



Capítulo III

COEFICIENTES DE ACTIVIDADE

Fundamentals of Analytical Chemistry
D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler,
Saunders College Publishing 7th Edition

Ionic Equilibrium – A Mathematical Approach
Butler, J. N.,
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

$$a_i = f_i c_i$$

a_i actividade da espécie i () – concentração efectiva, “massa activa”

c_i concentração molar da espécie i []

f_i *coeficiente de actividade*. Factor que multiplicado pela concentração corrigiria, por si, os desvios em relação ao comportamento ideal, devido à existência de forças interiónicas.

A diluição infinita, teremos a solução ideal, em que o coeficiente de actividade será igual à unidade.

$$0 < f_i < 1$$

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} f_i = 1$$

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} a_i = c_i$$

$$c_i \rightarrow 0$$

$$c_i \rightarrow 0$$

CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ACTIVIDADE

Não é possível determinar coeficientes de actividade individuais, devido à impossibilidade de se conseguirem soluções só com catiões ou aniões.

Coeficiente de actividade médio f_{\pm}

Electrólito	f_{\pm}
AB 1:1	$(f_+ \cdot f_-)^{1/2}$
A ₂ B 1:2	$(f_+ \cdot f_-^2)^{1/3}$
AB ₂ 1:2	$(f_+^2 \cdot f_-)^{1/3}$
A ₂ B ₂ 2:2	$(f_+^2 \cdot f_-^2)^{1/4}$



$$f_{\pm} = (f_+^m \cdot f_-^n)^{1/m+n}$$

TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL

Todos os cálculos teóricos dos coeficientes de actividade, são baseados na Teoria de Debye-Hückel.

Na Teoria de Debye-Hückel, assume-se que os iões em solução se comportam como cargas isoladas com um valor de constante dieléctrica igual ao do solvente em que se encontram. Sendo assim em soluções suficientemente diluídas e para electrólitos completamente dissociados, o coeficiente de actividade médio de um electrólito do tipo AB, com iões de carga Z_j e Z_i é dado por:

Lei Limite de Debye-Hückel

$$I < 0.001M$$

$$\log f_{\pm} = -A |Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I}$$

I – força iónica $I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i Z_i^2$

A - constante dependente da temperatura e da constante dielétrica do solvente. A 25° C e em água o valor de **A= 0.509**.

no caso de um único ião temos:

$$\log f = -AZ^2 \sqrt{I}$$

Comparando com os valores experimentais, verifica-se que para forças iónicas maiores que 0.001 M, a Lei Limite de Debye-Hückel deixa de ser válida, havendo necessidade de incluir um outro termo:

Lei geral de Debye-Hückel

$$I < 0.1M$$

$$\log f_{\pm} = -\frac{A|Z_i Z_j| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

a – parâmetro ajustável medido em Å (10^{-9} m) correspondendo ao diâmetro efectivo do ião hidratado.

B – constante dependente da temperatura e da constante dieléctrica do solvente. A 25° c e em água **B=0.33**.

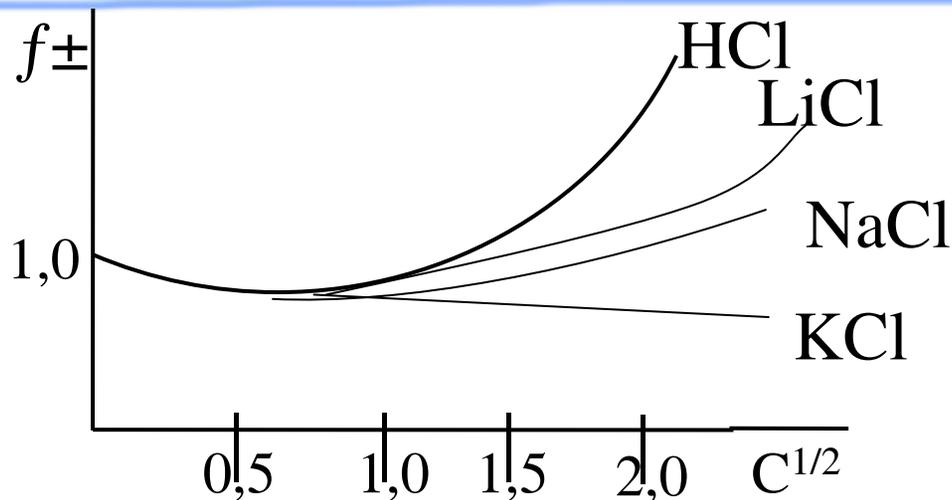
Na equação geral de Debye-Hückel, o valor de **a** é aproximadamente 3 Å para a maioria dos iões monocarregados e sendo assim:

$$1 + aB\sqrt{I} \approx 1 + \sqrt{I}$$


Lei de Guntelberg

$$I < 0.1M$$

$$\log f_{\pm} = -\frac{A|Z_i Z_j|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$



Os coeficientes de actividade médios experimentais passam de um modo geral por um mínimo à medida que as concentrações aumentam, devido a variações da constante dielectrica da água que diminui à medida que a força iónica da solução aumenta.

Guggenheim introduziu na equação de Debye-Hückel um termo linear em relação à concentração. **b** – parâmetro que varia com a natureza do electrólito

$$\log f_{\pm} = -\frac{A|Z_i Z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI$$

Lei de Guggenheim

$$I < 0.1M$$

Posteriormente, Davies propôs um valor para b e demonstrou que a nova equação permite o cálculo de coeficientes de actividade bastante próximos dos valores experimentais até forças iónicas da ordem $0.5M$

$$\log f_{\pm} = \frac{A|Z_i Z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.2I$$

Lei de Davies

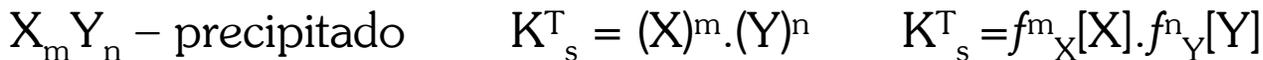
$$I < 0.5M$$

COEFICIENTES DE ACTIVIDADE DE ESPÉCIES NÃO CARREGADAS

Moléculas não ionizadas e gases à pressão de 1 atmosfera consideram-se como tendo coeficientes de actividade unitários.

CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO USANDO COEFICIENTES DE ACTIVIDADE

A actividade de uma espécie X varia com a força iónica, se substituirmos numa constante de equilíbrio, K_{eq} , a $[X]$ por (X) obteremos uma constante que vai depender da força iónica, essa constante será designada por **constante de equilíbrio termodinâmica**, K_{eq}^T .



$$K_s^T = f_X^m f_Y^n [X][Y]$$

$$K_s^T = f_X^m f_Y^n K_s$$

Exemplos:

1. Calcular a solubilidade de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ numa solução 0.033M $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$.

Dados: $K_s^T(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1.57 \times 10^{-9}$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 \quad \text{Solubilidade} = S = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$K_s = S(2S + 0.066)^2 \quad 2S \ll 0.066 \quad \Rightarrow \quad K_s = S(0.066)^2$$

$$K_s = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2}{f_{\text{Ba}} \cdot f_{\text{IO}_3}^2} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{f_{\text{Ba}} \cdot f_{\text{IO}_3}^2}$$

Cálculo da força iónica I

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{Mg}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{IO}_3^-] \cdot 1^2 \right)$$

$$I = 1/2(0.033 \times 4 + 0.066 \times 1) = 0.099\text{M}$$

$I \cong 0.1M \Rightarrow$ o valor dos coeficientes de actividade terão que ser calculados pela Lei Geral de Debye-Hückel:

$$f_{Ba^{2+}} = 0.38$$

$$f_{IO_3^-}^2 = 0.78$$

$$K_s = 6.8 \times 10^{-9} \Rightarrow S = [Ba^{2+}] = 6.8 \times 10^{-9} / (0.066)^2$$

$$[Ba^{2+}] = S = 1.6 \times 10^{-6} M$$

Tendo em conta o valor da força iónica, as actividades serão:

$$K_s^T = 1.57 \times 10^{-9} = S(0.006)^2$$

$$(Ba^{2+}) = S = 3.6 \times 10^{-7} M$$

$$\text{Erro relativo} = \frac{3.60 \times 10^{-7} - 1.56 \times 10^{-6}}{1.56 \times 10^{-6}} \times 100\% = 77\%$$

2. Calcular a concentração de H_3O^+ numa solução 0.120 M de HNO_3 que contém 0.050 M de NaCl

Dados: $K_a^T = 5.1 \times 10^{-4}$

Cálculo de I

$$I = \frac{1}{2} \left([Na^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2 \right)$$

$I = 1/2(0.05 \times 1 + 0.05 \times 1) = 0.05 \text{ M} \Rightarrow$ valores tabelados:

$$f_{H_3O^+} = 0.86$$

$$f_{NO_2^-} = 0.80$$

$$f_{HNO_2} = 1$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{f_{HNO_2}(H_3O^+)(NO_2^-)}{f_{H_3O^+} \cdot f_{NO_2^-}(HNO_2)} = \frac{K_a^T f_{HNO_2}}{f_{H_3O^+} \cdot f_{NO_2^-}}$$

$$K_a = \frac{5.1 \times 10^{-4} \times 1}{0.86 \times 0.80} = 7.3 \times 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [HNO_2]} \Rightarrow [H_3O^+] = 9.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Desprezando os valores dos coeficientes de actividade, temos:

$$K_a = 7.1 \times 10^{-4} \text{ (valor tabelado)}$$

$$(H_3O^+) = \sqrt{K_a \times (HNO_2)} \Rightarrow (H_3O^+) = 7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{erro relativo} = \frac{7.8 \times 10^{-3} - 9.4 \times 10^{-3}}{9.4 \times 10^{-3}} \times 100\% = 17\%$$