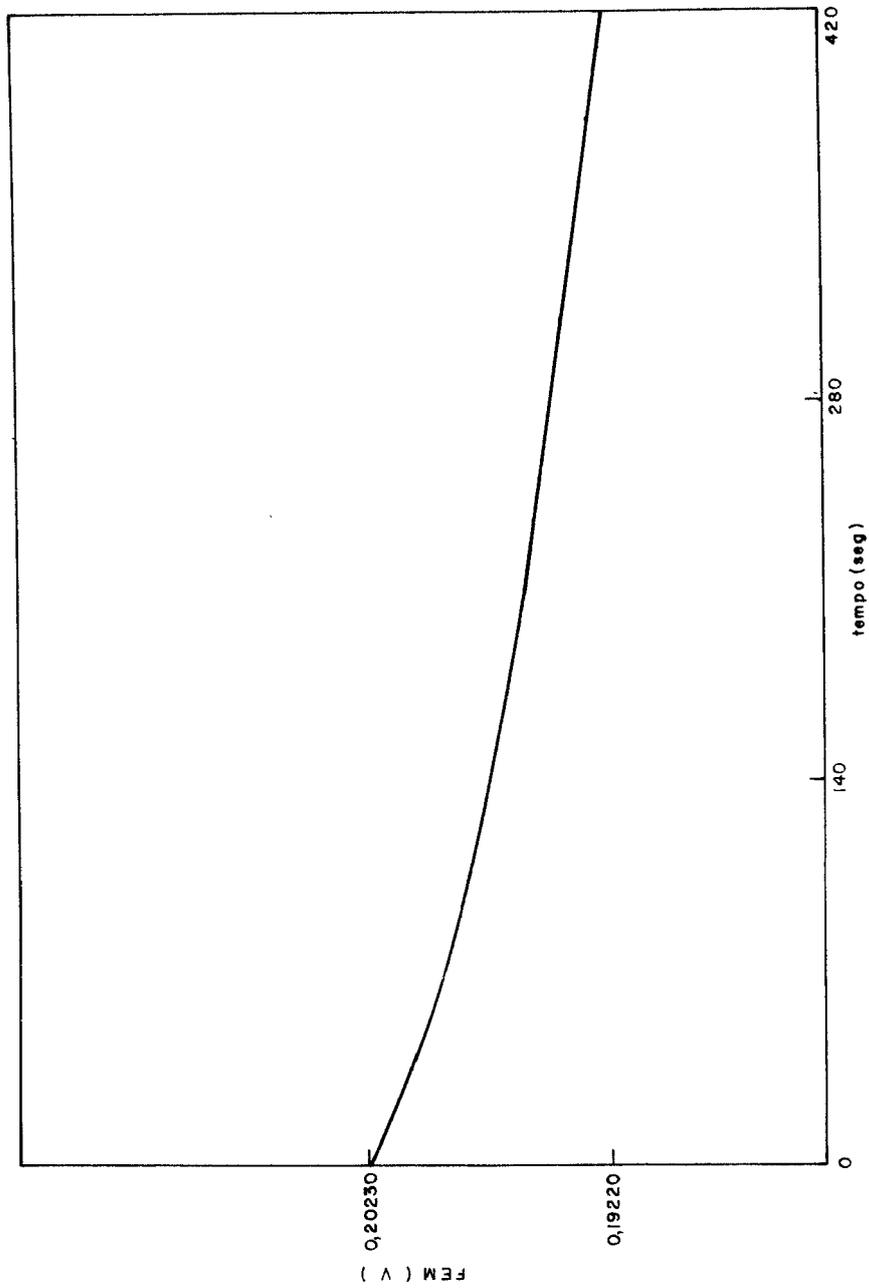


FIG.11 - Espectro γ para ^{38}Cl : (1) padrão de 10 ppm ;
(2), (3) e (4), amostras.

FIG. 12 - $E_{C_1} \times t$ para a solução 2, com agitação.

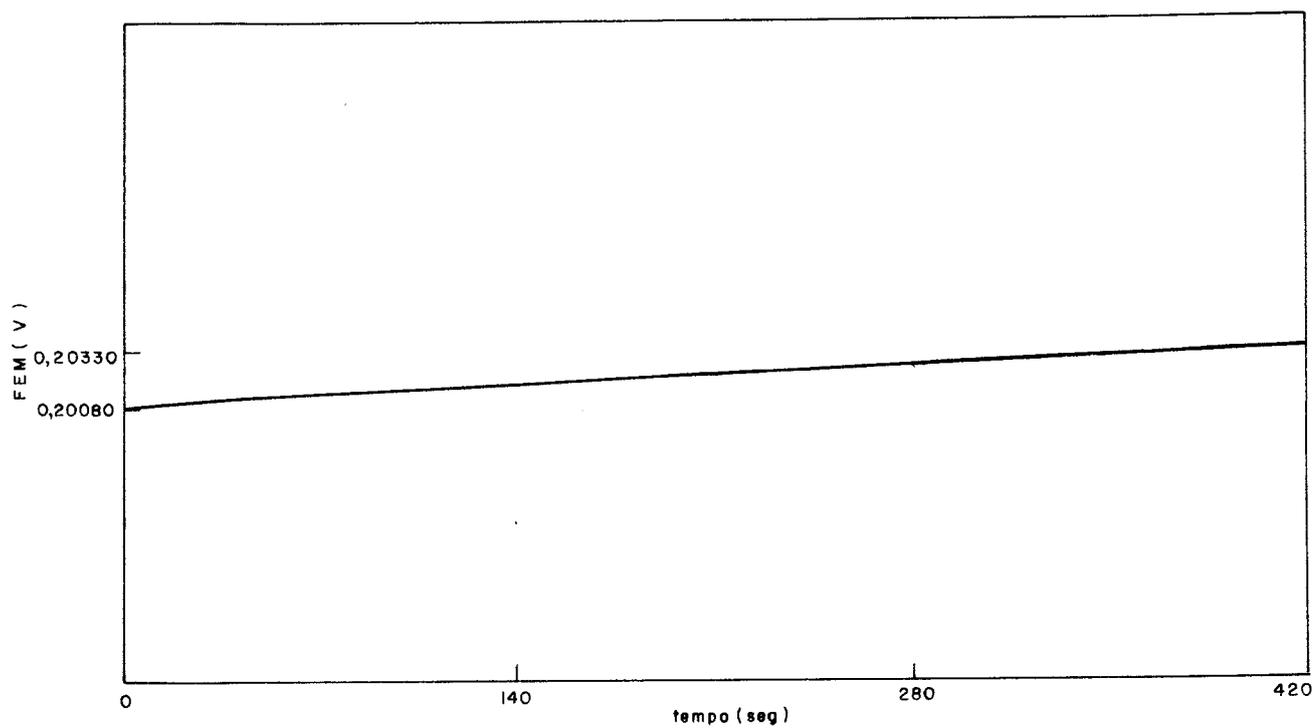


FIG.13 - E_{Cl^-} x t para a solução 2 , sem agitação.

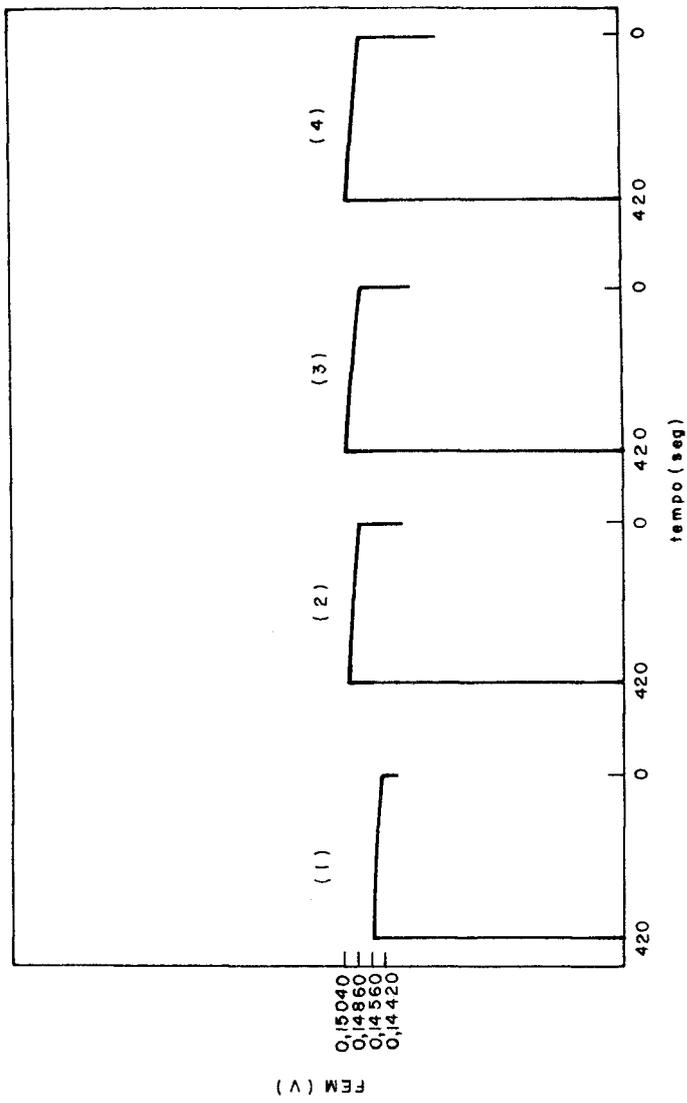


FIG. 14 - $E_{NO_3^-}$ x t para a solução 2: (1) sem agitação
(2), (3) e (4) com agitação.

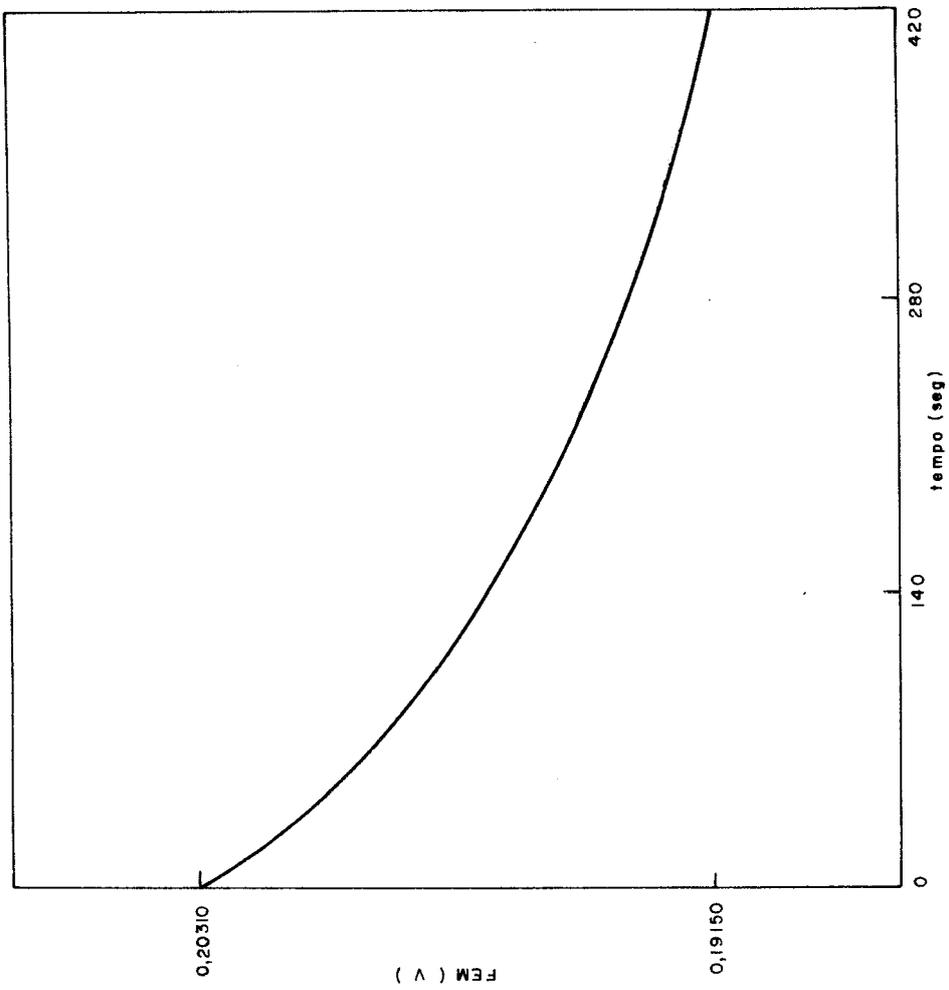


FIG. 15 - $E_{C\ell^-}$ x t para a solução 3, com agitação.

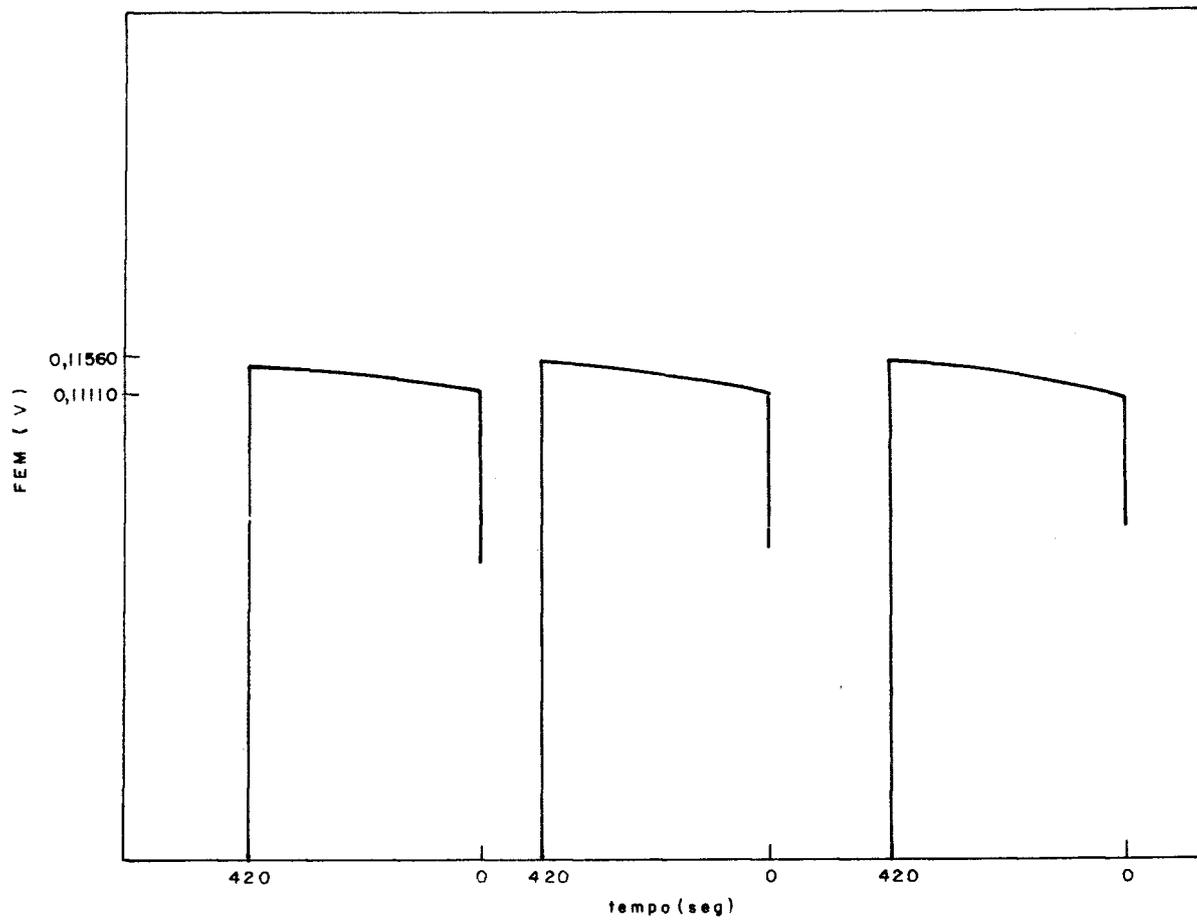


FIG. 16 - $E_{NO_3^-}$ xt para a solução 3, com agitação.

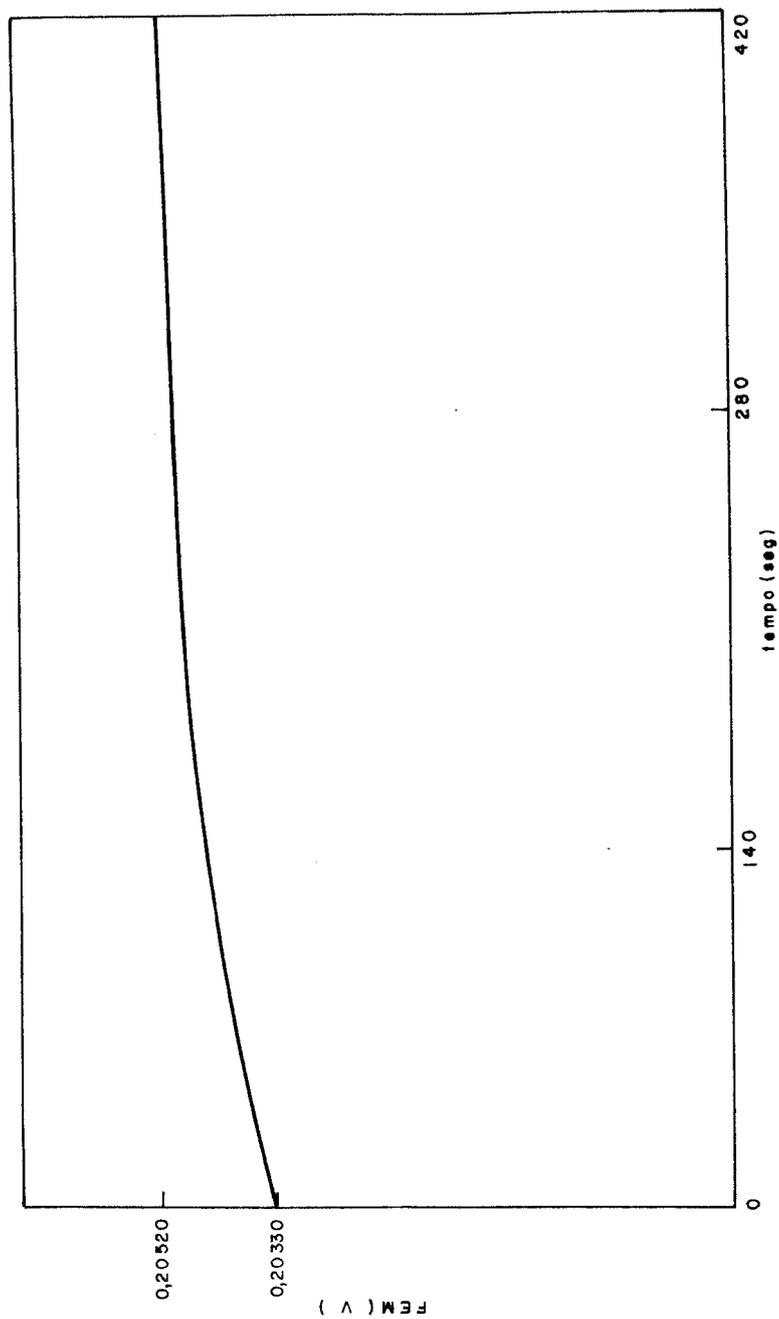


FIG. 17 - $E_{Cl^-} \times t$ para a solução 3, sem agitação.

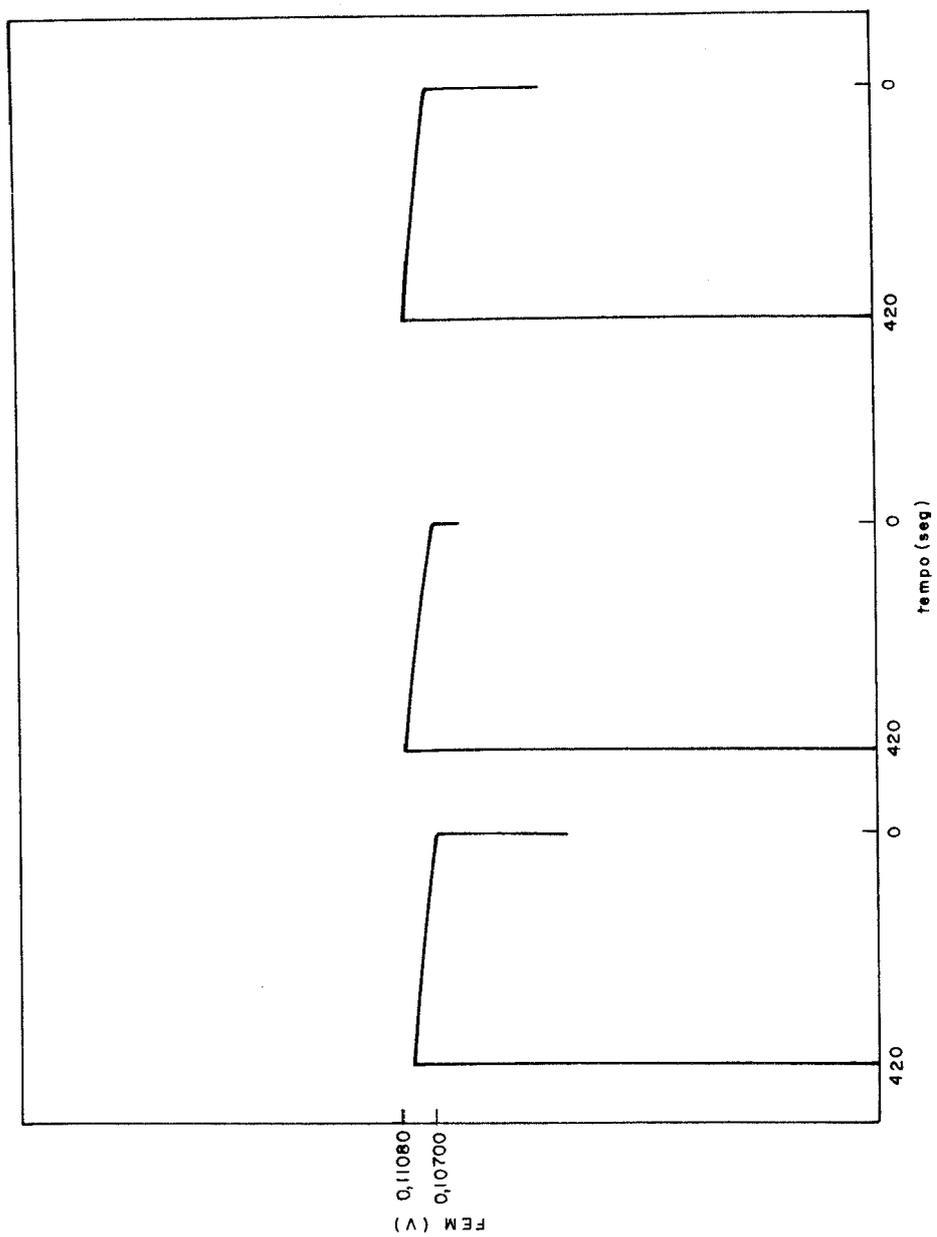


FIG. 18 - E- NO_3^- x t para a solução 3, sem agitação.

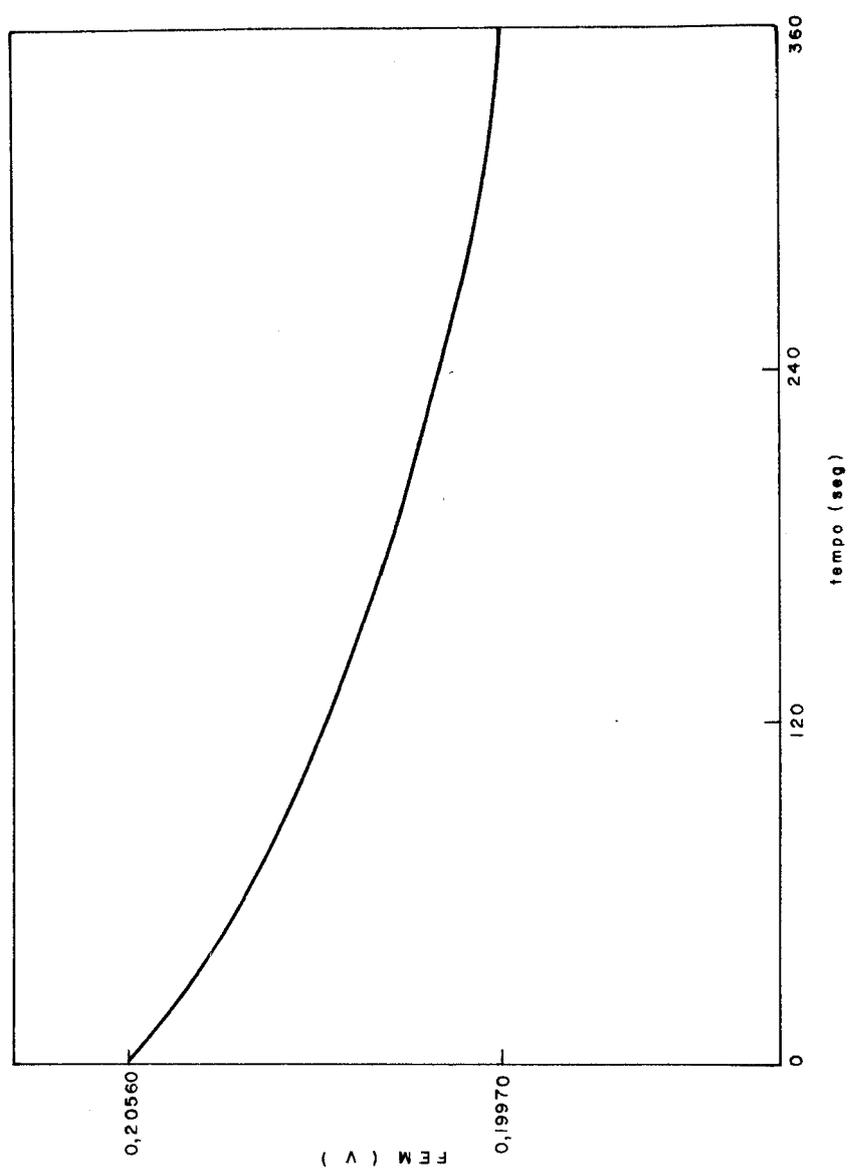


FIG. 19 - E_{Ct} x t para a solução 4, com agitação.

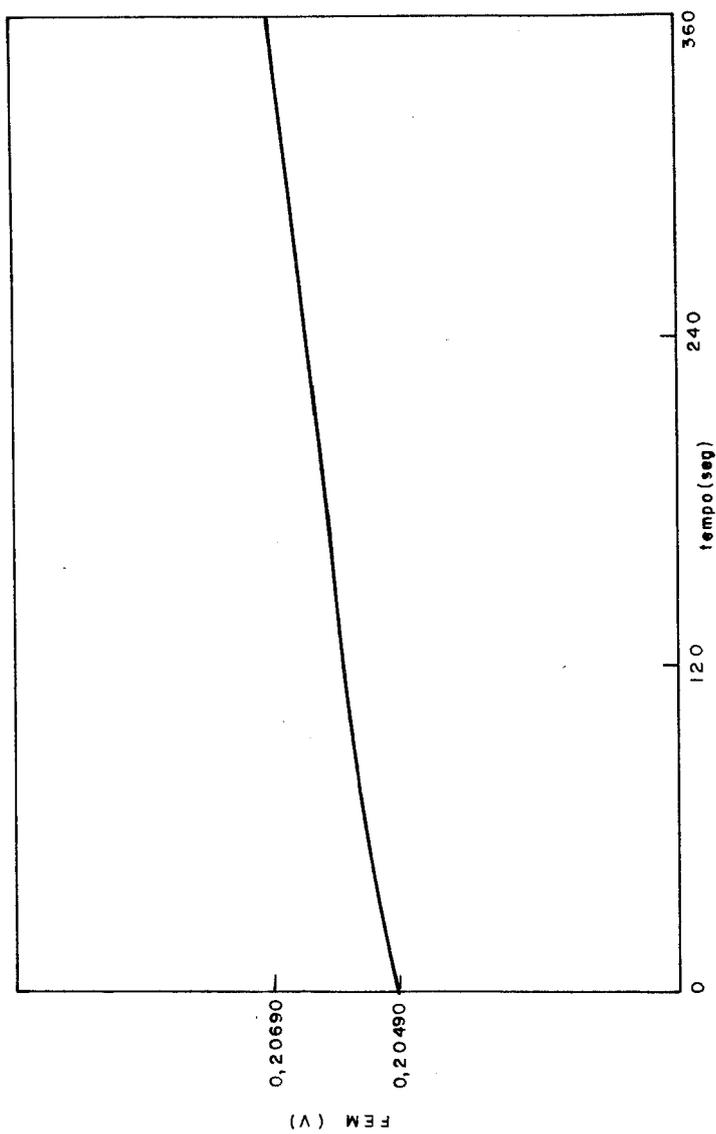


FIG. 20 - $E_{C_{\theta}} \times t$ para a solução 4, sem agitação.

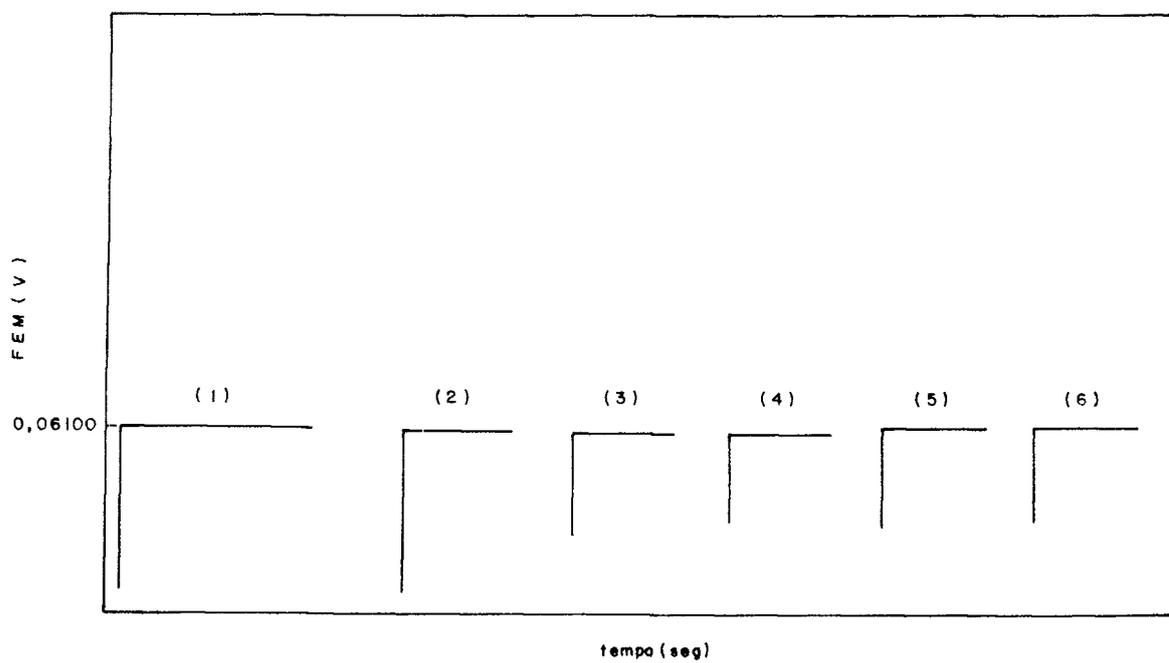


FIG.21 - $E_{NO_3^-}$ x t para a solução 4 : (1) 11 min. de difusão
 (2)e(3) com agitação
 (4),(5)e(6) sem agitação .

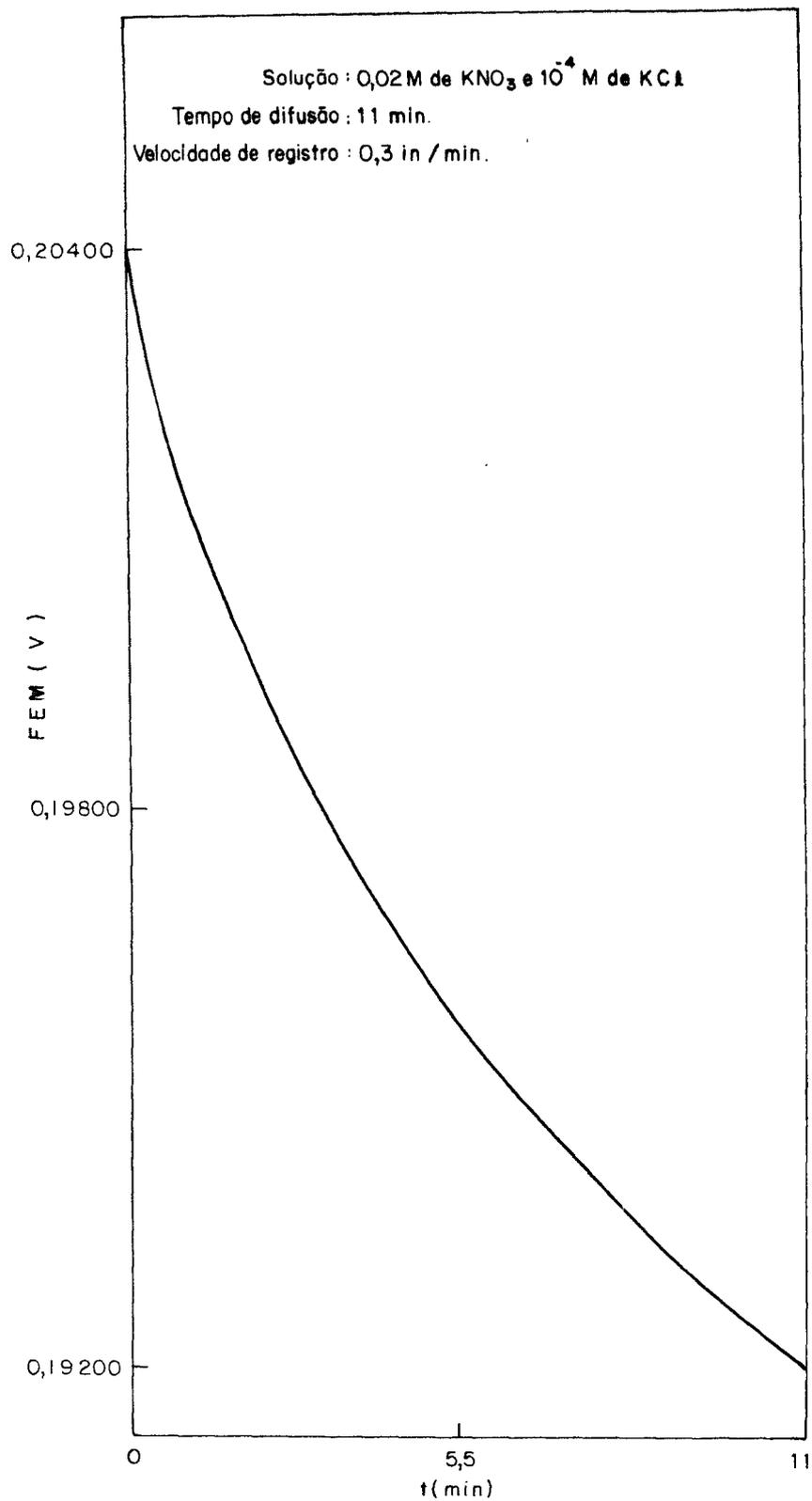


FIG.22-Variação da F.E.M. com o tempo para o eletrodo de cloreto.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no método de diluição para os coeficientes de atividade iônicos, apresentam, em média, desvios inferiores a $\pm 5\%$ daqueles obtidos pelas equações teóricas consideradas como referências.

Apesar de terem sido utilizadas apenas algumas soluções, não abrangendo-se uma variedade maior de eletrólitos, o objetivo principal do trabalho foi testar o mecanismo proposto e verificar em qual situação se pode ou não desprezar o potencial de difusão, e quando é necessária a igualdade entre as forças iônicas da solução da célula e da ponte salina.

A utilização da equação de Henderson em alguns casos, serviu apenas para mostrar a necessidade de se considerar a variação de potencial de junção líquida, quando outros tipos de eletrólitos, que não o cloreto de potássio, participam da junção.

A equação de Henderson é insuficiente para a avaliação exata do potencial de difusão em uma célula galvânica como observado no capítulo 6.

Uma das vantagens do método de diluição é a eliminação do potencial padrão da célula, na derivação da equação para o coeficiente de atividade, não havendo necessidade portanto, de um procedimento de extrapolação para a sua determinação.

Um procedimento que não deve ser desconsiderado e que muito provavelmente pode melhorar o método de diluição, é a utilização de uma célula com junção livre, de Covington, seção 5.2.

Quanto ao método de difusão, apesar do tratamento teórico sugerido não apresentar incoerências, a realização prática é reconhecidamente complexa.

Observou-se durante os ensaios realizados, que apesar dos eletrodos responderem de modo uniforme para as soluções testadas, encontrou-se dificuldade quanto a reduzida velocidade de difusão do íon Cl^- da ponte salina para a solução da célula, pois as membranas cerâmicas dos eletrodos de referência são geralmente muito compactas.

A solução para este problema consiste em utilizar membranas mais permeáveis ou trabalhar com tempos maiores de difusão.

Seria incorreto afirmar que os dois métodos desenvolvidos neste trabalho são perfeitos e que resolvem de vez o problema da determinação do coeficiente de atividade de um íon em uma solução eletrolítica.

O que foi realizado consiste apenas em uma contribuição para a estimativa deste parâmetro, onde se verificou concordâncias entre resultados experimentais e teóricos, uma condição fundamental para se definir uma propriedade de um sistema.

A constante procura de uma estimativa mais realística do coeficiente de atividade de uma espécie química é o objetivo de uma grande variedade de trabalhos que envolvem tratamentos simples como os aqui desenvolvidos e tratamentos sofisticados [61-66] como a complexa teoria de Mayer [61], uma das mais recentes contribuições para a teoria das soluções iônicas.

Entretanto, apesar de toda a sofisticação, conforme observou Pitzer [59], nem mesmo a teoria quântica-estatística foi

capaz ainda, de determinar com exatidão certos parâmetros envolvidos em propriedades de soluções eletrolíticas, como o coeficiente de atividade iônico.

Segundo Goldberg e Frank [63] a definição exata da dupla potencial de junção líquida - coeficiente de atividade iônico é ainda um problema clássico e sem resolução em Físico-Química.

O ponto de vista do autor do presente trabalho é que a definição exata do coeficiente de atividade de uma espécie iônica deva ser derivada a partir da definição de um modelo físico para a junção líquida em uma célula galvânica, com um equacionamento mais realístico do potencial de difusão, fundamentado em evidências experimentais. Mas não a partir de convenções ou de modelos puramente teóricos, os quais muitas vezes são válidos apenas para simulações de situações ideais.

APÊNDICE I

O coeficiente de atividade iônico e a sua importância em sistemas eletrolíticos.

O exemplo mais comum, onde determinar coeficientes de atividade iônicos é fundamental, advém da crescente utilização de eletrodos seletivos em diversos ramos da ciência, como por exemplo, a determinação rotineira em laboratório de análises clínicas, de Na^+ , K^+ e pH em matrizes biológicas, por potenciometria direta [1].

A avaliação precisa dos coeficientes de atividade iônicos ou individuais associados às espécies químicas em solução, é de grande interesse na tecnologia de construção de eletrodos seletivos.

Tais sondas respondem diretamente às atividades dos íons e não às suas concentrações, o que resulta como método de aproximação, a criação de escalas convencionais, não termodinâmicas, para efeito de calibração [2, 3].

Como poderíamos construir um eletrodo seletivo a íons UO_2^{++} , em solução concentrada do sal $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, sabendo-se que o seu coeficiente de atividade médio experimental, para uma solução 5M, por exemplo, é igual a 1457 [4]?

O desenvolvimento de novas membranas, seletivas para os mais diferentes tipos de íons, necessita muitas vezes do conhecimento dos coeficientes de atividade em faixas de concentração onde as equações de Debye-Hückel, e mesmo extensão destas, são totalmente inadequadas.

As dificuldades envolvidas nas indefinições exatas das contribuições individuais dos íons, para a determinação de propriedades das soluções, compreendem não somente o parâmetro coeficiente de atividade iônico mas também as propriedades a este relacionadas como a entalpia, entropia e energia livre de solvatação iônicas.

Conway [5] relaciona algumas áreas onde as informações sobre estas propriedades são importantes:

. Na especificidade em interações do tipo íon-solvente , principalmente no que diz respeito a origem das diferenças de interação que ocorrem entre cátions e ânions de mesmo tamanho com vários solventes, em particular, H_2O e D_2O .

. Nos efeitos associados íons em interações de Gurney, além das do tipo coulomb, em soluções eletrolíticas concentradas ($\geq 1,0$ M).

. No comportamento da água e outros solventes em resinas de troca iônica e em membranas, um item importante nos processos de troca iônica e eletrodiálise.

. Na especificidade de efeitos de hidratação (solvatação) na formação de pares iônicos.

. Em efeitos específicos a íons em biofísica, nas ligações iônicas em proteínas e polinucleotídes e em polieletrólitos e micelas; na permeabilidade iônica em membranas.

. Nos efeitos individuais dos íons em adsorção em interfaces (ar/água, eletrodo/água e interfaces coloidais).

. Nos comportamentos individuais na solvatação de íons , no que diz respeito a reações com transferência de fase e distribuição iônica em fases imiscíveis; funções para transferência de

íons entre vários solventes.

. Na avaliação da cinética de processos eletródicos, os quais geralmente envolvem um tipo de íon para um determinado eletrodo.

Esta breve apresentação sobre a importância em se estudar o comportamento dos coeficientes de atividade associados a espécies químicas e as áreas de aplicação deste estudo, vem complementar o assunto abordado neste trabalho o qual é quase que totalmente dirigido para aspectos mais conceituais, envolvidos na determinação deste parâmetro.

- |1| CZABAN, J.D. Electrochemical sensors in clinical chemistry: yesterday, today, tomorrow. *Analytical chemistry*, 57 (2): 345A-356A, 1985.
- |2| COVINGTON, A.K. Recent development in pH standardisation and measurement for dilute aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*, 127: 1-21, 1981.
- |3| BATES, R.G. Ion activity scales for use with selective ion-sensitive electrodes. *Pure Appl. Chem.*, 36: 407-420, 1973.
- |4| ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H. *Electrolyte solutions*, 2. ed., London, Butterworths, c1959.
- |5| CONWAY, B.E. The Evaluation and use of properties of individual ions in solution. *Journal of Solution Chemistry*, 7(10): 721-770, 1978.

APÊNDICE II

Programa utilizado na derivação da equação 7.1.2.n.2, |38|.

```

10 REM *****
20 REM ***** PROGRAMA PELOISTO *****
30 REM *****
35 IF ERR O STOP
40 DIM 4%,X1|20|, X2|20|, Y1|20|, Y2|20|
45 OPEN #2, "$LPTB"
50 PRINT "/232/"
60 INPUT 5,51; "QUAL E O NUMERO DE PONTOS?" N
61 DIM S9$|132|
62 FOR T=1 TO 132
63   LET S9$|I|="*"
64 NEXT I
65 PRINT #2;89$
66 PRINT #2; TAB (30); "PELOISTO"
67 PRINT #2;S9$
70 DIM 4%,A|5,5|,Y|5,1|
80 DIM 4%,A1|5,5|,BE|5,1|
85 PRINT #2;*/214/"
90 FOR I=1 TO N
100   PRINT "/215/"
110   INPUT "ENTRAR COM X1,X2,Y1  "X1|I|,X2|I|,Y1|I|
115   PRINT #2; TAB (5); "X1" = ";X1|I|; TAB (20);"
      X2 = ";X2|I|;" Y1 = ";Y1|I|

```

```

120 NEXT I
130 DIM 4%,G N
140 FOR I=1 TO 5
150   FOR J=1 TO 5
160     LET A|I,J|= 0
170     LET Y|J,1|= 0
180     LET A1|I,J|= 0
190     LET B|J,1|= 0
200   NEXT J
210 NEXT I
220 LET A|1,1|= N
225 PRINT #2;" /215/"
230 FOR I=1 TO N
240   LET G|I|= 0
250   LET A|1,2|= A|1,2|+X1|I|
260   LET A|1,3|= A|1,3|+X2|I|
270   LET A|1,4|= A|1,4|+X1|I|*X1|I|
280   LET A|1,5|= A|1,5|+X2|I|*X2|I|
290   LET Y|1,1|= Y |1,1|+Y1|I|
300   LET A|2,2|= A|2,2|+X1|I|^2
310   LET A|2,3|= A|2,3|+X1|I|*X2|I|
320   LET A|2,4|= A|2,4|+X1|I|^3
330   LET A|2,5|= A|2,5|+X1|I|*X2|I|^2
340   LET Y|2,1|= Y|2,1|+Y1|I|*X1|I|
350   LET A|3,4|= A|3,4|+X2|I|*X1|I|^2
360   LET A|3,3|= A|3,3|+X2|I|^2
370   LET A|3,5|= A|3,5|+X2|I|^3
380   LET A|4,4|= A|4,4|+X1|I|^4

```

```

390 LET A|4,5| = A|4,5| + X1|I|^2 * X2|I|^2
400 LET A|5,5| = A|5,5| + X2|I|^4
410 LET Y|3,1| = Y|3,5| + Y1|I| * X2|I|
420 LET Y|4,1| = Y|4,1| + Y1|I| * X1|I|^2
430 LET Y|5,1| = Y|5,1| + Y1|I| * X2|I|^2
440 NEXT I
450 FOR I=1 TO 5
460   FOR J=1 TO 5
470     IF J>I LET A|J,I| = A|I,J|
480   NEXT J
490 NEXT I
500 MAT PRINT A
510 MAT A1 = INV (A)
520 MAT B=A1*Y
530 LET M=Y|1,1|/N
540 LET H1=0
550 LET H2=0
555 PRINT #2; */215/"
560 FOR I=1 TO N
570   LET G|I| = B|1,1| + B|2,1| * X1|I| + B|3,1| * X2|I| + B|4,1| * X1|I| * X1|I| +
      + B|5,1| * X2|I| * X2|I|
575   PRINT #2; TAB (5); "VALOR EXPERIMENTAL = "; Y1|I|;
      TAB (50); " VALOR ENCONTRADO = "; G|I|
580   PRINT G|I|
590   LET H1=H1+(G|I|-M)^2
600   LET H2=H2+(Y1|I|-M)^2
610 NEXT I
615 FOR I=1 TO 5

```

```
616 PRINT #2; TAB (5); *FATOR"; I; TAB (10); B|I,1|
617 NEXT I
620 LET R= SQR (H1/H2)
630 PRINT "R = ";R
635 PRINT #2; TAB (5); "COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO * ";R
640 STOP
6161 DIM S9$|132|
```

REFERÊNCIAS

- |1| BRÖNSTED, J.N. Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions. *Journal of the American Chemical Society*, 44(5): 877-98, 1922.
- |2| MacINNES, D.A. The activities of the ions of strong electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 41: 1086-92, 1919.
- |3| HARNED, H.S. The thermodynamic properties of the ions of some electrolytes and of the hydrogen ion in solutions of tenth molal hydrochloric acid containing uni-univalent salts. *Journal of the American Chemical Society*, 42: 1808-32, 1920.
- |4| HARNED, H.S. Individual thermodynamic behaviors of ions in concentrated solutions including a discussion of the thermodynamic method of computing liquid junction potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 30: 433-56, 1926.
- |5| LEWIS, G.N. Outlines of a new system of thermodynamic chemistry. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 43: 259-93, 1907.
- |6| KORTÜM, G. *Treatise on electrochemistry*. 2nd-ed., New York, Elsevier, 1965.
- |7| GUGGENHEIM, E.A. Studies of cells with liquid-liquid junctions. Part II. Thermodynamic significance and relationship to activity coefficients. *Journal of the Physical Chemistry*, 34: 1758-66, 1930.

- |8| PLANCK, N. Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Electrolyte. *Annalen der Physik und Chemie*, 40(8): 561-76, 1890.
- |9| HENDERSON, P. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 59: 118, 1907.
- |10| HARNED, H.S. & OWEN, B.B. *The physical chemistry of electrolytic solutions*, 2. ed., New York, Reinhold, 1950.
- |11| DEBYE, P. & HÜCKEL, E. *Zeitschrift fuer Physik*, 24: 305, 1923.
- |12| GOUY, G. *Journal of Physics*, 9: 457, 1910.
- |13| MILNER, S.R. *Philosophical Magazine*, 6(23): 551, 1912.
- |14| KORTÜM, G. & BOCKRIS, J. O'M. *Textbook of electrochemistry*, vol. 1, New York, Elsevier, 1951.
- |15| FRANK, H.S. & QUIST, A.S. Pauling's model and the thermodynamic properties of water. *Journal of Chemical Physics*, 34(2): 604-10, 1961.
- |16| HALLIWELL, H.F. & NYBURG, S.C. *Transaction of the Faraday Society*, 58: 1126, 1963.
- |17| BOCKRIS, J.O'M. & REDDY, A.K.N. *Modern Electrochemistry*, New York, Plenum, c1970.
- |18| BATES, R.G.; STAPLES, B.R.; ROBINSON, R.A. Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths. *Analytical chemistry*, 42(8): 867-71, 1970.

- |19| KIELLAND, J. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 59: 1675-78, 1937.
- |20| GUGGENHEIM, E.A. & SCHINDLER, T.D. Studies of cells with liquid-liquid junctions. Part V. Standards for hydrogen ion measurements and the second dissociation constant of phosphoric acid. *Journal of Physical Chemistry*, 38: 533-41, 1934.
- |21| HITCHCOCK, D.I. The extrapolation of electromotive force measurements to unit ionic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 50: 2076-79, 1928.
- |22| BREZINSKI, D.P. Kinetic, static and stirring errors of liquid junction reference electrodes. *The Analyst*, 108: 425-42, 1983.
- |23| COVINGTON, A.K.; WHALLEY, P.D.; DAVISON, W. Procedures for the measurement of pH in low ionic strength solutions including freshwater. *The Analyst*, 108: 1528-32, 1983.
- |24| COVINGTON, A.K.; WHALLEY, P.D.; DAVISON, W. Improvements in the precision of pH measurements. A laboratory reference electrode with renewable free-diffusion liquid junction. *Analytica Chimica Acta*, 169; 221-29, 1985.
- |25| CULBERSON, C.H. *Marine electrochemistry - A practical introduction*, New York, J. Wiley, c1981.
- |26| GUGGENHEIM, E.A. A study of cells with liquid-liquid junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 52: 1315-37, 1930.

- |27| TAYLOR, P.B. Electromotive force of the cell with transference and theory of interdiffusion of electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*, 31: 1478-1500, 1927.
- |28| MORF, W.E. Calculation of liquid-junction potentials and membrane potentials on the basis of the Planck theory. *Analytical Chemistry*, 49(6): 810-13, 1977.
- |29| ÅKERLÖF, G. Investigations of sulfate solutions - Experimental methods and results on cells without liquid junction. *Journal of the American Chemical Society*, 48: 1160-78, 1926.
- |30| OWEN, B.B. & BRINKLEY, S.R. The elimination of liquid junction potentials - Part IV. The conditions of extrapolation. *Journal of the American Chemical Society*, 64:2071-75,1942.
- |31| BATES, R.G. et alii: Determination of mean activity coefficients with ion-selective electrodes. *Analytical chemistry*, 55(8): 1275-80, 1983.
- |32| KORYTA, J. Theory and applications of ion-selective electrodes. Part I: *Analytica Chimica Acta*, 61: 329-411,1972. Part II: *Analytica Chimica Acta*, 91: 1-85, 1977. Part III: *Analytica Chimica Acta*, 111: 1-56, 1979. Part IV: *Analytica Chimica Acta*, 139: 1-51, 1982. Part V: *Analytica Chimica Acta*, 159: 1-46, 1984. Part VI: *Analytica Chimica Acta*, 183: 1-46, 1986.
- |33| HARNED, H.S. & BRUMBAUGH, N. J. The activity coefficient of hydrochloric acid in aqueous salt solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 44: 2729-48, 1922.

- | 34 | LECKEY, J. H. & HORNE, F.H. Time-dependent cell potential and single-ion activity coefficients for a concentration cell with liquid junction. *Journal of Physical Chemistry*, 85: 2504-11, 1981.
- | 35 | TOLEDO, G.L. & OVALLE, I.I. *Estatística básica*, 2 ed., São Paulo, Atlas, 1987.
- | 36 | SHATKAY, A. Further study of individual ion activities in pure aqueous sodium chloride solution. *Talanta*, 17(5): 381-90, 1970.
- | 37 | MORITA, T. & ASSUMPÇÃO, R.M. *Manual de solução, reagentes e solventes*, 2. ed., São Paulo, E. Blücher, 1972.
- | 38 | SABINO, C.V.S. Informação pessoal.
- | 39 | ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H. *Electrolyte solutions*, 2.ed., London, Butterworths, 1959.
- | 40 | CHEMICAL RUBBER COMPANY, Cleveland. *Handbook of chemistry and physics*, 62. ed. Boca Raton, CRC Press, 1981.
- | 41 | QUAGLIA, L. et alii. *Surface treatment of non-ferrous metals for the purpose of gas analysis*. Luxembourg, Commission of the European Communities, 1976. (Eurisotop report, 90).
- | 42 | BATES, R.G. *Determination of pH - Theory and Practice*, 2. ed., New York, J. Wiley, 1964.
- | 43 | LANGE, Adolph Lange. *Lange's handbook of chemistry*, 11. ed., New York, McGraw-Hill, 1973.
- | 44 | BATES, R.G. Further Studies of the hydration model for ionic activities in unassociated electrolytes. *Analytical Chemistry*, 58: 2939-43, 1986.

- [45] BJERRUM, N.Z. *Zeitschrift fuer Anorganische and Allgemeine Chemie*, 109: 275, 1920.
- [46] LIETZKE, M.H. & STOUGHTON, R.W. The calculation of activity coefficients from osmotic coefficient data. *Journal of Physical Chemistry*, 66: 508-9, 1962.
- [47] SCATCHARD, G. Osmotic coefficients and activity coefficients in mixed electrolyte solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 83: 2636-42, 1961.
- [48] GUGGENHEIM, E.A. *Thermodynamics - An advanced treatment for chemists and physicists*, 5.ed., Amsterdam, North-Holland, 1967.
- [49] WU, Y.C.; RUSH, R.M.; SCATCHARD, G. Osmotic and activity coefficients for binary mixtures of sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate, and magnesium chloride in water at 25°C. I. Isopiestic measurements on the four systems with common ions. *Journal of Physical Chemistry*, 72: 4048-53, 1968.
- [50] MOORE, T.E.; GOOTMAN, E.A.; YATES, P.C. Activities of transition metal chlorides in aqueous hydrochloric acid mixtures. I. Nickel (II) chloride and cobalt (II) chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 77: 298-304, 1955.
- [51] HARNED, H.S. & GARY, R. The activity coefficient of hydrochloric acid in concentrated aqueous higher valence type chloride solutions at 25°C. II. The system hydrochloric acid-strontium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 77: 1994-5, 1955.

- |52| HARNED, H.S. & GARY, R. The activity coefficient of hydrochloric acid in concentrated aqueous higher valence type chloride solutions at 25°C. I. The system hydrochloric acid-barium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 76: 5924-27, 1954.
- |53| HARNED, H.S. & GARY, R. The activity coefficient of hydrochloric acid in concentrated aqueous higher valence type chloride solutions at 25°C. III. The system hydrochloric acid-aluminum chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 77: 4695-7, 1955.
- |54| MEYER, J.N. et alii: Activity coefficients in aqueous zinc chloride-hydrochloric acid solutions, and their application to cation exchange data. *Journal of the American Chemical Society*, 79: 1024-28, 1957.
- |55| SCHONHORN, H. & GREGOR, H.P. Multilayer membrane electrodes. III. Activity of alkaline earth salts in mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 83: 3576-9, 1961.
- |56| ROBINSON, R.A. Activity coefficients of sodium chloride and potassium chloride in mixed aqueous solutions at 25°C. *Journal of Physical Chemistry*, 65: 662-7, 1961.
- |57| WU, Y.C.; RUSH, R.M.; SCATCHARD, G. Osmotic and activity coefficients for binary mixtures of sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate, and magnesium chloride in water at 25°C. II. Isopiestic and electromotive force measurements on the two systems without common ions. *Journal of Physical Chemistry*, 73: 2047-53, 1969.

- [58] SCATCHARD, G.; RUSH, R.M.; JOHNSON, J.S. Osmotic and activity coefficients for binary mixtures of sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate, and magnesium chloride in water at 25°C. III. Treatment with the ions as components. *Journal of Physical Chemistry*, 74: 3786-96, 1970.
- [59] PITZER, K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry*, 77: 268-77, 1973.
- [60] METROHM, Herisau - Nitrate ion-selective electrode. Herisau, 1980.
- [61] MAYER, J.E. The theory of ionic solutions. *Journal of Chemical Physics*, 18: 1426-36, 1950.
- [62] CARD, D.N. & VALLEAU, J.P. Monte Carlo study of the thermodynamics of electrolyte solutions. *Journal of Chemical Physics*, 52: 6232-40, 1970.
- [63] GOLDBERG, R.N. & FRANK, H.S. Liquid junction potentials and single-ion activities by computer simulation. I. The concentration cell with transference. *Journal of Physical Chemistry*, 76: 1758-62, 1972.
- [64] MEERON, E. Mayer's treatment of ionic solutions. *Journal of Chemical Physics*, 26: 804-806, 1957.
- [65] RAMANATHAN, P.S. & FRIEDMAN, H.L. Study of a refined model for aqueous 1-1 electrolytes. *Journal of Chemical Physics*, 54: 1086-1099, 1971.
- [66] FRIEDMAN, H.L. Mayer's ionic solution theory applied to electrolyte mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 32: 1134-49, 1960.