

# Química Analítica Avançada I

Profa. Dra. Lívia Flório Sgobbi  
[livia\\_sgobbi@ufg.br](mailto:livia_sgobbi@ufg.br)



# Equilíbrio Iônico

- O valor de uma **constante de equilíbrio** independe dos seguintes fatores:
  - Pressão;
  - Concentração.
- A **temperatura** altera a constante de equilíbrio
  - Para certas reações, o aumento de temperatura aumenta a constante.
  - Para outras, o aumento de temperatura diminui a constante.
  - E ainda, a constante pode permanecer quase invariante para algumas reações.



# Equilíbrio Iônico

- É preciso considerar no uso das constantes de equilíbrio, as **temperaturas** para as quais foram determinadas.
- As equações abaixo são rigorosamente aplicáveis somente a sistemas com **comportamento ideal**:

$$K = \frac{[G]^g [H]^h \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \text{ou} \quad K = \frac{p_G^g \times p_H^h \times \dots}{p_A^a \times p_B^b \times \dots}$$



# Equilíbrio Iônico

- Tais equações são derivadas à base de considerações cinéticas, sem levar em conta todas as **interações** que podem atingir os reagentes e os produtos da reação.
- Os desvios em relação ao comportamento ideal para **sistemas gasosos** a pressões moderadas e temperaturas elevadas é pequeno.
- O mesmo vale para sistemas formados por **soluções diluídas**. **Por quê?**



# Equilíbrio Iônico

- Isso não ocorre no caso de sistemas envolvendo **participação de íons**.
- É preciso considerar a presença de **forças coulombianas** de longo raio de ação atuando entre os íons.
- Este tipo de interação influi sobre o comportamento dos íons participantes do equilíbrio, diminuindo a eficiência de ação de cada espécie iônica na determinação da posição do equilíbrio químico.



# Equilíbrio Iônico

- Assim, o valor da constante de equilíbrio na forma do simples quociente das concentrações depende da **espécie e número de todos os íons** presentes na solução, inclusive aqueles que não tomam parte da reação.
- Considerando, a presença de interações semelhantes, foi introduzido o conceito de atividade:

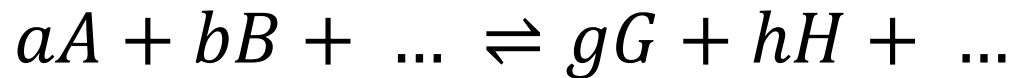
$$a_i = \gamma_i [i]$$

- Onde  $a_i$  é a atividade da espécie  $i$ ,  $[i]$  é a concentração molar da espécie  $i$ , e  $\gamma_i$  o coeficiente de atividade (adimensional).



# Equilíbrio Iônico

- A verdadeira constante de equilíbrio é dada pelo quociente das atividades dos componentes:



$$K = \frac{a_G^g \times a_H^h \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots}$$

A constante  $K$  é denominada constante de equilíbrio termodinâmica.



# Equilíbrio Iônico

- Para concentrações muito baixas, os coeficientes de atividade são aproximadamente igual a um ( $\gamma_i \sim 1$ ).
- Assim, as concentrações molares são iguais a atividade:

$$a_i = [i]$$



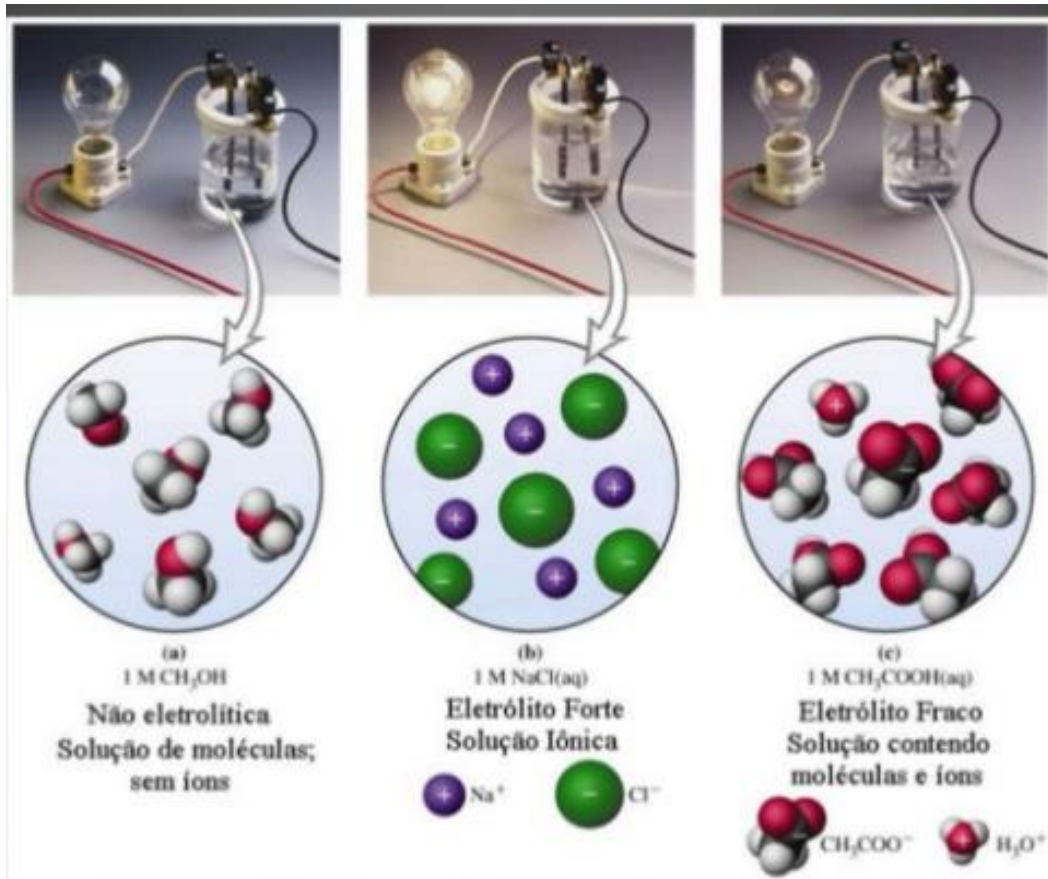


# Água como solvente ionizante

- A água é o **solvente ionizante** mais importante.
- O solvente não é apenas o “provedor” de espaço para movimentação das partículas do soluto.
- Possibilita ao **eletrólito** manifestar suas propriedades.
- Exerce papel ativo na produção, a partir do cristal eletricamente inerte, líquido ou gás, das partículas carregadas móveis no seio da solução.

# Água como solvente ionizante

- O que é uma solução com eletrólitos?



Soluções que podem  
conduzir eletricidade.



# Água como solvente ionizante

- **Eletrólitos fortes:** íons em quantidades significativas de espécies moleculares (não condutoras).
- **Eletrólitos fracos:** parcialmente dissociados em íons em concentrações moderadas. Aumento da dissociação em concentrações menores.



# Água como solvente ionizante

- Os processos que ocorrem na dissolução de eletrólitos são:
  - A separação de íons pré-existentes no caso de compostos iônicos;
  - A ruptura de ligação covalentes no caso de compostos não-iônicos que se dissolvam formando íons;
  - A hidratação de íons oriundos do soluto.

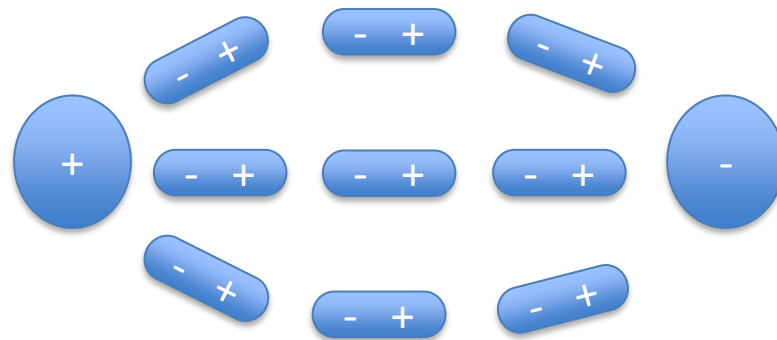


# Água como solvente ionizante

- A elevada constante dielétrica do solvente enfraquece as atrações eletrostáticas entre os íons opostamente carregados do soluto facilitando a separação destes.
- Constante dielétrica: mede a capacidade de uma substância de isolar cargas umas das outras.
- Geralmente, a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) de um solvente é uma medida de sua polaridade. Quanto maior  $\epsilon$ , maior a polaridade e maior é a capacidade do solvente para estabilizar cargas.

# Água como solvente ionizante

- As moléculas polares do solvente tendem a se alinhar entre pares de íons opostamente carregados.



Alinhamento de moléculas polares de solvente entre íons opostamente carregados.



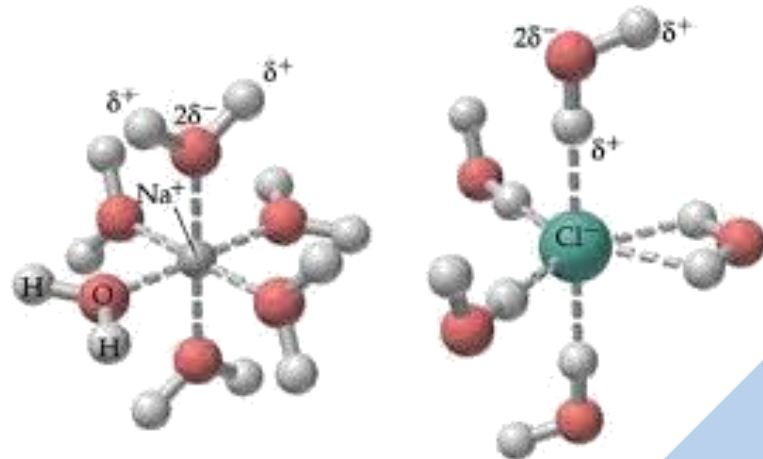
# Água como solvente ionizante

- Quanto **maior** a constante dielétrica do meio, **menor** a força necessária para separar dois íons com cargas opostas.
- A constante dielétrica da água é 78,3 a 25°C, isso significa que duas cargas elétricas opostas se atraem, na água, com uma força de mesma magnitude menor que no vácuo.

# Água como solvente ionizante

- Hidratação dos íons e a dissolução:
  - A atração eletrostática entre os íons e as moléculas dipolares da água facilita a passagem dos íons para o meio do solvente.
  - Os íons positivos atraem as extremidades negativas da molécula de água circunvizinhas. Algo semelhante ocorre com os íons negativos.

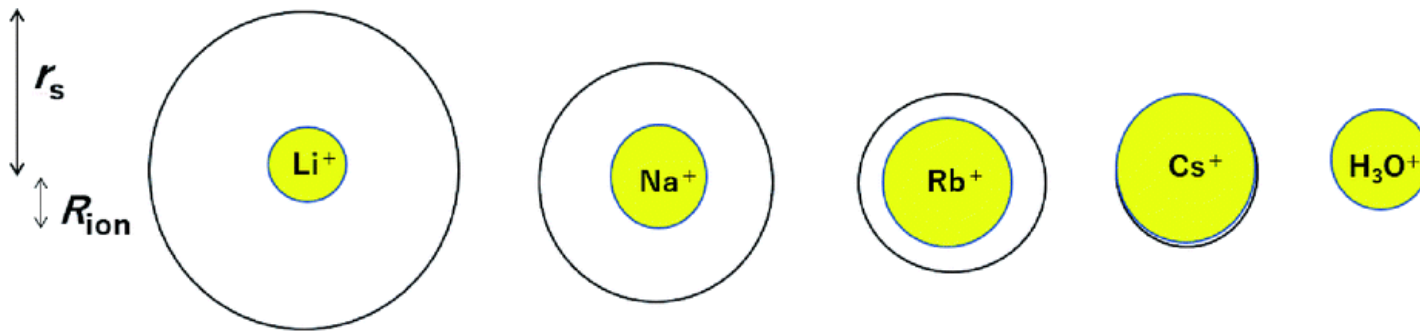
**Interação dipolo-dipolo:**  
atração eletrostática entre íons do soluto e moléculas polares solvente.





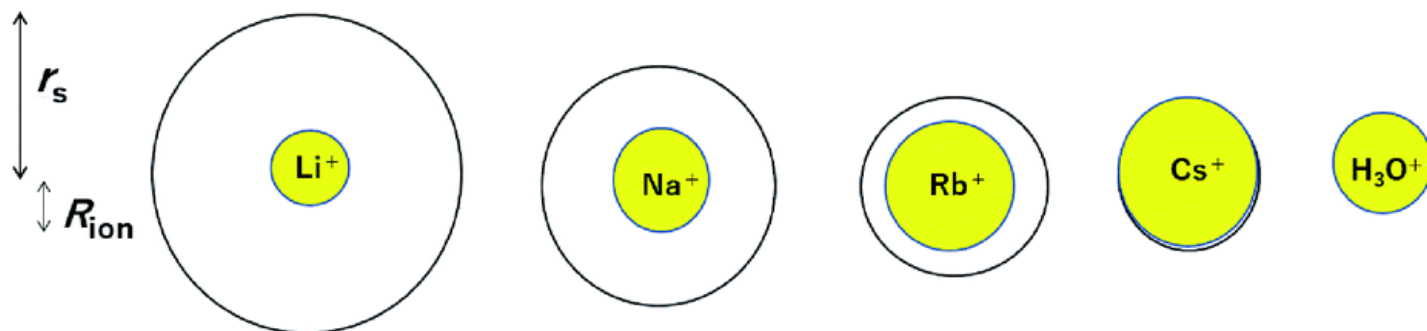
# Água como solvente ionizante

- As atrações do tipo dipolo-dipolo são relativamente fracas.
- A interação é mais pronunciada quanto maior a carga do íon e menor seu tamanho.
- Em geral, a interação é mais forte com íons positivos do que com os negativos, pois costumam ser menores.
- A ordem dos valores de hidratação para cátions monovalentes é:  
 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > H^+$



# Água como solvente ionizante

Ion	Bare ion size (Å)	Hydrated ion size (Å)	Ionic conductivity (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	1.15 <sup>b</sup>	2.80 <sup>b</sup>	350.1 <sup>a</sup>
Li <sup>+</sup>	0.60 <sup>c</sup>	3.82 <sup>b,c</sup>	38.69 <sup>a</sup>
Na <sup>+</sup>	0.95 <sup>c</sup>	3.58 <sup>b,c</sup>	50.11 <sup>a</sup>
K <sup>+</sup>	1.33 <sup>c</sup>	3.31 <sup>b,c</sup>	73.5 <sup>a</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.48 <sup>b,c</sup>	3.31 <sup>b,c</sup>	73.7 <sup>a</sup>
Mg <sup>2+</sup>	0.72 <sup>a,b</sup>	4.28 <sup>b,c</sup>	106.12 <sup>a</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1.00 <sup>b</sup>	4.12 <sup>b,c</sup>	119 <sup>a</sup>
Ba <sup>2+</sup>	1.35 <sup>c</sup>	4.04 <sup>c</sup>	127.8 <sup>a</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.81 <sup>a,c</sup>	3.32 <sup>b,c</sup>	76.31 <sup>a</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.64 <sup>c</sup>	3.35 <sup>c</sup>	71.42 <sup>a</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.90 <sup>c</sup>	3.79 <sup>c</sup>	160.0 <sup>a</sup>
OH <sup>-</sup>	1.76 <sup>c</sup>	3.00 <sup>b,c</sup>	198 <sup>a</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.92 <sup>c</sup>	3.38 <sup>c</sup>	67.3 <sup>a</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2.23 <sup>d</sup>	3.39 <sup>d</sup>	207 <sup>a</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.66 <sup>c</sup>	3.94 <sup>c</sup>	138.6 <sup>a</sup>





# Água como solvente ionizante

- Muitos **compostos não-iônicos** também se dissolvem em água originando íons.
- A ionização envolve a ruptura de ligações covalente provocada por reação entre a molécula de soluto e o solvente.
- Ao processo de ionização, se sobrepõe a hidratação dos íons resultantes.
- As substâncias não-iônicas que se comportam assim são denominadas, pseudo-eletrólitos.
- Exemplos: Ácidos e sais não-iônicos (cloreto de berílio).



# Teoria das soluções iônicas

- A teoria da dissolução eletrolítica de Arrhenius foi formulada como uma tentativa para explicar as propriedades coligativas dos eletrólitos e a condutividade elétrica das soluções iônicas.
- A teoria postula os seguintes pontos:
  - a) Os ácidos, bases e sais, quando dissolvidos em água se ionizam espontaneamente em íons.
  - b) A carga total dos cátions é igual à dos ânions, permanecendo a solução eletricamente neutra.
  - c) O grau de dissociação é dado como dependendo da concentração e aumentando com a diluição, sendo que somente na diluição infinita a ionização seria completa.
  - d) A condutividade da solução está relacionada com a fração ionizada.



# Teoria das soluções iônicas

- A teoria da dissolução eletrolítica teve enorme sucesso inicial na descrição do comportamento dos soluções de **eletrólitos fracos**.
- Permitiu determinar a constante de ionização de ácidos e bases fracos por medidas da **condutividade da solução**.
- Considere uma solução diluída de um eletrólito fraco univalente AB:



Temos que:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

# Teoria das soluções iônicas

- Se  $C$  for a concentração molar total do eletrólito dissolvido e  $\alpha$  a fração ionizada, a constante de equilíbrio fica (dedução):

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{(C\alpha)(C\alpha)}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

A equação  $K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$  é conhecida como a **Lei de Ostwald**, usada para avaliar a constante de ionização de eletrólitos fracos em função da concentração molar e grau de ionização.

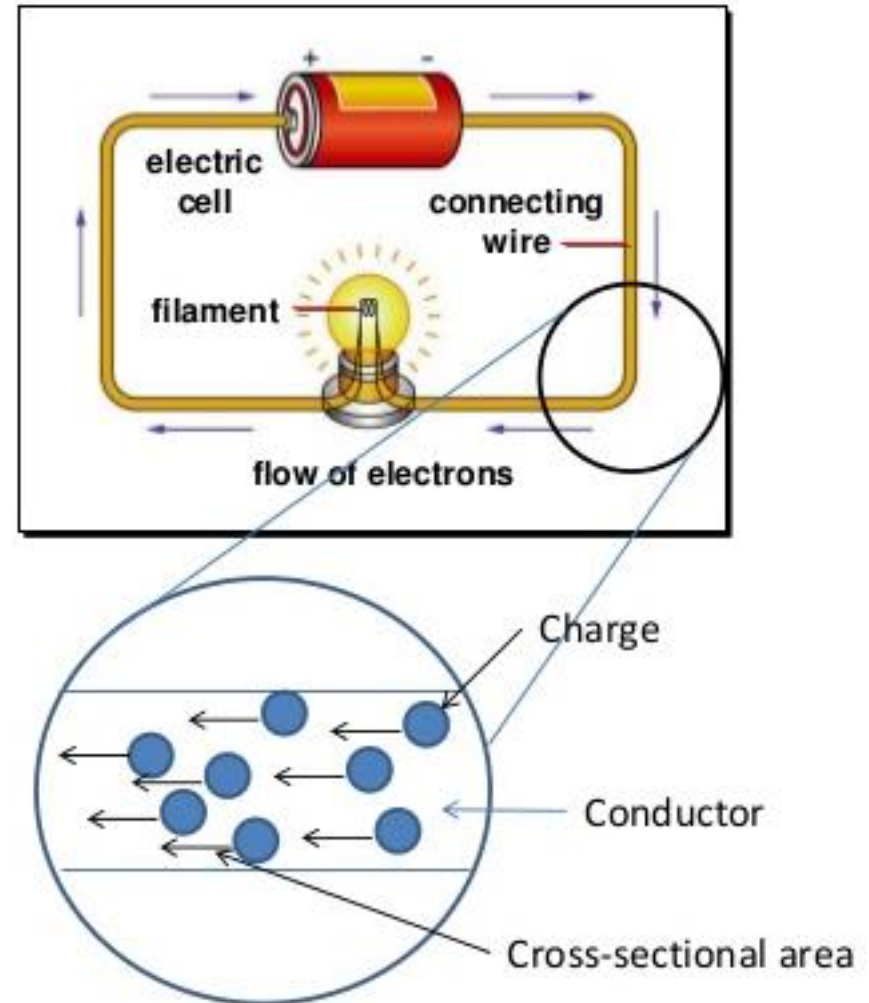


# Teoria das soluções iônicas

- Como determinar o grau de ionização ( $\alpha$ )?
- Medidas de condutância equivalente ( $\Lambda_{eq}$ ) para a concentração especificada e da condutância equivalente em diluição infinita ( $\Lambda_{\infty}$ ).
- Para isso é necessário relembrar os aspectos teóricos da **Condutometria**. O que é?

# Condotimetria

Para ocorrer a passagem de corrente elétrica, deve haver fluxo de espécies carregadas (**elétrons e íons**)





# Condotimetria

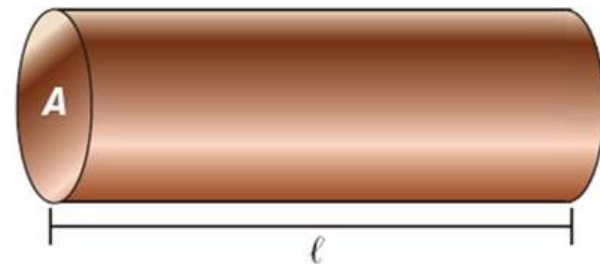
Resistência (R) à passagem de corrente em um fio metálico

$$R = \frac{U}{I} \qquad R = \rho \frac{L}{A}$$

Fatores que afetam a resistência:

- Comprimento do eletrodo
- Espessura do eletrodo (Área)
- Material do eletrodo (Au, Pt, Cu, etc)

$\rho$  = Resistividade específica



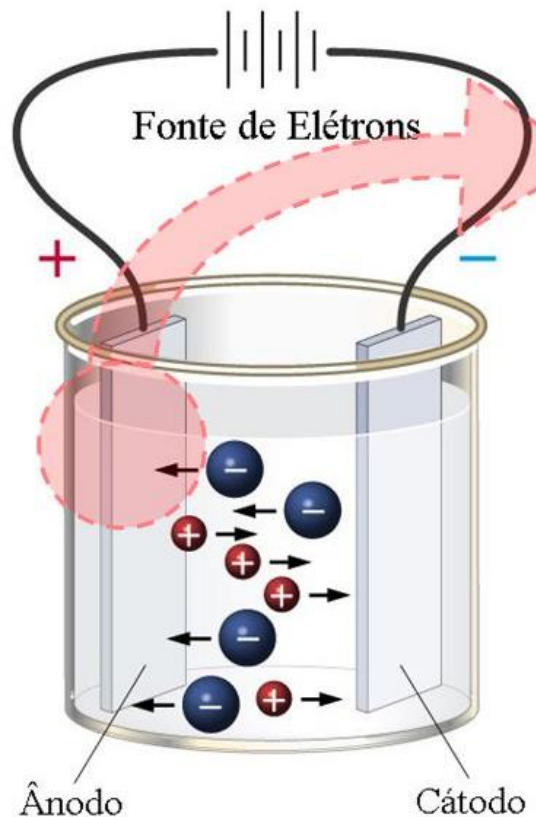
# Condutometria

Condutividade elétrica em uma solução contendo íons

Quando a fonte é ligada, há **movimentação** das espécies carregadas

Os íons são responsáveis pela condutividade elétrica na solução

Migração dos íons até os eletrodos polarizados (cargas opostas)



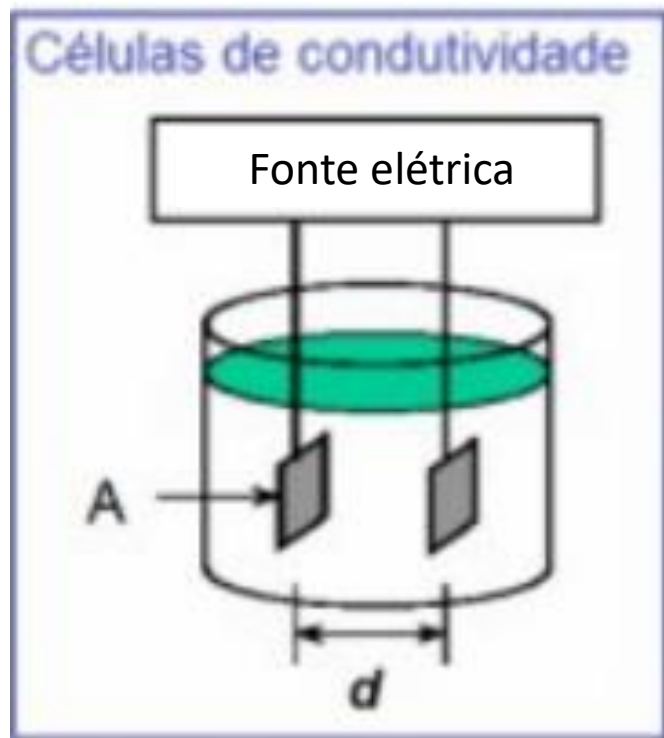
A velocidade de migração se relaciona linearmente com a f.e.m aplicada e inversamente com a resistência da solução (Lei de Ohm)

$$I = \frac{U}{R}$$

Corrente que passa no sistema

# Condotimetria

Conductividade elétrica em uma solução contendo íons



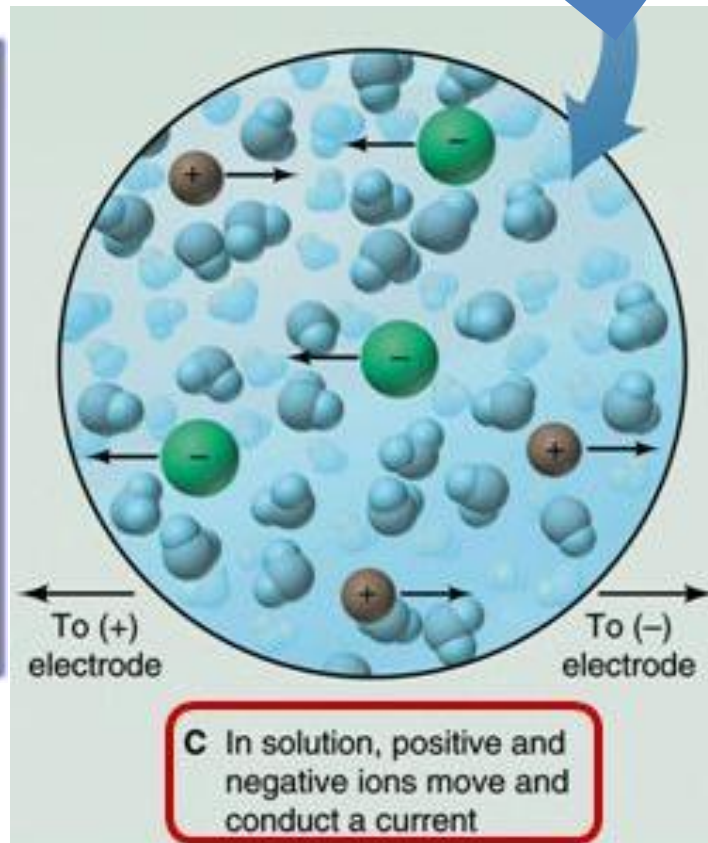
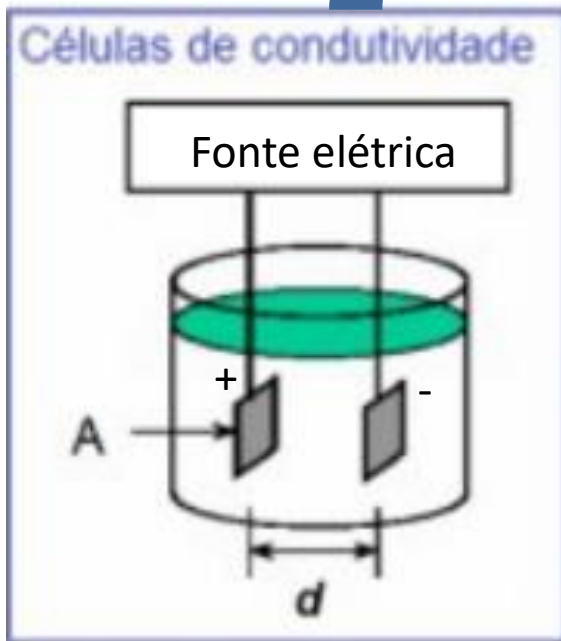
A resistência depende:

- Distância entre os eletrodos;
- Área do eletrodo;
- Quantidade de íons;
- Tipo de íons

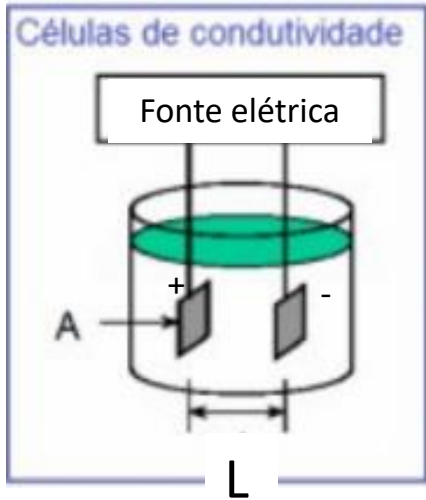
$$I = \frac{U}{R}$$

# Condutometria

A mobilidade dos íons em direção aos pólos depende do tamanho, da solvatação, carga.



# Condotimetria



Siemens (S)

Ohm ( $\Omega$ )

Condutância (C):  $C = \frac{1}{R}$

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

$\rho$  = Resistividade específica depende do tipo de íon

A condutância específica ( $\kappa$ ) é o inverso da resistividade específica ( $\rho$ )

Depende  
do tipo de  
íon

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$$

# Condotimetria

## Processos faradáicos

Migração dos Íons  
*cátions ao eletrodo negativo*  
*ânions ao eletrodo positivo*

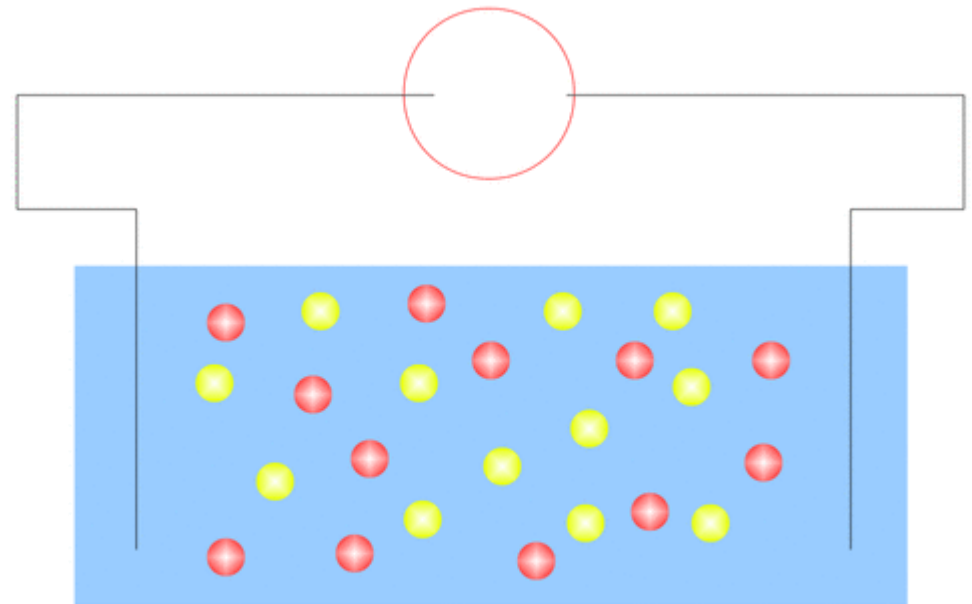
*Oxidação no ânodo e*  
*redução no cátodo*

– *elétrons fluem pelo*  
*circuito externo*

*Alteração da solução*

**Reação química: consumo**  
**de analito**

- ❑ Para medir a condutividade elétrica, é necessário então utilizar uma fonte para passar corrente.
- ❑ Essa corrente não pode ser contínua
- ❑ Pode ocorrer reação química (redox)
- ❑ A condutividade será alterada, pois muda a quantidade de íons (concentração) ou pode formar bolhas e impedir a passagem de corrente elétrica.



● Cátion: carga +

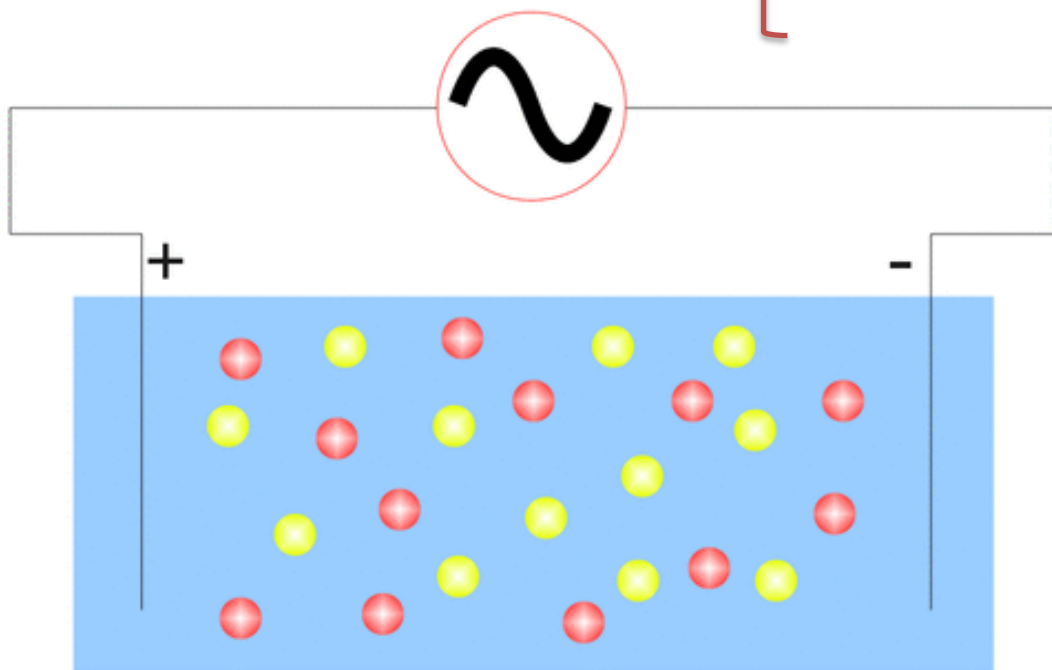
● Ânion: carga -

# Condotimetria

Corrente alternada: pode ser alternada com diferentes frequências

Processos não-faradaicos

- Ocorre a inversão da direção rapidamente
- Nenhum consumo de substância
- Minimização dos processos eletrodo-solução
- Consumo desprezível de analito

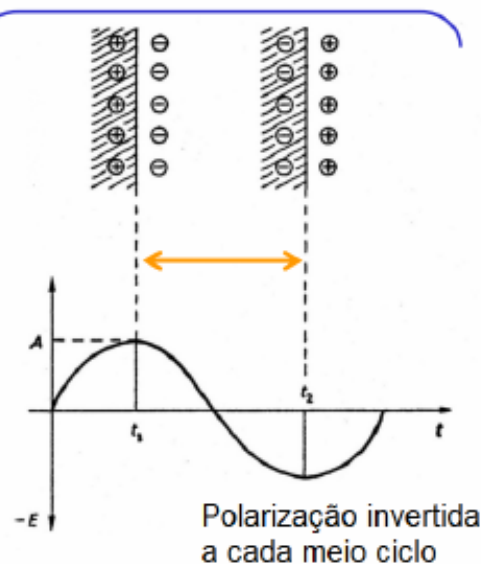


● Cátion: carga +

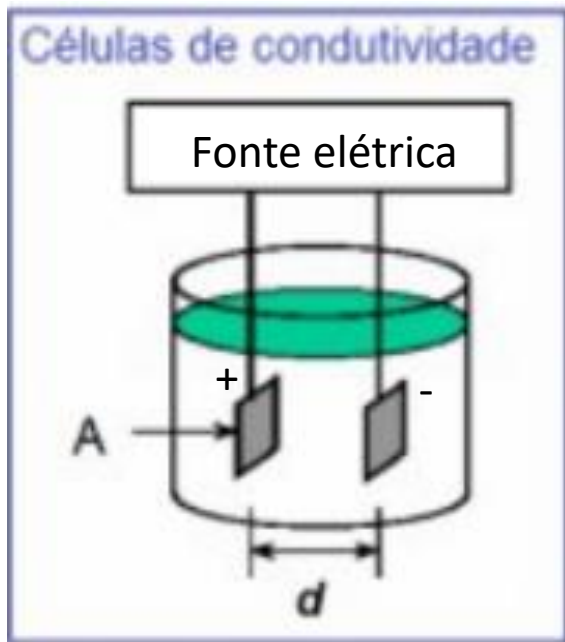
● Ânion: carga -

Potencial de Corrente Alternada (AC)

Carga e Descarga da dupla camada



# Condotimetria



- ❖ Eletrodos de Pt, aço inoxidável, etc por onde passa a corrente

- ❖ Distância e área definidas

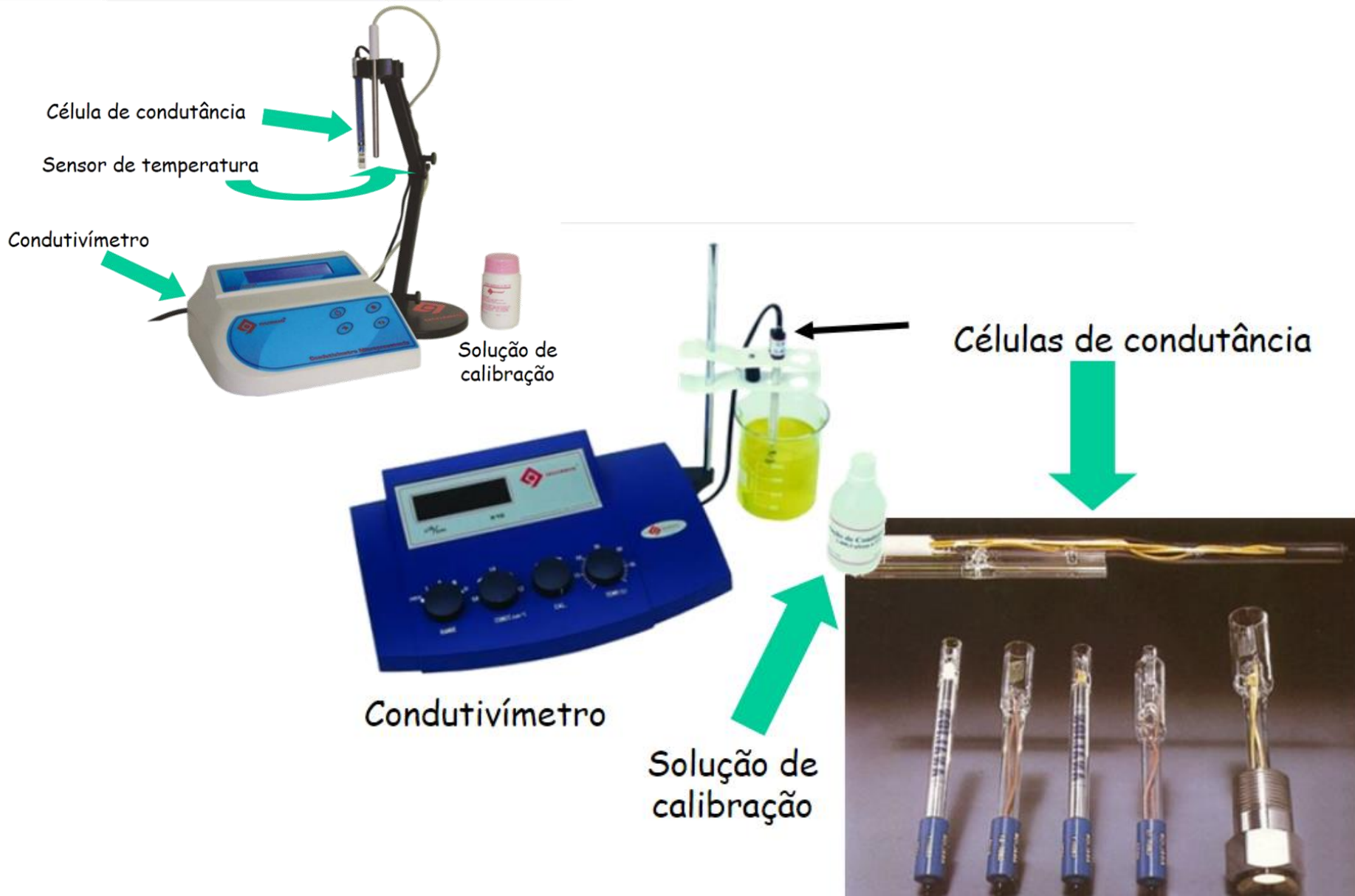
- ❖ Os parâmetros podem ser variáveis dependendo da aplicação

- ❖ Eletrodos muito próximos e de áreas grandes: soluções **diluídas**

- ❖ Eletrodos mais distantes e com área menor: soluções **concentradas**



# Condutimetria



# Condutância equivalente ( $\Lambda_{eq}$ )

- Para comparar a condutividade de diferentes íons é necessário definir o conceito de **condutância equivalente**.
- Representa a capacidade de condução de todos os íons produzidos por um equivalente-grama (massa molar/ valência) do eletrólito em uma solução.
- A condutância equivalente é a condutância associada a 1 Faraday de carga
- 1 Faraday é a carga de 1 mol de elétrons =  $96485.33 \text{ C mol}^{-1}$

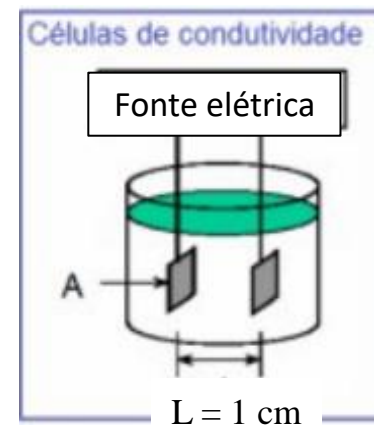
$$C = \frac{1}{R} \quad R = \rho \frac{L}{A} \quad \longrightarrow \quad C = \frac{1}{\rho} \frac{A}{L} \quad \longrightarrow \quad C = \kappa \frac{A}{L}$$

# Condutância equivalente ( $\Lambda_{eq}$ )

- A condutância equivalente é aplicada quando se tem 1 equivalente (eq) de íons em solução
- Considera-se que a distância entre os eletrodos é de 1 cm.

Transformou litro em  $cm^3$

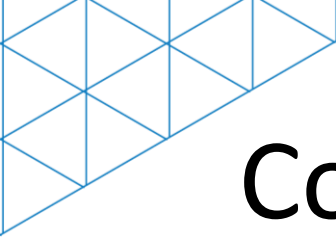
• A concentração é:  $M = \frac{n_{equivalentes}}{V(\text{litros})} = \frac{1 \text{ eq}}{V(\text{Litros})} = \frac{1000}{V(\text{cm}^3)}$



$$\text{Volume}(solução) = A \cdot L = A \cdot 1 = A$$

$$M = \frac{1000}{A} \quad \longrightarrow \quad A = \frac{1000}{M}$$

Substituindo o volume de solução na concentração



# Condutância equivalente ( $\Lambda_{eq}$ )

Substituindo  $A = \frac{1000}{M}$   $\longrightarrow$   $\Lambda_{eq} = \kappa \frac{A}{L}$   $\longrightarrow$   $\Lambda_{eq} = \kappa \frac{A}{L = 1cm}$

Relação entre a concentração da solução e condutância equivalente

$\Lambda_{eq} = \kappa \frac{1000}{M}$

$(S\ cm^2\ equiv^{-1})$

# Condutância equivalente limite ( $\Lambda_{\infty}$ )

- Em soluções muito diluídas, as condutâncias equivalentes tendem para um valor limite, representada por  $\Lambda_{\infty}$ .

Condutividade do ácido forte aumenta com a diluição, devido à maior velocidade dos íons.

Condutividade do ácido fraco aumenta com a diluição, devido ao maior grau de dissociação.

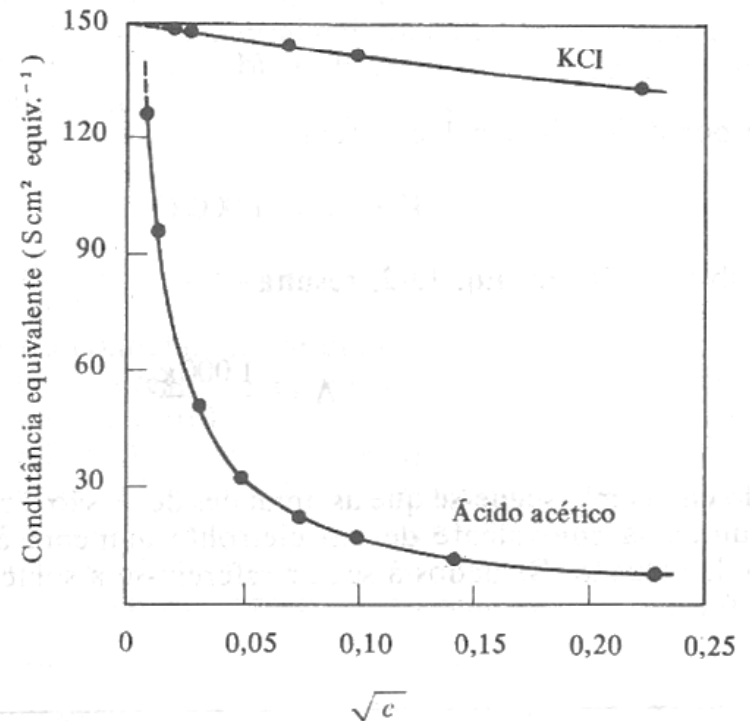


Fig. 13.1. Condutâncias equivalentes de soluções de cloreto de potássio e de ácido acético.



# Condutância equivalente limite ( $\Lambda_{\infty}$ )

- Soluções diluídas: menores interações interiônicas
- Nesta condição, de diluição infinita os eletrólitos estão completamente dissociados.
- Em solução muito diluída os íons interagem menos entre si, pois estão longe um do outro, tem-se que a condutância limite depende da condutância equivalente do cátion ( $\lambda_{+}^0$ ) e do ânion ( $\lambda_{-}^0$ ).

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0 \quad \text{equação 1}$$

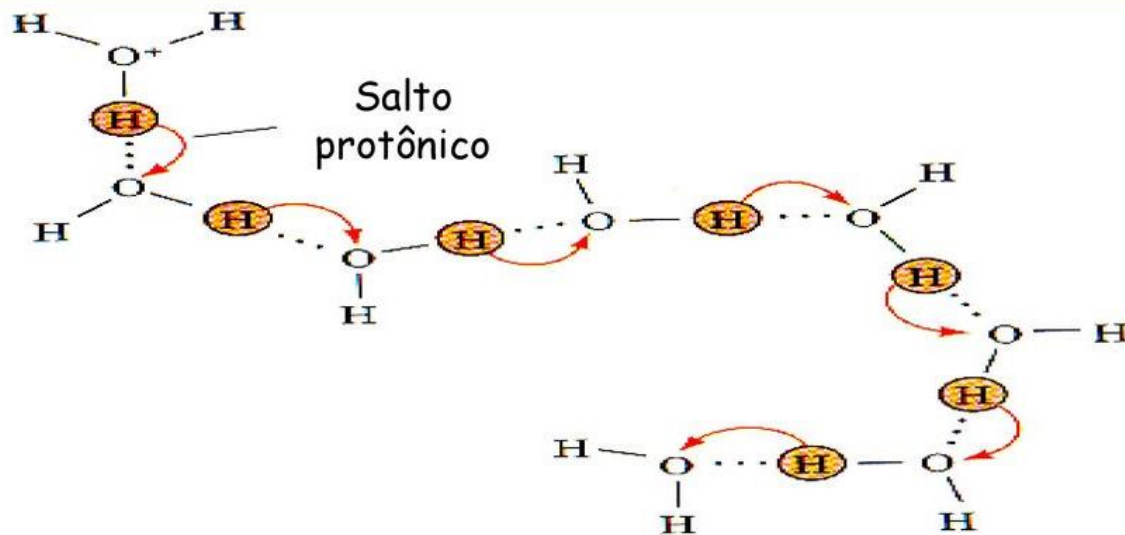
# Condutância equivalente limite ( $\Lambda_{\infty}$ )

## Ionic Conductivities at Infinite Dilution at 25 °C

Cation	$\lambda^{\circ}_{+} / \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	Anion	$\lambda^{\circ}_{-} / \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$
H <sup>+</sup>	349.6	OH <sup>-</sup>	197.8
Li <sup>+</sup>	38.7	Cl <sup>-</sup>	76.4
Na <sup>+</sup>	50.1	Br <sup>-</sup>	78.2
K <sup>+</sup>	73.5	I <sup>-</sup>	76.8
Fe <sup>2+</sup>	108.0	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9
Fe <sup>3+</sup>	204	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	138.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.5
Ba <sup>2+</sup>	127.3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160.0

Por que a condutividade destas espécies é maior?

# Condutância equivalente limite ( $\Lambda_{\infty}$ )



Estes íons tem grande mobilidade, maior que a dos outros íons, pois os prótons saltam de uma molécula para outra.



# Teoria das soluções iônicas

- Cada espécie de íon contribui em regime de diluição infinita com uma parte definida para a condutância equivalente total, independentemente da natureza dos outros íons presentes.
- Admitindo que a influência da diluição sobre a condutância equivalente de um eletrólito fraco seja unicamente a de aumentar a ionização, tem-se que:

$$\Lambda_{eq} = \alpha\lambda_+^0 + \alpha\lambda_-^0 = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \quad \text{equação 2}$$

Combinando as equação 1 e 2:

$$\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_{\infty}} \quad \text{equação 3}$$

# Teoria das soluções iônicas

- Para o ácido acético a 25°C

$C \times 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$\Lambda_{eq}$ (observado)	$\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_{\infty}}$	$K \times 10^5$
0,02801	210,38	0,5384	1,768
0,11135	127,75	0,3270	1,779
0,21844	96,49	0,2470	1,791
1,28031	48,15	0,1232	1,797
2,41400	32,22	0,08247	1,809



# Teoria das soluções iônicas

- A teoria da dissociação eletrolítica explica apenas com boa **aproximação** as propriedades das soluções de **eletrólitos fracos**.
- Não explica pequenos **desvios**, porque considera as soluções contendo íons como comportando-se à semelhança de soluções ideais contendo **moléculas neutras**.
- No caso de soluções eletrolíticas, as forças eletrostáticas exercem efeito considerável sobre o movimento e a distribuição dos íons.

# Teoria das soluções iônicas

- A teoria da dissociação eletrolítica levou a muitas **incoerências** quando aplicada às soluções de **eletrólitos fortes**.
- A condutância equivalente das soluções de eletrólitos fortes aumenta com a diluição, mas não devido à uma ionização gradual do eletrólito.
- A condutância da solução de um eletrólito depende do número de íons e da mobilidade destes.

$C$ ( $\text{mol L}^{-1}$ ) para KCl a $25^\circ\text{C}$	$\Lambda_{eq}$
0,05	115,69
0,01	122,37
0,005	125,34
0,001	127,27
0,0005	128,94



# Teoria das soluções iônicas

- O aumento da condutância equivalente das soluções de eletrólitos fracos com a diluição resulta de um **aumento do grau de dissociação**.
- No caso de eletrólitos fortes, em que o eletrólito se encontra totalmente na forma de íons, o aumento da condutância equivalente com a diluição deve-se a um **aumento na mobilidade dos íons**. Por quê?

# Teoria das soluções iônicas

- Em soluções diluídas, os íons estão afastados, com pouca influência entre si, e à medida que se aumenta a concentração as interações recíprocas tornam-se consideráveis.
- A Teoria da Atração Interiônica foi quantitativamente desenvolvida por Debye e Hückel (Teoria de Debye-Hückel).



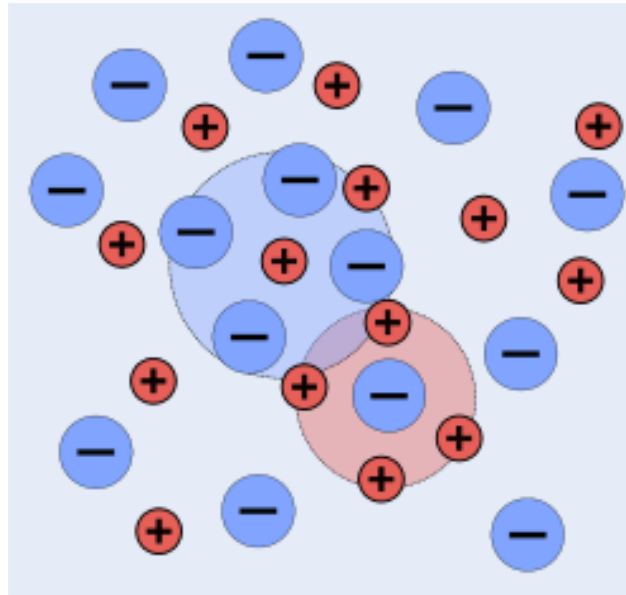
Peter Debye



Enrich Hückel

# Teoria das soluções iônicas

- A teoria tratou de explicar o comportamento das soluções de eletrólitos fortes admitindo uma distribuição desigual dos íons determinada por atrações interiônicas.



Distribuição de íons em uma solução



# Teoria das soluções iônicas

- As propriedades dos eletrólitos são determinadas pela interação dos respectivos íons com suas atmosferas envolventes (esfera de solvatação).
- A natureza da atmosfera é determinada pela concentração e a carga de todas as espécies presentes na solução, a temperatura e constante dielétrica do solvente.
- Para uma dada temperatura e solvente, as propriedades dependem **apenas** da concentração e carga do íon, e não de sua natureza.





# Teoria das soluções iônicas

- Um íon divalente exerce maior atração eletrostática do que um univalente.
- Os efeitos quantitativos da concentração e carga foram introduzidos por Lewis e Randall pelo conceito de **força iônica (mol/L)**:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{equação 3})$$

Em que  $c_i$  é a concentração molar dos íons  $i$ , e  $z_i$  é a carga correspondente.



# Teoria das soluções iônicas

- Exercício: Calcule a força iônica de uma solução de

A)  $KNO_3$  0,01 M

B)  $MgCl_2$  0,01 M

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{equação 3})$$

Em que  $c_i$  é a concentração molar dos íons  $i$ , e  $z_i$  é a carga correspondente.



# Teoria das soluções iônicas

- A teoria de Debye-Hückel foi desenvolvida para explicar o comportamento de soluções de eletrólitos fortes.
- Mas se tornou indispensável para tratamento quantitativo de equilíbrios envolvendo eletrólitos fracos.
- O efeito da força iônica sobre o equilíbrio química é quantitativamente descrito com o conceito de atividade.

$$a_i = \gamma_i [i]$$

# Teoria das soluções iônicas

- Não existe um meio experimental e o coeficiente de atividade de uma espécie iônica.
- Não é possível isolar uma espécie iônica.
- Para soluções diluídas e forças iônicas até 0,01 mol/L tem-se a lei limite de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{\mu}$$

Onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade,  $z_i$  é a carga do íon,  $\mu$  é a força iônica da solução,  $A$  é uma constante que depende da temperatura absoluta ( $A = 1,825 \times 10^6 (\epsilon T)^{-\frac{3}{2}} = 0,511$  para a água a 25°C,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do solvente)

# Teoria das soluções iônicas

- Para soluções com força iônica entre 0,01 e 0,05 mol/L, Debye-Hückel deduziram uma lei estendida:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{(1 + B\alpha\sqrt{\mu})}$$

Representa o efeito das forças coulombianas de longo alcance

Relaciona como tais forças são modificadas pelas interações de curto alcance

Onde  $\alpha$  é o raio efetivo do íon hidratado, B uma constante que depende da temperatura absoluta ( $B = 50,3 \times 10^6 (\epsilon T)^{-\frac{1}{2}} = 0,329$  para a água a 25°C)

# Teoria das soluções iônicas

- A Figura abaixo mostra que os dados experimentais tendem para valores previstos pela lei limite de Debye-Hückel à medida que se aproxima da diluição infinita:

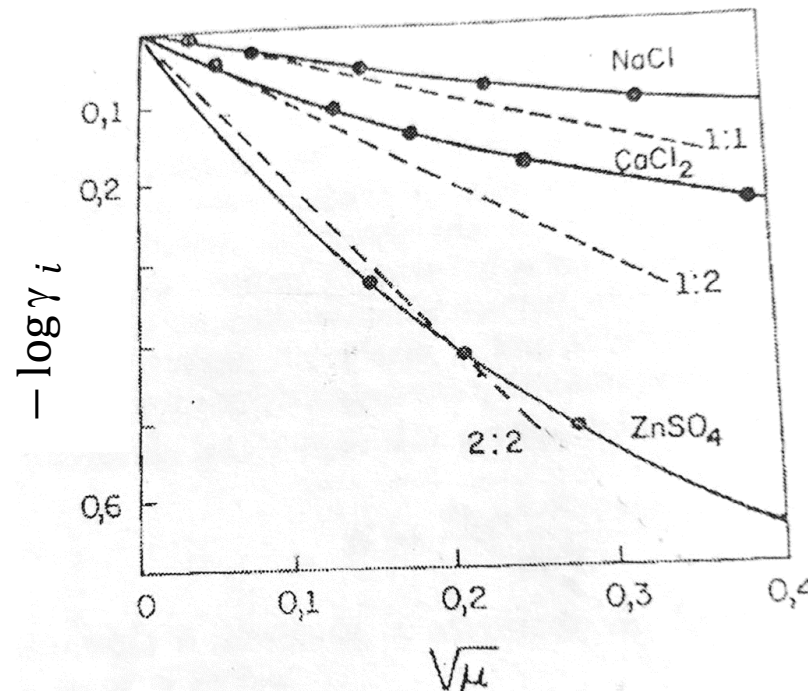


Fig. 2.4. Verificação da lei limite de Debye-Hückel.

# Teoria das soluções iônicas

- É preciso ainda considerar as interações de curto alcance entre os íons e as moléculas de solvente, bem como outros tipos de interação de curto alcance entre íons.
- Cecil Davies propôs uma extensão empírica da lei limite de Debye-Hückel, relacionando o coeficiente de atividade de um eletrólito  $\gamma_i$  com a força iônica da solução menor do que 0,5 mol/L:

$$-\log \gamma_i = Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,30\mu \right)$$

b é um parâmetro ajustável.

# Teoria das soluções iônicas

TABLE 3.3 INDIVIDUAL ION ACTIVITY COEFFICIENTS

Approximation	Equation <sup>a</sup>	Approximate Applicability [ionic strength (M)]
Debye-Hückel	$\log f = -Az^2\sqrt{I}$	(1) $< 10^{-2.3}$
Extended Debye-Hückel	$= -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$	(2) $< 10^{-1}$
Güntelberg	$= -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	(3) $< 10^{-1}$ useful in solutions of several electrolytes
Davies	$= -Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right)$	(4) <sup>b</sup> $< 0.5$

<sup>a</sup>  $I$  (ionic strength) =  $\frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ ;  $A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$  (where  $\epsilon$  = dielectric constant);  $A \approx 0.5$  for water at 25°C;  $z$  = charge of ion;  $B = 50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$ ;  $B \approx 0.33$  in water at 25°C;  $a$  = adjustable parameter (angstroms) corresponding to the size of the ion. (See Table 3.4.)

<sup>b</sup> Davies has proposed 0.3 (instead of 0.2) as a coefficient for the last term in parentheses.



# Teoria das soluções iônicas

- Coeficiente de atividade médio  $\gamma_{\pm}$  é a média geométrica dos coeficientes iônicos individuais.
- Para um eletrólito  $A_m B_n$ , tem-se

$$\gamma_{A_m B_n} = \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n = \gamma_{\pm}^{(m+n)}$$

$$(m + n) \log \gamma_{\pm} = m \log \gamma_A + n \log \gamma_B$$

Para forças iônicas  $< 0,01$  mol/L, as seguintes relações são válidas:

$$m \log \gamma_A = -0,51 m z_A^2 \sqrt{\mu}$$

$$n \log \gamma_B = -0,51 n z_B^2 \sqrt{\mu}$$

# Teoria das soluções iônicas

- A atividade iônica média  $a_{\pm}$  é a média geométrica das atividades iônicas individuais.
- Para um eletrólito  $A_m B_n$ , tem-se

$$A_{A_m B_n} = a_A^m \cdot a_B^n = a_{\pm}^{(m+n)}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm}$$

Sendo  $C_{\pm} = \sqrt[m+n]{C_A^m C_B^n}$



# Teoria das soluções iônicas

- Exercício 1: Calcule o coeficiente de atividade médio  $\gamma_{\pm}$ , e os coeficientes individuais  $\gamma_i$ , usando a lei limite de Debye-Hückel para uma solução de  $K_2SO_4$  0,0001 mol/L.
- Exercício 2: Calcule a atividade iônica média  $a_{\pm}$  e a concentração  $C_{\pm}$  para a solução do item anterior.