

DETERMINAÇÃO EBULIOMÉTRICA DE
CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

✱
Tese de Mestrado

Terezinha Satiko Miura Omoto

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO EBULIOMÉTRICA DE
CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

TESE DE MESTRADO

Terezinha Satiko Miura Omoto

Orientador: Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira

CAMPINAS

1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais

João

Arnaldo e Fábio

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira, pela orientação e apoio constante durante a realização deste trabalho.
- À Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade concedida.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.
- Aos amigos , pelo apoio e sugestões oferecidas.
- Aos demais colegas, funcionários e Professores que direta ou indiretamente colaboraram durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
LISTA DAS TABELAS	vi
LISTA DAS FIGURAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Medidas Ebuliométricas	1
1.1.1. Conceituação Básica	3
1.1.2. Teoria das Medidas Ebuliométricas	5
1.1.3. Aplicação da Ebuliometria ao Estudo de Equilí- brios	10
1.2. Equilíbrio de Solubilidade	12
1.3. A Formação de Pares Iônicos	16
1.4. Objetivos e Natureza do Trabalho	18
2. PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1. O Ebulioscópio	19
2.1.1. Os Ebuliômetros	19
2.1.2. Condensadores	22
2.1.3. Isolamento Térmico	22
2.1.4. Fonte de Aquecimento	22
2.1.5. Componentes Elétricos	23
2.2. Determinação da Variação da Temperatura de E- bulição	25
2.2.1. Sensibilidade do Ebulioscópio	25
2.3. Procedimento	29
2.4. Reagentes e Soluções	30
2.5. Variáveis Experimentais	32
3. DETERMINAÇÃO EBULIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE PRODUTO DE SOLUBILIDADE	33
3.1. Teoria	33
3.2. Parte Experimental	39
3.3. Resultados e Discussão	39

Página

4.	DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO PAR IÔNICO E DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO SULFATO DE CÁLCIO	43
4.1.	Estudos Anteriores	43
4.2.	Reagentes e Soluções	47
4.3.	Resultados e Tratamento dos Dados	49
4.3.1.	Expressões para o Cálculo de K'_f e K'_{PS}	52
4.3.1.1.	Equação para o Cálculo da Constante de Formação do Par Iônico, K'_f , a partir da Titulação Ebuliométrica	52
4.3.1.2.	Equação para o Cálculo da Constante de Produto de Solubilidade, K'_{PS} , Conhecendo-se o Valor da Constante de Formação do Par Iônico ..	58
4.3.2.	Determinação das Constantes Termodinâmicas de Formação do Par Iônico $CaSO_4^0$ e de Produto de Solubilidade	62
4.4.	Discussão	67
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DAS TABELAS

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
1	- Dados de uma Titulação Ebulliométrica com o Cálculo de K'_{PS} para Ag_2SO_4	41
2	- Valores Encontrados na Literatura, para a Constante de Formação do Par Iônico do $CaSO_4$, a várias Temperaturas	48
3	- Resultados das Titulações Ebulliométricas para o Sistema $CaSO_4$	66

LISTA DAS FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	- O Ebulioscópio	20
2	- O Ebuliômetro	21
3	- A Ponte de Wheatstone	24
4	- Ebuliograma	31
5	- Registro Típico de uma Titulação Ebuliométrica (Titulação de Nitrato de Prata com Sulfato de Sódio)	40
6	- Registro Típico de uma Titulação Ebuliométrica (Titulação de Cloreto de Cálcio com Sulfato de Sódio)	50
7	- Titulação de uma Solução 0,100m em Ca^{2+} de Força Iônica 0,300m com Sulfato de Sódio Sólido	51
8	- Cálculo da Constante Termodinâmica de Formação do Par Iônico $CaSO_4^0$	68

RESUMO

Medidas ebuliométricas foram utilizadas para a determinação de constantes de equilíbrio, usando-se um ebulioscópio geminado e termistores como sensores da temperatura de ebulição.

Soluções de sulfato de prata foram estudadas, à temperatura de 371,5 K. Derivou-se uma equação apropriada e determinou-se o produto de solubilidade do sulfato de prata em solução saturada, em fervura.

Métodos ebuliométricos foram desenvolvidos para possibilitar a determinação simultânea de produtos de solubilidade (K'_{PS}) e de constantes de formação de pares iônicos (K'_g). Soluções de sulfato de cálcio de diferentes forças iônicas foram estudadas. Os valores das constantes termodinâmicas, obtidos através de extrapolação para diluição infinita, foram: $K^o_{PS} = 4,5 (\pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ Kg}^{-2}$ e $K^o_g = 5,0 (\pm 0,5) \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ Kg}$, que se mostraram em muito boa concordância com informações contidas na literatura.

ABSTRACT

Ebulliometric measurements were used for the determination of equilibrium constants by using a twin thermistor ebullioscope.

Silver sulfate solutions were studied at the temperature of 371,5 K. One appropriate equation was derived and the solubility product of silver sulfate was determined in boiling and saturated solution.

Ebulliometric methods were developed which enable the simultaneous determination of solubility products (K'_{PS}) and ion-pair formation constants (K'_f). Calcium sulfate solutions of different ionic strengths were studied. The values for the thermodynamic constants, obtained through extrapolation to infinite dilution, were: $K^0_{PS} = 4,5 (\pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ Kg}^{-2}$ and $K^0_f = 5,0 (\pm 0,5) \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ Kg}$, which have shown good agreement with literature information.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

As reações químicas podem ser divididas em dois tipos: aquelas em que há variação no número de partículas totais em solução, $\Delta n \neq 0$, e as que não modificam o número total de partículas no meio em que elas ocorrem, $\Delta n = 0$. As reações do primeiro tipo podem ser seguidas com o uso de métodos ebulliométricos. Constantes de equilíbrio, de produto de solubilidade, de formação de pares iônicos e outros parâmetros, podem ser determinados por métodos ebulliométricos.

1.1. Medidas Ebulliométricas

Ebullimetria¹ é a ciência que trata das medidas e dos usos dos pontos de ebulição. O ponto de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é igual à pressão existente no sistema, nas condições de equilíbrio térmico entre o líquido e o vapor.

No ponto de ebulição, a pressão de vapor do líquido é suficientemente elevada para vencer a pressão atmosférica. Então podem formar-se bolhas no interior do líquido, permitindo que ocorra a vaporização em qualquer ponto do mesmo. Geralmen

te, uma molécula pode evaporar-se desde que satisfaça dois requisitos: possuir energia cinética suficiente e estar bastante próxima à fronteira líquido-vapor. No ponto de ebulição, o borbulhamento aumenta imensamente a fronteira líquido-vapor e portanto é necessário somente que as moléculas possuam suficiente energia cinética para escapar do líquido. Qualquer calor adicionado a um líquido no seu ponto de ebulição é empregado para dar, a um número maior de moléculas, a energia cinética suficiente para escapar; assim, a energia cinética média das moléculas remanescentes no líquido não pode aumentar. A temperatura de um líquido puro no seu ponto de ebulição é, pois, constante.

As primeiras medidas em ebuliometria foram feitas por Beckmann², onde os ebuliômetros consistiam de um frasco de vidro com um condensador de refluxo adaptado. Neste modelo de ebuliômetro as medidas eram afetadas pelas variações nas pressões atmosférica e hidrostática e pelo superaquecimento. Para minimizar o efeito do superaquecimento, foi utilizado por Cottrell³ um funil invertido no ebuliômetro, que foi chamado de bomba de Cottrell. A precisão conseguida nas medidas ebuliométricas, na época de Beckmann, era de 1×10^{-2} K, mas com a introdução do princípio de Cottrell as medidas ebuliométricas foram melhoradas de dez vezes.

Progressos mais recentes estão em conexão com a determinação de massas molares de polímeros⁴⁻⁹. Os avanços permitiram uma melhora na precisão das medidas. Modernamente a maior reprodutibilidade obtida em determinações ebuliométricas foi de $2,4 \times 10^{-6}$ K relatada por Zichy¹⁰, utilizando sistema diferencial, termistores e controlando a temperatura e a

pressão.

Trabalhos anteriores¹¹⁻¹³ já revisaram extensivamente as medidas ebulliométricas. O presente trabalho limita-se a introduzir os conceitos fundamentais indispensáveis e apresentar o alicerce sobre o qual o trabalho se desenvolverá.

1.1.1. Conceituação Básica

A elevação do ponto de ebulição pode ser medida com o uso de um sistema diferencial¹⁴, onde um único ebuliômetro é empregado. Neste sistema, a diferença entre as temperaturas de ebulição e condensação podem ser medidas diretamente, ou ainda, podem ser medidas separadamente. Neste caso, há o problema de flutuações na pressão atmosférica, causando erros nas medidas ebulliométricas. Com o uso do sistema geminado, descrito por Washburn e Read¹⁵, este problema é minimizado. Este sistema utiliza dois ebuliômetros idênticos. Em um dos ebuliômetros coloca-se a solução a ser estudada e no outro uma solução de referência. A diferença entre as duas temperaturas de ebulição obtida, fornece a elevação do ponto de ebulição. É possível, ainda, observar o efeito de pequenas concentrações de um soluto na presença de um outro em excesso. Se usarmos um eletrólito suporte no lugar do solvente puro, será muito mais fácil observar o efeito acima mencionado.

O superaquecimento¹⁴ é um outro fator que afeta as medidas ebulliométricas e isto, nada mais é do que o excesso de temperatura que um líquido apresenta, acima do seu ponto de ebulição. Mas esse efeito pode ser contornado com o uso da bomba de Cottrell³.

Outro fator que afeta as medidas ebulliométricas é o volume retido. Volume retido é a quantidade do solvente que se encontra na fase de vapor, nas paredes do condensador de refluxo e do ebuliômetro, quando a solução entra em ebulição. A determinação do volume retido foi feito primeiramente por Washburn e Read¹⁵, calculando a concentração verdadeira através da densidade das amostras retiradas do ebuliômetro. Muitos trabalhos^{11,13,16-19} têm sido feitos a fim de calcular o volume do solvente retido. Quando se emprega o método comparativo, o conhecimento do volume de solvente retido não é, no entanto, necessário.

Vários sensores de temperatura têm sido utilizados em ebulliometria, incluindo termômetros de Beckmann, de pressão de vapor, de resistência, termopares e termistores.

O termômetro de Beckmann² consiste de um termômetro de mercúrio com um grande bulbo e furo de haste muito fino. A escala é cerca de 5 cm por grau e graduada em centésimos de grau. Os termômetros de Beckmann vêm sendo utilizados há mais de 50 anos^{15,20-22}.

O termômetro de Menzies ou termômetro de pressão de vapor^{23,24} consiste de um tubo no formato de U, contendo um líquido em equilíbrio com seu vapor. Esse tipo de termômetro tem sido usado na determinação ebulliométrica de massas molares^{4,25-30}.

Os termômetros de resistência de platina foram usados poucas vezes em determinações ebulliométricas^{31,32}. Os termopares, por outro lado, são utilizados há mais de quarenta anos e são úteis para medir pequenas diferenças de temperatura³³⁻³⁸.

Os termistores são os sensores de temperatura mais utilizados em medidas ebuliométricas e podem medir pequenas diferenças de temperatura, pois sua resistência elétrica possui um coeficiente de temperatura grande. A resistência, R , do termistor, em função da temperatura, T , pode ser dada por

$$R = A \exp [B(1/T) + C \ln T] \quad (1-1)$$

sendo A , B e C os parâmetros do termistor. Além de possuir resistência elétrica com coeficiente de temperatura grande, os termistores apresentam outras características. São elas: pequena capacidade calorífica, boa estabilidade, resposta rápida e pequeno tamanho. Investigações realizadas sobre a calibração dos termistores³⁹⁻⁴⁰, demonstraram que estes sensores apresentam boa estabilidade, pelo menos, durante vinte meses. Alguns cuidados devem ser tomados com os termistores. Devem ser mantidos a uma temperatura próxima ou igual àquela que atuarão como sensores de temperatura, ser colocados em uma substância para manter o contato térmico, sendo normalmente utilizado mercúrio ou óleo mineral, para este fim.

1.1.2. Teoria das Medidas Ebuliométricas

Considerando uma solução de ponto de ebulição T , em equilíbrio com o vapor do solvente puro, a condição de equilíbrio é

$$\mu_l(T) = \mu_l^V(T) \quad (1-2)$$

onde, o potencial químico do solvente em solução é representado por μ_1 e o potencial químico do vapor puro por μ_1^V . Se a solução é ideal,

$$\mu_1(T) = \mu_1^0(T) + RT \ln a_1 \quad (1-3)$$

onde, o potencial químico do solvente puro é representado por μ_1^0 , a constante dos gases por R e a atividade do solvente na solução por a_1 . Introduzindo a equação (1-3) em (1-2), obtemos

$$\mu_1^0(T) + RT \ln a_1 = \mu_1^V(T) \quad (1-4)$$

ou

$$RT \ln a_1 = \mu_1^V(T) - \mu_1^0(T) \quad (1-5)$$

A energia livre molar de vaporização, ΔG_{vap} , é

$$\Delta G_{vap} = \mu_1^V(T) - \mu_1^0(T) \quad (1-6)$$

de modo que

$$RT \ln a_1 = \Delta G_{vap} \quad (1-7)$$

ou

$$RT \ln a_1 = \frac{\Delta G_{vap}}{T} \quad (1-8)$$

Diferenciando esta equação com respeito à temperatura e a pressão constante, obtemos

$$R \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (\Delta G_{vap}/T)}{\partial T} \right)_P \quad (1-9)$$

Mediante a equação de Gibbs-Helmholtz,

$$\frac{\partial (\partial G/T)}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (1-10)$$

a equação (1-9) torna-se

$$\frac{R d \ln a_1}{dT} = - \frac{\Delta H_{vap}}{T^2} \quad (1-11)$$

Temos ainda que

$$\frac{d(\Delta H_{vap})}{dT} = C_P^V - \Delta C_P = \Delta C_P \quad (1-12)$$

$$\Delta H_{vap} = \Delta H_o + \Delta C_P (T - T_o) \quad (1-13)$$

onde, a entalpia molar de vaporização é representada por ΔH_{vap} , a capacidade calorífica molar à pressão constante na fase vapor por C_P^V , na fase líquida por C_P e a entalpia molar de vaporização do solvente puro, no seu ponto de ebulição T_o , por ΔH_o . Substituindo a equação (1-13) na equação (1-11), obtemos

$$\frac{R d \ln a_1}{dT} = - \frac{\Delta H_o}{T^2} - \frac{\Delta C_P (T - T_o)}{T^2} \quad (1-14)$$

ou

$$R d \ln a_1 = - \frac{\Delta H_o}{T^2} dT - \frac{\Delta C_P (T - T_o)}{T^2} dT \quad (1-15)$$

Considerando que numa experiência ebulliométrica, ΔC_p varia muito pouco, num pequeno intervalo de temperatura e integrando a equação (1-15) no intervalo de 1 a a_1 , para a atividade e de T_o a $T_o + \theta$ para a temperatura, onde a elevação da temperatura, θ , é causada pela adição de um soluto, obtém-se

$$\int_1^{a_1} R d \ln a_1 = - \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{\Delta H_o}{T^2} dT - \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{\Delta C_p (T - T_o)}{T^2} dT \quad (1-16)$$

ou

$$R \int_1^{a_1} d \ln a_1 = - \Delta H_o \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{dT}{T^2} - \Delta C_p \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{(T - T_o)}{T^2} dT \quad (1-17)$$

$$\begin{aligned}
 R \int_1^{a_1} d \ln a_1 = & - \Delta H_o \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{dT}{T^2} - \Delta C_p \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{dT}{T} + \\
 & + \Delta C_p T_o \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{dT}{T^2} \quad (1-18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R \ln a_1 = & \Delta H_o \left(\frac{1}{T_o + \theta} - \frac{1}{T_o} \right) - \Delta C_p \ln \frac{T_o + \theta}{T_o} - \\
 & - \Delta C_p T_o \left(\frac{1}{T_o + \theta} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (1-19)
 \end{aligned}$$

rearranjando, temos

$$\begin{aligned}
 R \ln a_1 = & \Delta H_o \left(\frac{1}{T_o + \theta} - \frac{1}{T_o} \right) + \\
 & + \Delta C_p \left(\ln \frac{T_o}{T_o + \theta} - \frac{T_o}{T_o + \theta} + 1 \right) . \quad (1-20)
 \end{aligned}$$

Desenvolvendo os termos dos parenteses do lado direito da equação (1-20) e considerando $[(T_o + \theta) - T_o] = \theta$, onde θ é a elevação do ponto de ebulição do solvente, causada pela adição do soluto, obtemos

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o}{RT_o} \left[1 - \left(\frac{1}{T_o} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta H_o} \right) \theta + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{T_o^2} - \frac{2\Delta C_p}{3T_o \Delta H_o} \right) \theta^2 + \dots \right] \quad (1-21)$$

Introduzindo os valores numéricos nos termos que se encontram dentro dos parênteses na equação (1-21), conclui-se que esses termos são desprezíveis em muitas aplicações ebuliométricas. Para estes casos a equação (1-21), será

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o}{RT_o} \quad (1-22)$$

Esta é uma equação básica que relaciona a atividade do solvente com a elevação do ponto de ebulição da solução.

1.1.3. Aplicação da Ebuliometria ao Estudo de Equilíbrios

Os primeiros estudos de equilíbrios^{41,42} com base em ebuliometria são bem antigos. Bourion e Rouyer⁴² estudaram, já há bastante tempo, complexos de haletos de zinco e mercúrio (II).

Muitos aspectos das técnicas usados para o estudo de equilíbrios por meio de ebuliometria foram discutidos por Swietoslawski¹⁹ e comentados por Rossotti e Rossotti⁴³. Usando ebuliômetros do tipo desenvolvido por Swietoslawski¹⁹, Allen e Caldin⁴⁴ estudaram a dimerização de ácidos carboxíli-

cos em benzeno, no intervalo de 323,15 a 353,15 K. A temperatura de ebulição foi variada, variando-se a pressão que foi controlada por um manostato. Além das constantes de equilíbrio, calculou-se ainda ΔH , ΔG° e ΔS° para cada ácido.

Para estudar a polimerização de ésteres cíclicos de ácidos inorgânicos em solução, Heintz e Simon⁴⁵ utilizaram o método ebulliométrico diferencial. Os compostos utilizados foram carbonato de trimetileno e sulfeto de tri e tetrametileno.

Adler et al.⁴⁶ desenvolveram uma teoria geral relacionando elevação do ponto de ebulição de um solvente e a estequiometria de qualquer espécie reativa presente como soluto. Foram utilizados ácido benzoico e outros compostos, em benzeno, calculando-se constantes de equilíbrio.

Medidas crioscópicas e ebullioscópicas de constantes de dissociação de eletrólitos 1:1 foram examinadas por Rodgers e Mukherjee⁴⁷ para averiguar os erros que podem surgir a partir da negligência dos coeficientes de atividade iônica. Os solventes utilizados foram água, nitro-benzeno, ácido acético e etilenodiamina.

Um novo método foi descrito por de Oliveira⁴⁸ para determinação de constantes de equilíbrio. O método usa a titulação ebulliométrica e consiste em medir as mudanças na temperatura de ebulição de uma solução devido à adição de um titulante. Este método utiliza sistema geminado. É discutida, ainda, uma teoria geral relacionando as mudanças de temperatura às diversas constantes de equilíbrio. As constantes de equilíbrio determinadas foram dos haletos de cádmio (II), sendo os haletos, iodo, cloro e bromo.

O uso do benzil como padrão ebuliométrico e o estudo de seu comportamento foi investigados por de Oliveira e Lima⁴⁹. Coeficientes de atividade e osmótico foram calculados e também a constante de dimerização do ácido benzoico em benzeno.

O estudo mais recente de equilíbrios com as medidas ebuliométricas foi feita por Azevedo¹² com a dimerização da uréia. Os sistemas estudados foram uréia-água e uréia - água-cloreto de sódio. Foram estudadas também a cinética da decomposição da uréia em meios neutro, ácido e básico e a determinação de uréia em fertilizantes.

Os produtos de solubilidade de fluoreto de bário, sulfato de estrôncio e cloreto de tálio (I) foram determinados por de Oliveira⁵⁰. Estudos de equilíbrio de solubilidade também foram feitos e uma teoria foi desenvolvida para cada um dos compostos, pois as expressões dos produtos de solubilidade variam de acordo com a natureza do precipitado e dos reagentes.

1.2. Equilíbrio de Solubilidade

Considerando o eletrólito pouco solúvel AB e admitindo que ele seja um eletrólito forte, pode-se escrever, para uma solução saturada



A constante do produto de solubilidade termodinâmico, K_{PS}^o , será então

$$K_{PS}^0 = a_{A^-}^x \cdot a_{B^+}^y \quad (1-24)$$

temos que

$$a = m\gamma \quad (1-25)$$

onde a representa a atividade, m a molalidade e γ o coeficiente de atividade. Assim a equação (1-24) torna-se

$$K_{PS}^0 = (m_{A^-} \gamma_{A^-})^x (m_{B^+} \gamma_{B^+})^y \quad (1-26)$$

ou

$$K_{PS}^0 = m_{A^-}^x m_{B^+}^y \gamma_{A^-}^x \gamma_{B^+}^y \quad (1-27)$$

Torna-se necessário, neste ponto, relacionar K_{PS}^0 com constantes, que são obtidas em concentrações finitas. Representando o produto de solubilidade molal, K_{PS}' , como

$$K_{PS}' = m_{A^-}^x m_{B^+}^y \quad (1-28)$$

Substituindo a equação (1-28) em (1-27), obtêm-se

$$K_{PS}^0 = K_{PS}' \gamma_{A^-}^x \gamma_{B^+}^y \quad (1-29)$$

Os coeficientes de atividade $\gamma_{A^-}^x$ e $\gamma_{B^+}^y$ são impossíveis de se

medir. A quantidade que pode ser medida, que é conhecida como o coeficiente de atividade iônico médio molar, é representado pelo símbolo $\gamma_{\pm}$ e pode ser definido como a média geométrica dos coeficientes de atividade de íons simples⁵¹.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{A^{-}}^x \gamma_{B^{+}}^y)^{1/(x+y)} \quad (1-30)$$

portanto a equação (1-29) se tornará

$$K_{PS}^0 = K'_{PS} \gamma_{\pm}^{(x+y)} \quad (1-31)$$

O coeficiente de atividade iônico médio molar pode ser descrito pela equação de Debye-Hückel⁵²

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_{+} Z_{-}| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (1-32)$$

onde A e B são constantes que dependem da constante dielétrica e da temperatura, a é o parâmetro que indica a distância de maior aproximação entre os íons, Z_{+} e Z_{-} são as cargas dos íons e I é a força iônica. Tomando os valores de $A = 0,5904 \text{ mol}^{1/2} \text{ Kg}^{-1/2}$ e $B = 0,3406 \text{ mol}^{1/2} \text{ Kg}^{-1/2}$, a temperatura de $371,5 \text{ K}$ ⁵³, temos

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0,5904 |Z_{+} Z_{-}| \sqrt{I}}{1 + 0,3406 a \sqrt{I}} \quad (1-33)$$

Tomando o logaritmo da equação (1-31) e substituindo a equação (1-33), obtêm-se

$$\log K_{PS}^0 = \log K_{PS}' - (x+y) \frac{0,5904 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + 0,3406 \overset{0}{a} \sqrt{I}} \quad (1-34)$$

ou

$$\log K_{PS}' = \log K_{PS}^0 + (x+y) \frac{0,5904 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + 0,3406 \overset{0}{a} \sqrt{I}} \quad (1-35)$$

Se conhecermos o valor de $\overset{0}{a}$, a temperatura de ebulição, poderemos obter o valor do produto de solubilidade termodinâmico,

K_{PS}^0 , num gráfico de $\log K_{PS}'$ em função de $\frac{|Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + 0,3406 \overset{0}{a} \sqrt{I}}$, mas

como o valor de $\overset{0}{a}$, a temperatura de ebulição, não é em geral conhecido, utilizando os resultados experimentais na equação (1-35) e com o auxílio de um programa multiparamétrico de ajuste de curvas⁵⁴, pode-se obter os valores de K_{PS}^0 e $\overset{0}{a}$, simultaneamente.

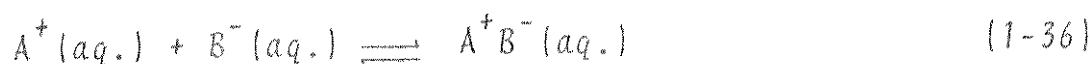
A solubilidade de um composto pode ser determinada diretamente de um gráfico da elevação da temperatura de ebulição em função da concentração introduzida de soluto, pois quando a solução torna-se saturada, a elevação do ponto de ebulição torna-se constante. Assim, através da solubilidade obtida pela interseção dos dois segmentos de reta, a saber, da elevação do ponto de ebulição e o outro quando a solução torna-se saturada, pode-se determinar o produto de solubilidade.

Pode-se determinar ebulliometricamente produtos de solubilidade por meio das titulações ebulliométricas ou através de medidas diretas. Uma das vantagens das titulações ebulliométricas em relação às determinações diretas de solubilidade é que

quando o composto apresenta produto de solubilidade pequeno, a determinação direta se torna difícil ou até impossível.

1.3. A Formação de Pares Iônicos

O equilíbrio representado pela equação (1-23) não leva em consideração a participação de outros equilíbrios presentes na solução. Um dos equilíbrios que ocorrem, em geral, é a formação de par iônico. Considerando o seguinte equilíbrio



A constante termodinâmica de formação do par iônico, K_f^0 , será dada por

$$K_f^0 = \frac{a_{A^+B^-(aq.)}}{a_{A^+(aq.)} a_{B^-(aq.)}} \quad (1-37)$$

Representando a atividade, a , por

$$a = \gamma m \quad (1-38)$$

a equação (1-37) tornará

$$K_f^0 = \frac{m_{A^+B^-(aq.)}^{\gamma} \gamma_{A^+B^-(aq.)}}{m_{A^+(aq.)}^m m_{B^-(aq.)}^m \gamma_{A^+(aq.)}^{\gamma} \gamma_{B^-(aq.)}^{\gamma}} \quad (1-39)$$

Se considerarmos o coeficiente de atividade $\gamma_{A^+B^-(aq.)}$ igual a um, teremos

$$K_{\delta}^{\circ} = \frac{m A^{+} B^{-} (aq.)}{m A^{+} (aq.) \quad m B^{-} (aq.) \quad \gamma A^{+} (aq.) \quad \gamma B^{-} (aq.)} \quad (1-40)$$

ou

$$K_{\delta}^{\circ} = K'_{\delta} \frac{1}{\gamma A^{+} (aq.) \quad \gamma B^{-} (aq.)} \quad (1-41)$$

onde

$$K'_{\delta} = \frac{m A^{+} B^{-} (aq.)}{m A^{+} (aq.) \quad m B^{-} (aq.)} \quad (1-42)$$

A constante estequiométrica de formação do par iônico, K'_{δ} , pode ser obtida fazendo-se medidas em soluções de força iônica finita.

Em geral quando calculamos o produto de solubilidade molar ou termodinâmico de um composto, fazemos o produto das concentrações iônicas ou das atividades, respectivamente, sem levar em consideração a formação de pares iônicos. No entanto, a existência de pares iônicos pode ser significativa. Por exemplo, dois terços do sulfato de cálcio são dissolvidos na solução saturada e o produto de solubilidade é menos do que um quarto do produto das concentrações iônicas⁵⁵.

O valor da constante de dissociação termodinâmica do par iônico, K_d° ($=1/K_{\delta}^{\circ}$), é largamente dependente das cargas iônicas. No caso de um íon ser univalente e o outro divalente a dependência⁵⁵ é cerca de 2×10^{-1} ; quando ambos íons são divalentes 5×10^{-3} e quando um íon é divalente e o outro triva-

lente 3×10^{-4} .

A atração eletrostática entre dois íons dissolvidos depende das suas cargas e também da distância entre eles. A estabilidade aumenta com o aumento da carga iônica e com a diminuição do tamanho iônico. De acordo com Bjerrum⁵⁶, dois íons de cargas Z_1 e Z_2 poderão formar um par iônico de estabilidade apreciável, se puderem aproximar-se dentro de $3,5|Z_1Z_2|\text{\AA}$, em uma solução aquosa à 298,15 K.

1.4. Objetivos e Natureza do Trabalho

O presente trabalho objetivou estudar equilíbrios em solução à temperatura de ebulição e desenvolver métodos para o cálculo das constantes envolvidas.

A nossa atenção esteve voltada inicialmente para o equilíbrio de precipitação, considerando investigações anteriores⁵⁰, que indicavam uma potencialidade das medidas ebulliométricas para o estudo destes sistemas. O equilíbrio que envolve o sulfato de prata foi então estudado, para um conhecimento mais profundo das variáveis e condições experimentais que afetam as medidas.

Durante a realização do nosso trabalho observou-se que a existência de equilíbrios simultâneos em solução poderia ser detectada pelas medidas ebulliométricas. Particularmente, a formação de pares iônicos chamou a nossa atenção, pela participação que ela pode ter no equilíbrio de precipitação. Decidiu-se então, estudar soluções de sulfato de cálcio e desenvolver métodos que possibilitassem a determinação simultânea de constantes de produto de solubilidade e de formação de pares iônicos.

Capítulo 2

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos o aparelho utilizado, a montagem do ebulioscópio, os reagentes e as soluções empregadas e a operação de todo o sistema.

2.1. O Ebulioscópio

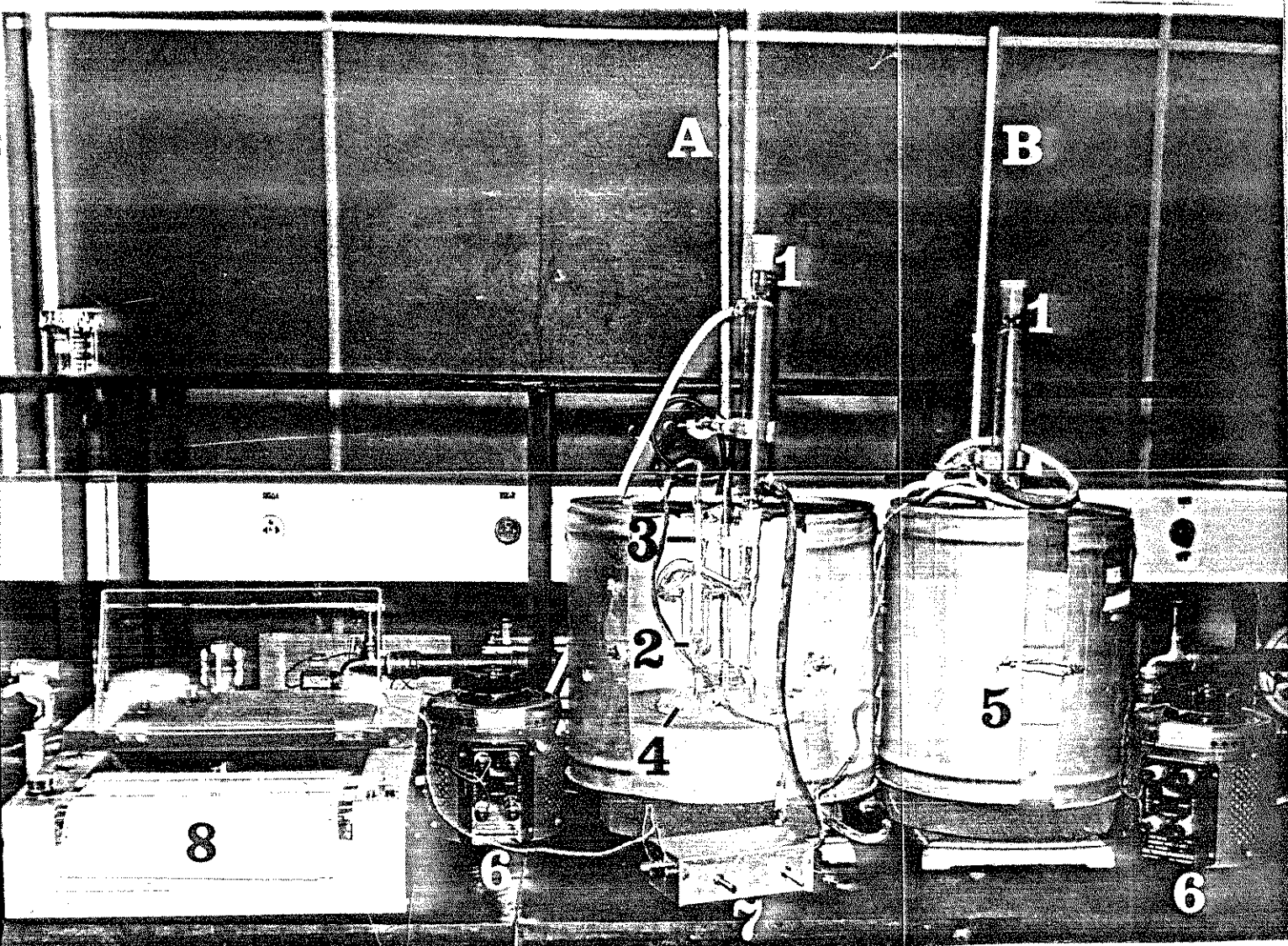
Denominamos ebulioscópio⁵⁷ o conjunto de componentes utilizados para a obtenção das medidas de temperatura de ebulição. Os componentes do ebulioscópio são mostrados na figura 1.

2.1.1. Os Ebulliômetros

Ebulliômetro (figura 2) é o frasco que contém o solvente ou a solução onde a temperatura de ebulição é alcançada e observada.

Os ebulliômetros utilizados foram construídos na vidraria do Instituto de Química (I.Q.) da Unicamp., semelhantes àqueles utilizados por de Oliveira e Meites⁵⁸.

O ebulliômetro é constituído de um funil inverti-



F I G U R A 1

O Ebulioscópio. A- lado "A"

B- lado "B"

1- condensador

2- ebuliômetro

3- termistor

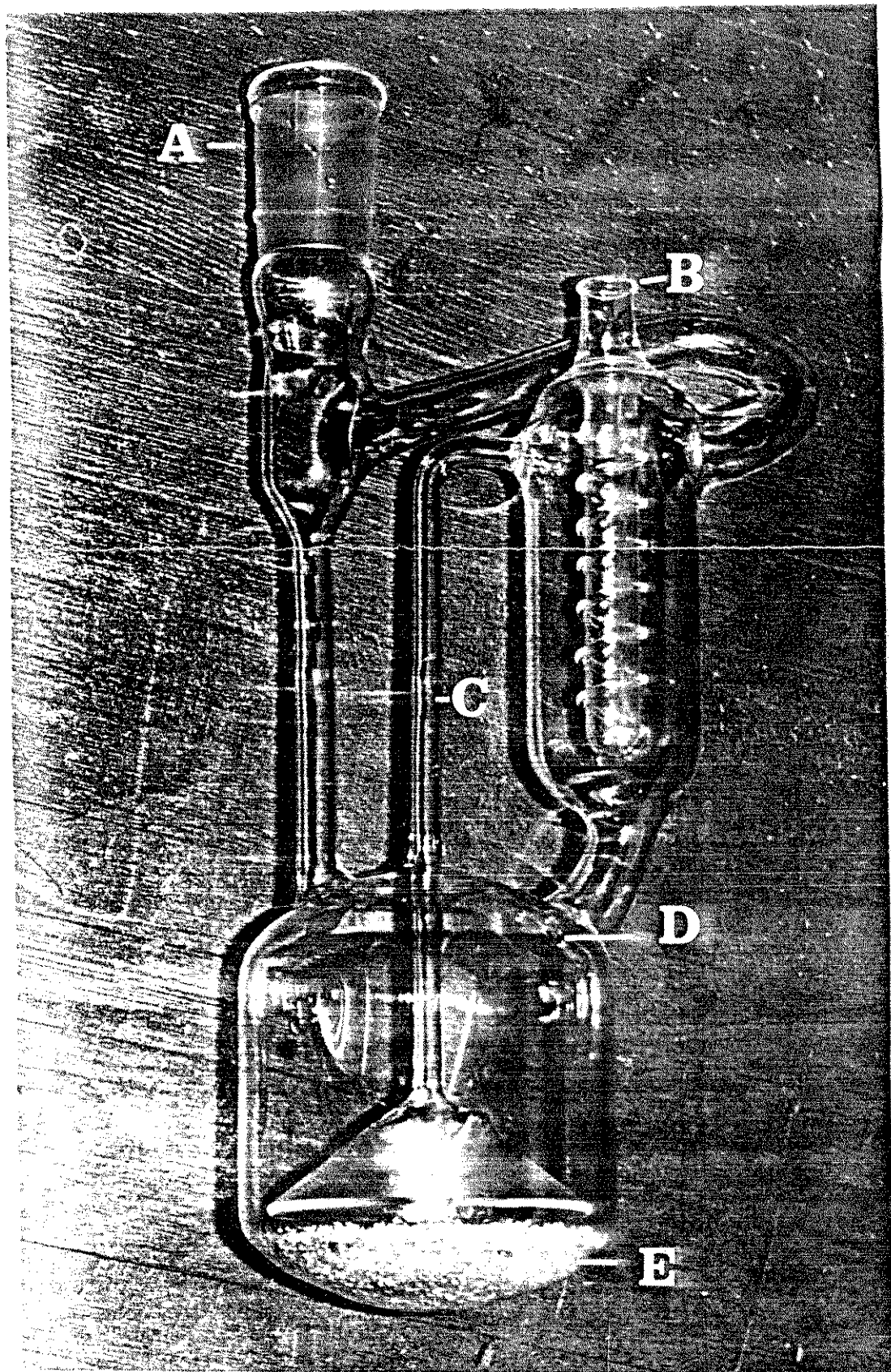
4- manta de aquecimento

5- isolamento térmico

6- variador de voltagem

7- ponte de Wheatstone

8- registrador



F I G U R A 2

O Ebuliômetro. A- junta esmerilhada para conexão com o condensador
B- bainha do termistor
C- bomba de Cottrell
D- nível da solução
E- superfície ativada

do, denominado bomba de Cottrell³, onde se estabelece o equilíbrio entre o vapor e o líquido. Esta bomba libera líquido que banha a bainha do termistor, escoando através da espiral de vidro, mantendo o líquido em contato permanente com o vapor, antes de retornar à solução. É constituído ainda por uma superfície ativada, que se obtém sinterizando uma fina camada de partículas de vidro no fundo do frasco.

2.1.2. Condensadores

Na parte superior de cada ebulliômetro foram montados os condensadores de refluxo. As adições do soluto, em forma de pastilhas, foram feitas através de um funil adaptado na extremidade superior de cada condensador. O soluto foi adicionado em forma de pastilhas para evitar que o mesmo ficasse retido nas paredes do condensador.

2.1.3. Isolamento Térmico

Cada ebulliômetro foi revestido com lã de vidro, desde a parte inferior, em contato com a manta de aquecimento, até a conexão com o condensador. A seguir, cada ebulliômetro foi revestido com espuma de poliuretano de forma cilíndrica, em camadas superpostas, de modo que todo o ebulliômetro fosse protegido. Finalmente, cada conjunto foi envolvido por uma camisa metálica.

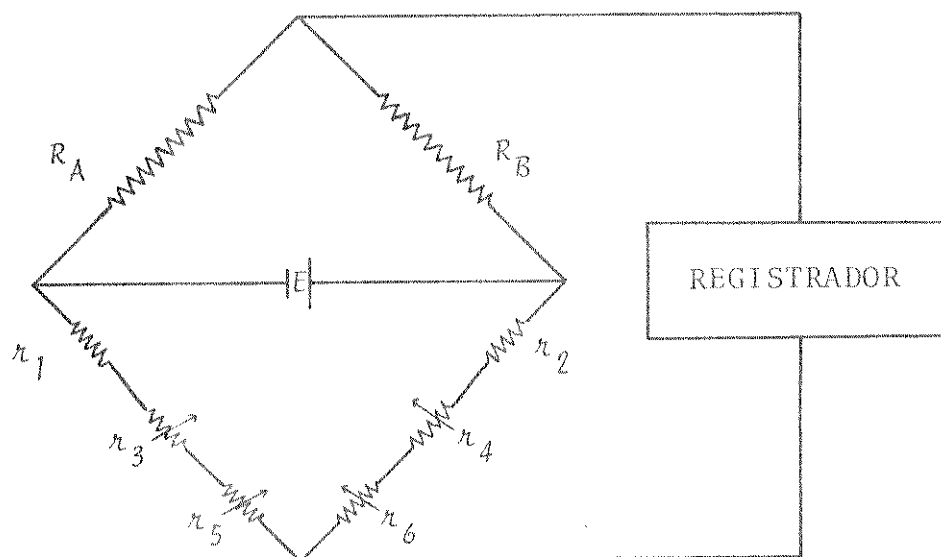
2.1.4. Fonte de Aquecimento

Para aquecer o sistema foram usadas mantas de aquecimento de 7,5 cm de diâmetro (fabricadas por Glas-Col Apparatus Co., TerreHaute, Ind., E.U.A.), alimentadas por um regulador de voltagem (tipo VM-115 fabricado pela Sociedade Técnica Paulista S/A-S.P.Brasil).

2.1.5. Componentes Elétricos

Como sensor de temperatura foram utilizados termistores casados, isto é, que possuem resistência e coeficiente de temperatura bem semelhantes. Os termistores termométricos (tipo P60D6104/A fabricados por Thermometrics Inc., Edson, N.J., E.U.A.) apresentaram uma resistência nominal por volta de $1,2 \text{ M}\Omega$ a $298,15 \text{ K}$. A resistência dos termistores era aproximadamente $54 \text{ K}\Omega$ e o coeficiente de resistência era de $-3,4 \%$ por grau, na temperatura de ebulição da água ($371,5 \text{ K}$). Cada um dos termistores foi montado da seguinte forma: primeiramente foram isolados com lã de vidro e introduzidos em um tubo de vidro de 3 mm de diâmetro que continha aproximadamente 1 g de mercúrio; feito isto, os tubos foram envolvidos com amianto e revestidos com fita de teflon, a fim de ficarem bem ajustados nos ebuliômetros. Quando não estavam em uso, os termistores eram colocados em banho de água na temperatura aproximada do experimento.

A ponte de Wheatstone (figura 3) era formada por dois termistores (R_A e R_B) e mais dois braços, cada um, por uma resistência fixa de $50 \text{ K}\Omega$ (Resistor de fio "FE-AD" - Ind. Eletro Mecânica FE-AD Ltda., S.P., Brasil) em série com duas resistências variáveis de $1 \text{ K}\Omega$ e $5 \text{ K}\Omega$ (tipo 57Y-Ind.Brasilei-



F I G U R A 3

A Ponte de Wheatstone. R_A - termistor do lado A

R_B - termistor do lado B

r_1 e r_2 - resistências fixas de $50\text{ K}\Omega$

r_3 e r_4 - resistências variáveis de $1\text{ K}\Omega$

r_5 e r_6 - resistências variáveis de $5\text{ K}\Omega$

E - fonte de alimentação

ra). A fonte de alimentação da ponte era mantida por uma pilha de mercúrio, com voltagem nominal de 1,4 volts (tipo MP 401H Duracell, fabricada por P.R.Mallory & Co.Inc.,N.Y.,E.U.A.). Os componentes da ponte de Wheatstone foram montados dentro de uma caixa de alumínio de 17x9x6 cm. O sinal de saída foi conectado a um registrador potenciométrico (Modelo S. R.G., Sargent-Welch Scientific Co.).

2.2. Determinação da Variação da Temperatura de Ebulição

Com base nos valores da sensibilidade do circuito da ponte de Wheatstone podem ser determinadas as variações na temperatura de ebulição, durante as titulações.

2.2.1. Sensibilidade do Ebulioscópio

Com base na figura 3 pode-se escrever

$$R_1 = R_1 + R_3 + R_5 \quad (2-1)$$

$$R_2 = R_2 + R_4 + R_6. \quad (2-2)$$

Segundo a lei de Kirchhoff⁵⁹

$$E = E_{R_A} + E_{R_B} = I_1 R_A + I_1 R_B \quad (2-3)$$

$$E = E_{R_1} + E_{R_2} = I_2 R_1 + I_2 R_2 \quad (2-4)$$

onde I_1 e I_2 são as correntes nos dois ramos da ponte.

Sendo e o sinal de saída da ponte, têm-se

$$e = E_{R_2} - E_{R_B} = (E - E_{R_I}) - (E - E_{R_A}) \quad (2-5)$$

$$e = (E - I_2 R_1) - (E - I_1 R_A) \quad (2-6)$$

$$e = E \left[\left(1 - \frac{I_2 R_1}{E} \right) - \left(1 - \frac{I_1 R_A}{E} \right) \right] \quad (2-7)$$

$$e = E \left[\left(1 - \frac{I_2 R_1}{I_2 R_1 + I_2 R_2} \right) - \left(1 - \frac{I_1 R_A}{I_1 R_A + I_1 R_B} \right) \right] \quad (2-8)$$

$$e = E \left[\left(1 - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) - \left(1 - \frac{R_A}{R_A + R_B} \right) \right] \quad (2-9)$$

$$e = \left(\frac{R_A}{R_A + R_B} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) \quad (2-10)$$

$$e = \left[\frac{R_A R_1 + R_A R_2 - R_1 R_A - R_1 R_B}{(R_A + R_B) (R_1 + R_2)} \right] \quad (2-11)$$

$$e = \left[\frac{R_A R_2 - R_1 R_B}{(R_A + R_B) (R_1 + R_2)} \right] \quad (2-12)$$

Quando a ponte está balanceada, e é nulo. Isto é

$$R_A R_2 = R_1 R_B \quad (2-13)$$

A sensibilidade ebuliométrica, S , é a variação do sinal de saída da ponte em relação à temperatura

$$S = \frac{de}{dT} = \frac{de}{dR} \frac{dR}{dT} \quad (2-14)$$

onde $\frac{dR}{dT}$ é a taxa de variação da resistência em relação à temperatura e $\frac{de}{dR}$ pode ser obtido diferenciando a equação (2-10).

Considerando uma titulação ebuliométrica no ebuliômetro A, obtém-se

$$\frac{de_A}{dR_A} = \frac{ER_B}{(R_A + R_B)^2}, \quad R_B \text{ constante.} \quad (2-15)$$

O coeficiente de resistência do termistor, α , em relação à temperatura, é dado por

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (2-16)$$

Substituindo as equações (2-15) e (2-16) em (2-14), obtém-se

$$S_A = \frac{ER_B R_A \alpha_A}{(R_A + R_B)^2} \quad (2-17)$$

A equação acima é a expressão da sensibilidade para o termistor A. Para o termistor B, a expressão da sensibilidade será

$$S_B = - \frac{E R_B R_A}{(R_A + R_B)^2} \cdot \quad (2-18)$$

O sinal negativo nesta expressão indica que no registrador, o deslocamento observado será de sentido contrário ao observado no ebuliômetro A.

Se os termistores forem casados, as expressões da equação (2-17) e (2-18) poderão ser representados por

$$S = \pm \frac{E\alpha}{4} \quad (2-19)$$

Assim para calcularmos a sensibilidade, será necessário saber mos os valores de E e α . Para o cálculo de α foram utilizadas várias equações^{39,40}, mas a melhor equação⁴⁰ foi

$$\alpha = - \frac{(B-CT)}{T^2} \quad (2-20)$$

logo

$$S = \pm \frac{E(B-CT)}{4T^2} \quad (2-21)$$

onde B e C são os parâmetros do termistor. Os parâmetros dos termistores utilizados foram

Termistor	B/K	-C
A	4470	0,5003
B	4429	0,4665

A bateria utilizada, nos experimentos, foi uma pilha de mercúrio de 1,390 volts.

2.3. Procedimento

Em cada experiência foram feitas as seguintes operações: limpeza dos ebulliômetros, montagem do ebulioscópio e coleta de dados.

Os ebulliômetros, previamente lavados com água corrente, foram imersos na posição invertida, a fim de não atingir a parte sinterizada, com solução de permanganato de potássio (KMnO_4 0,03M + NaOH 2M). Depois de algumas horas, a solução foi retirada e fez-se uma lavagem nos ebulliômetros com água destilada. Feito isto, foram lavados ainda com solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1M) e com água destilada e finalmente secados na estufa a 383,15 K.

Estando os ebulliômetros limpos e secos, eles foram carregados com o solvente no volume apropriado, através de uma bureta especial com capacidade de 300 cm^3 , e conectados aos respectivos condensadores, previamente limpos e secos. Em cada ebulliômetro foi introduzido o respectivo termistor e esses conjuntos foram colocados sobre as mantas de aquecimento e isolados conforme descrito no item 2.1.3. Os cabos dos termistores foram ligados à ponte de Wheatstone e foram ligados também às mantas de aquecimento na voltagem adequada. O sinal de saída da ponte foi conectado ao registrador após o sistema entrar em ebulição.

Uma linha base normal é obtida pelo registrador quando o sistema está em equilíbrio. Após a obtenção de uma boa linha

base, adicionava-se uma quantidade conhecida do soluto que provocava uma elevação na temperatura de ebulição do solvente e conseqüentemente um deslocamento na pena do registrador que era proporcional à diferença de temperatura de ebulição. Uma nova linha base era obtida após o restabelecimento do equilíbrio. Adicionava-se novamente uma quantidade conhecida do soluto, repetindo-se a operação até alcançar a concentração desejada.

Um "ebuliograma" típico, curva de titulação ebulliométrica, é mostrado na figura 4.

O cálculo da elevação da temperatura de ebulição (θ) para cada adição, foi feita através da seguinte operação

$$\theta = \frac{D.F}{100.S} \quad (2-22)$$

onde D é o deslocamento da pena (nº de divisões), F o fundo de escala do registrador (mV), S a sensibilidade do ebulioscópio (mV.grau⁻¹) e 100 representa a largura do papel (nº de divisões).

2.4. Reagentes e Soluções

As determinações ebulliométricas foram feitas carregando-se inicialmente os ebuliômetros com as soluções apropriadas, que serão descritos nos capítulos seguintes. Atingido o equilíbrio, pequenas pastilhas de titulante eram adicionadas. As pastilhas foram feitas pela aplicação de uma ligeira pressão sobre o pó do sal através de uma prensa para comprimidos, Máquina Fabbe tipo médio modelo 158-Fabbe Ind. Co. Ltda., S.P.,

F I G U R A 4

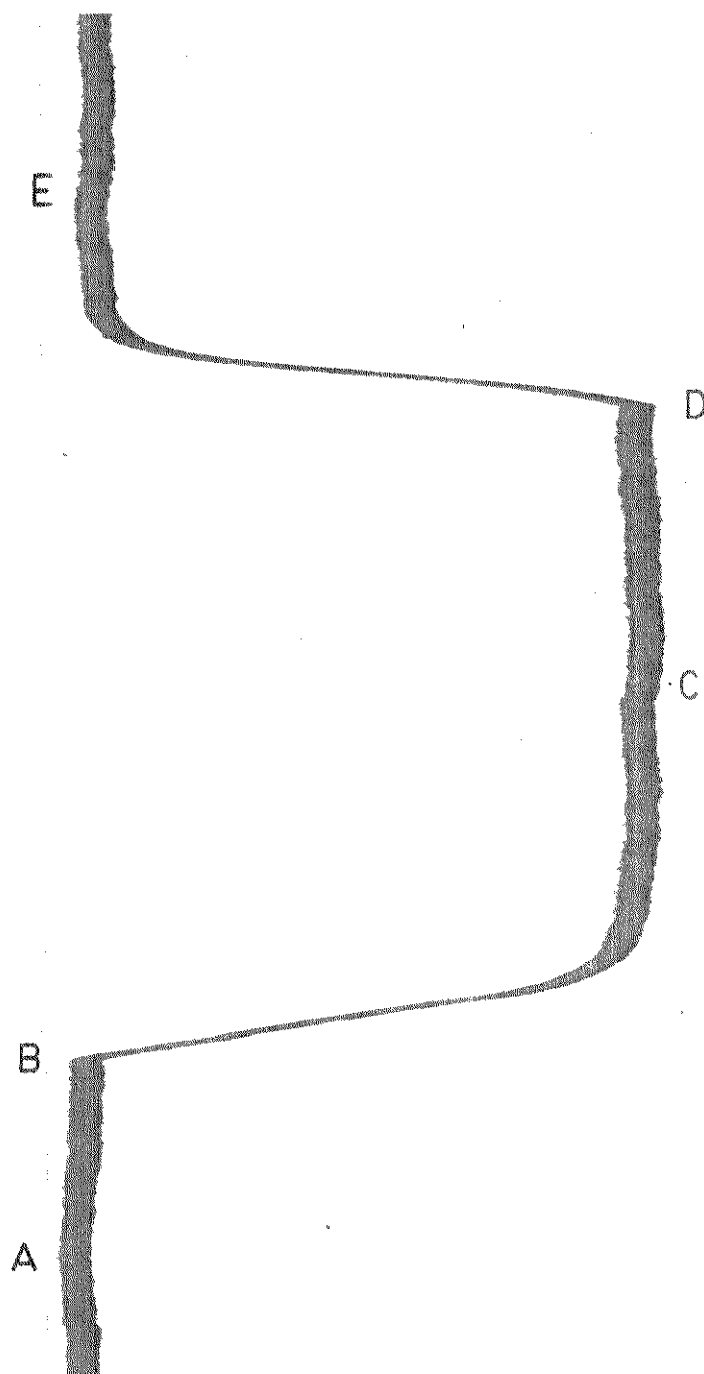
Ebuliograma: A - linha base

B - adição do soluto ao ebulliômetro do lado A

C - restabelecimento da linha base

D - adição do soluto ao ebulliômetro do lado B

E - restabelecimento da linha base



Brasil e armazenados em um dessecador a vácuo.

2.5. Variáveis Experimentais

As principais variáveis experimentais que devem ser ajustadas nas medidas ebuliométricas são: volume ideal de trabalho do ebuliômetro, voltagem adequada da fonte de aquecimento e o volume do solvente retido.

O volume ideal no ebuliômetro é muito importante para o bom funcionamento da bomba de Cottrell. Se o volume for pequeno, a bomba não funcionará e o sensor de temperatura acusará somente a temperatura de condensação, mas se o volume for muito grande, a bomba funcionará muito intensamente e não haverá tempo para o líquido entrar em equilíbrio térmico e perder superaquecimento. A faixa de volume na qual se obteve melhor precisão foi de $280,0 \pm 15 \text{ cm}^3$. O volume utilizado nos experimentos foi de $270,0 \text{ cm}^3$.

A não utilização da voltagem adequada da fonte de aquecimento provoca flutuações da linha-base, e as melhores precisões foram conseguidas na faixa de 35-45 volts. A voltagem utilizada foi de 40 volts.

O volume retido, ΔW , foi calculado a partir da expressão

$$\Delta W = W - \frac{W \cdot m_i}{m}$$

onde W é a massa do solvente (g), m_i é a molalidade inicial e m a molalidade no equilíbrio.

O método utilizado para o cálculo do volume retido foi o mesmo utilizado por de Oliveira¹³. O volume retido foi aproximadamente 3,0 g.

Capítulo 3

DETERMINAÇÃO EBULIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Com o propósito de testar e avaliar a confiabilidade do método ebuliométrico, bem como de descobrir as variáveis experimentais que influenciam os resultados, procedeu-se à determinação da constante do produto de solubilidade, K'_{ps} , do sulfato de prata. Este composto foi escolhido por apresentar apreciável solubilidade e não envolver apreciavelmente outros equilíbrios.

3.1. Teoria

Considerando a titulação de uma solução de nitrato de prata com sulfato de sódio, teremos o seguinte equilíbrio



A solução em ebulição contém as espécies iônicas do titulado e titulante. Aplicando a equação de Gibbs-Duhem, temos

$$n_{\text{Ag}^+} d\ln a_{\text{Ag}^+} + n_{\text{NO}_3^-} d\ln a_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{Na}^+} d\ln a_{\text{Na}^+} +$$

$$+ n_{\text{SO}_4^{2-}} d\ln a_{\text{SO}_4^{2-}} + n_1 d\ln a_1 = 0 \quad (3-2)$$

onde n representa o número de moles, a a atividade e 1 o solvente, no caso a água. A atividade do solvente, a_1 , está relacionada com a elevação da temperatura de ebulição, θ , através da expressão

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o \theta}{RT_o^2} \quad (3-3)$$

onde R é a constante universal dos gases, T_o é o ponto de ebulição do solvente e ΔH_o é a entalpia de vaporização do solvente.

A constante ebulliométrica ideal, K_b , é definida como

$$K_b = \frac{RT_o^2 M_1}{\Delta H_o} \quad (3-4)$$

onde M_1 é a massa molar do solvente. Substituindo a equação (3-4) na (3-3), teremos

$$\ln a_1 = - \frac{M_1 \theta}{K_b} \quad (3-5)$$

diferenciando

$$d\ln a_1 = - \frac{M_1}{K_b} d\theta. \quad (3-6)$$

Substituindo a equação (3-6) na (3-2), teremos

$$\begin{aligned}
 n_{\text{Ag}^+} d\ln a_{\text{Ag}^+} + n_{\text{NO}_3^-} d\ln a_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{Na}^+} d\ln a_{\text{Na}^+} + \\
 + n_{\text{SO}_4^{2-}} d\ln a_{\text{SO}_4^{2-}} + n_1 \left(-\frac{M_1}{K_b} \right) d\theta = 0 \quad (3-7)
 \end{aligned}$$

Dividindo a equação (3-7) por $n_1 M_1$ e introduzindo a definição de molalidade, obteremos

$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta}{K_b} = m_{\text{Ag}^+} d\ln a_{\text{Ag}^+} + m_{\text{NO}_3^-} d\ln a_{\text{NO}_3^-} + \\
 + m_{\text{Na}^+} d\ln a_{\text{Na}^+} + m_{\text{SO}_4^{2-}} d\ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3-8)
 \end{aligned}$$

a atividade é dada por

$$a = \gamma m \quad (3-9)$$

onde γ é o coeficiente de atividade. A equação (3-8) poderá ser escrita como

$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta}{K_b} = \frac{m_{\text{Ag}^+} d\gamma_{\text{Ag}^+}}{\gamma_{\text{Ag}^+}} + \frac{m_{\text{NO}_3^-} d\gamma_{\text{NO}_3^-}}{\gamma_{\text{NO}_3^-}} + \frac{m_{\text{Na}^+} d\gamma_{\text{Na}^+}}{\gamma_{\text{Na}^+}} + \\
 + \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}} d\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} + dm_{\text{Ag}^+} + dm_{\text{NO}_3^-} + \\
 + dm_{\text{Na}^+} + dm_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3-10)
 \end{aligned}$$

Lembrando-se que, desde o início da titulação até o ponto de

equivalência, ocorre a substituição do íon Ag^+ pelo íon Na^+ ; e como esses íons possuem a mesma carga, a força iônica permanecerá constante, logo não haverá variação nos coeficientes de atividade das espécies em solução. Assim os termos que contêm $d\gamma$ na equação (3.10) poderão ser negligenciados, tornando-se

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{\text{Ag}^+} + dm_{\text{NO}_3^-} + dm_{\text{Na}^+} + dm_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3-11)$$

Considerando que a molalidade do íon NO_3^- permanece inalterada durante a titulação

$$dm_{\text{NO}_3^-} = 0 \quad (3-12)$$

e que dm_{Na^+} depende da adição do titulante

$$m_{\text{Na}^+} = 2 m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (3-13)$$

e

$$dm_{\text{Na}^+} = 2 dm_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (3-14)$$

onde $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ representa a concentração analítica do titulante. Integrando a equação (3-11) dentro dos limites da titulação, teremos

$$\int_{\theta}^{\theta'} \frac{d\theta}{K_b} = \int_{m_{\text{AgNO}_3}}^m \frac{dm_{\text{Ag}^+}}{m_{\text{Ag}^+}} + 2 \int_0^m \frac{dm_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} + \int_0^m \frac{dm_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (3-15)$$

$$\frac{\Delta\theta}{K_b} = m_{\text{Ag}^+} - m_{\text{AgNO}_3} + 2m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + m_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3-16)$$

onde $\Delta\theta$ é a variação da temperatura de ebulição devido a adição do titulante e m_{AgNO_3} é a molalidade inicial de nitrato de prata.

O balanceamento de material fornece:
para SO_4^{2-}

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4^{2-}} + \text{prec.} \quad (3-17)$$

para Ag^+

$$m_{\text{AgNO}_3} = m_{\text{Ag}^+} + 2\text{prec.} \quad (3-18)$$

onde "prec." indica o número de moles de Ag_2SO_4 por Kg de sol

vente, que deixou a fase da solução. Subtraindo a equação (3-17) da equação (3-18), após multiplicar a equação (3-18) por dois, obteremos

$$2m_{Na_2SO_4} - m_{AgNO_3} = 2m_{SO_4^{2-}} - m_{Ag^+} \quad (3-19)$$

Reescrevendo a equação (3-16) e somando com a equação (3-19), teremos

$$m_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta\theta}{3K_b} \quad (3-20)$$

Substituindo a equação (3-20) em (3-16) e resolvendo, obteremos

$$m_{Ag^+} = \frac{2}{3} \frac{\Delta\theta}{K_b} + m_{Ag^+} - 2m_{Na_2SO_4} \quad (3-21)$$

A constante do produto de solubilidade, K'_{PS} , pode ser definida como

$$K'_{PS} = (m_{Ag^+})^2 (m_{SO_4^{2-}}) \quad (3-22)$$

Substituindo a equação (3-20) e (3-21) em (3-22), obtêm-se

$$K'_{PS} = \left(\frac{2}{3} \frac{\Delta\theta}{K_b} + m_{Ag^+} - 2m_{Na_2SO_4} \right)^2 \left(\frac{\Delta\theta}{3K_b} \right) \quad (3-23)$$

equação que permite o cálculo de K'_{PS} a partir dos dados experimentais de $\Delta\theta$ e $m_{Na_2SO_4}$.

3.2. Parte Experimental

A instrumentação e o procedimento adotados são aqueles relatados no capítulo 2.

As titulações para a determinação do produto de solubilidade, K'_{PS} , de sulfato de prata, foram realizadas colocando-se inicialmente no ebuliômetro nitrato de prata (reagente de grau analítico fabricado por Fisher Scientific Company, Fair Lawn, N.J., E.U.A.) mais o volume apropriado de água destilada para se obter uma solução 0,100 M, após a fervura. Após estabelecido o equilíbrio, foram adicionadas pastilhas de sulfato de sódio decahidratado.

3.3. Resultados e Discussão

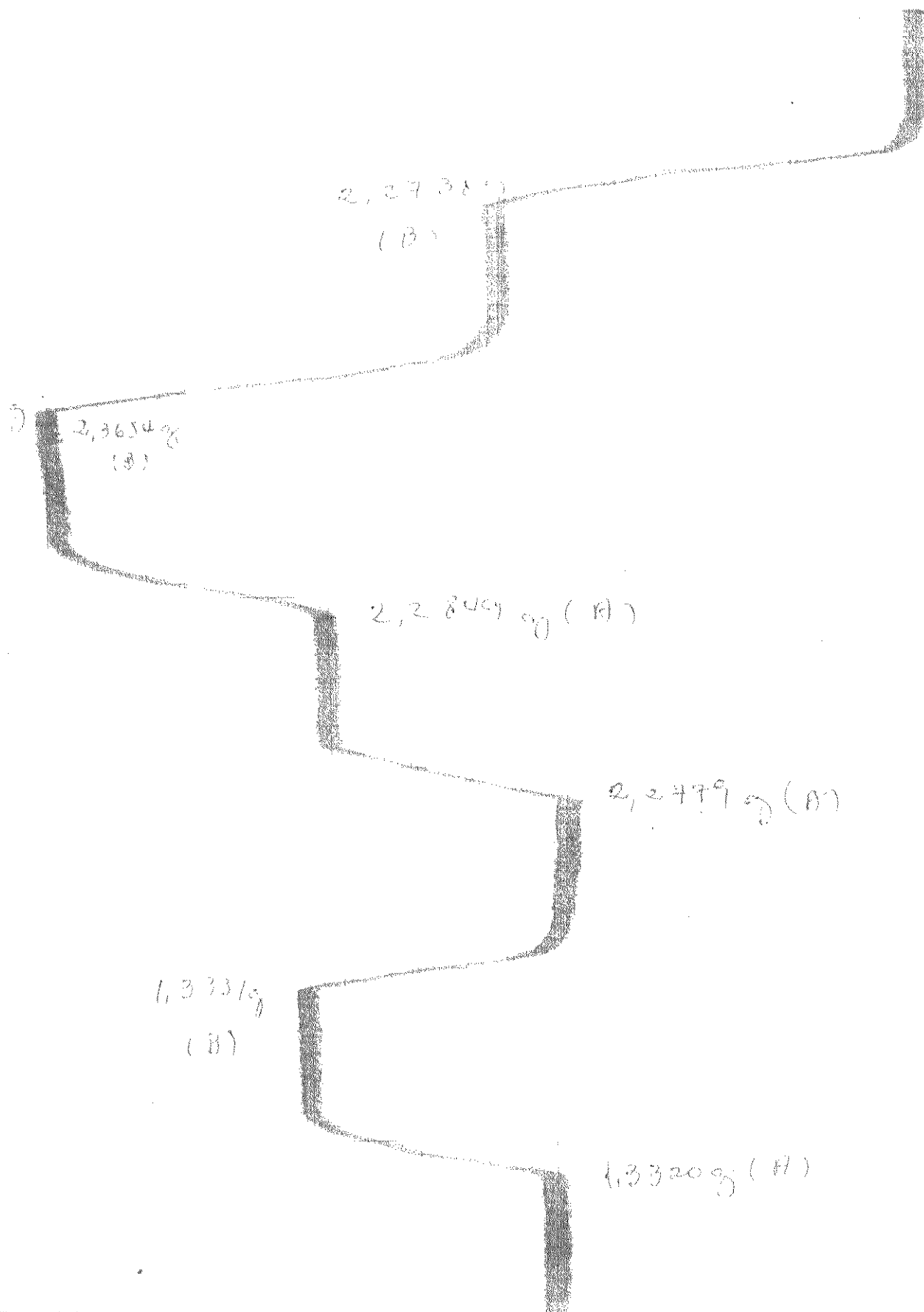
A figura 5 mostra um registro típico das titulações realizadas.

A partir das deflexões do registrador obteve-se valores de $\Delta\theta$, conforme item 2.3 e com o uso da equação (3-23) calculou-se os valores de K'_{PS} que estão na tabela 1.

Observando-se a tabela 1 verifica-se que a primeira adição de titulante não foi utilizada para os cálculos de K'_{PS} . Isto se deu porque na primeira adição de soluto não se tinha certeza da ocorrência de precipitação e também em virtude da possível contribuição do "erro zero"⁶⁰, que é uma quantidade experimental. Ele está relacionado com as modificações que o-

F I G U R A 5

Registro Típico de uma Titulação Ebuliométrica
(Titulação de Nitrato de Prata com Sulfato de Sódio)



T A B E L A 1

Dados de uma Titulação Ebulliométrica com o Cálculo de K'_{PS} para Ag_2SO_4

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (adicionado)			ΔT			K'_{PS} $(mol^3 kg^{-3}) \cdot 10^4$
parcial (g)	total (g)	conc. (m) 10^3	parcial (dáv.)	total (dáv.)	total (mv)	
1,3331	1,3331	14,02	20,0	20,0	0,40	18,18
2,3654	3,6985	38,91	34,0	54,0	1,08	40,09
2,2738	5,9723	62,83	32,0	86,0	1,72	78,18
2,0505	8,0228	84,40	29,0	115,0	2,30	104,55
2,0023	10,0251	105,47	28,0	143,0	2,86	130,00

correm nas propriedades físico-químicas do solvente na primeira adição do soluto e pode ser observado num gráfico de θ contra m , que apresenta valor de θ diferente de zero para m igual a zero. Um dos fatores responsáveis, pelo erro zero, está a formação de espuma⁶¹. A maneira para se contornar o erro zero, consiste em adicionar pequenas quantidades de soluto antes de efetuar as medidas ebulliométricas, o que é denominado de pré-condicionamento do ebuliômetro^{62,63}.

A média dos valores de K'_{PS} obtidos experimentalmente por meio da titulação ebulliométrica foi de $(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ mol}^3 \text{ Kg}^{-3}$. A comparação direta deste resultado com informações da literatura não é possível, por causa das condições experimentais diferentes. Para soluções saturadas de sulfato de prata, a temperatura de fervura, a solubilidade é relatada⁶⁴ como sendo igual a 1,36 g de Ag_2SO_4 por 100 g de solução, o que fornece um produto de solubilidade de $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol}^3 \text{ Kg}^{-3}$. Considerando que esta informação foi relatada há bastante tempo (em 1911) e também o fato de que o resultado do presente trabalho foi obtido em solução de força iônica diferente, parece ser possível concluir que o método ebulliométrico é capaz de produzir resultados de boa precisão e exatidão.

Capítulo 4

DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DO PAR IÔNICO E DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO SULFATO DE CÁLCIO

O estudo da formação de pares iônicos em solução tem sido uma área ativa de pesquisa química. Quase todos os métodos físico-químicos têm sido aplicados para este problema e a questão da existência de pares iônicos para eletrólitos particulares, em solução aquosa, é ainda debatida.

Em uma titulação ebuliométrica que envolve reação de precipitação, é possível calcular a constante do produto de solubilidade e a determinação destas constantes são de grande importância pois, podemos obter informações de natureza quantitativa. Podemos observar ainda o efeito simultâneo de outros equilíbrios, como por exemplo, a formação de pares iônicos e de complexos.

4.1. Estudos Anteriores

Os métodos físico-químicos mais usados, para o cálculo das constantes de formação ou dissociação do par iônico e do produto de solubilidade de CaSO_4 , serão mencionados e os tra-

balhos mais relevantes serão discutidos.

Bell e George⁶⁵ utilizaram medidas de solubilidade de iodato de tálio, em várias soluções salinas a 273,15 , 298,15 e 313,15 K, para derivar constantes de dissociação do par iônico CaSO_4^0 . Calculou-se ainda os dados termodinâmicos de ΔG^0 , ΔH e ΔS^0 .

Meites, Pode e Thomas⁵⁵ comentam sobre a variação dos valores dos produtos de solubilidade encontrados na literatura e calculam os resultados para K_{PS}^0 e K_d^0 .

Nakayama e Rasnick⁶⁶ calcularam constantes de dissociação e de produto de solubilidade de CaSO_4 a diferentes forças iônicas, estimando a quantidade das espécies dissolvidas e não dissolvidas em solução. Os cálculos destas constantes foram feitos utilizando as seguintes expressões:

$$K_{PS}^0 = 2,50 \times 10^{-5} + 6,27 \times 10^{-6} I$$

e

$$K_d^0 = 5,32 \times 10^{-3} + 4,78 \times 10^{-3} I \quad .$$

Yeatts e Marshall⁶⁷ obtiveram e interpretaram o comportamento do coeficiente de atividade a diversas temperaturas e concentrações, através da solubilidade de CaSO_4 .

Gardner e Glueckauf⁶⁸ obtiveram as constantes termodinâmicas do produto de solubilidade de CaSO_4 e as energias livre, entalpias e entropias da solução, conhecendo-se os dados de solubilidade de CaSO_4 a altas temperaturas, através do tratamento de Bjerrum da formação iônica.

Pitzer⁶⁹ analisou dados de coeficientes osmóticos, poten

ciais da célula galvânica e calor de diluição de CaSO_4 em solução aquosa, entre 273,15 e 298,15 K, em termos de equilíbrio de formação do par iônico CaSO_4^0 , com o efeito de interação iônica de Debye-Hückel.

Ainsworth⁷⁰ calculou os valores de K_d^0 , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 e ΔC_p^0 , para a dissociação do par iônico CaSO_4^0 pelo método potenciométrico. Os resultados obtidos foram quase idênticos àqueles obtidos por Bell e George⁶⁵ a 298,15 e 313,15 K, usando o método de solubilidade, mas o mesmo não é válido para 323,15 K. O valor de K_d^0 a 298,15 K também é bem próximo ao valor obtido por Money e Davies⁷¹ ($pK_d^0 = 2,28$) usando dados de condutividade. Os valores de pK_d^0 obtidos por Yeatts e Marshall⁶⁷, entre 273,15 e 623,15 K, usando o método de solubilidade, a força iônica alta, são cerca de 0,28 unidades menores que os obtidos por Ainsworth⁷⁰, Nakayama e Rasnick⁶⁶, Bell e George⁶⁵ e Money e Davies⁷¹.

Hanania e Israelian⁷² testaram o eletrodo de cálcio na determinação da constante de formação do par iônico para o sulfato de cálcio, em solução aquosa diluída a 298,15 K. Consideraram que, se a solução é diluída, o efeito do momento dipolar sobre o coeficiente de atividade pode ser negligenciado, isto é, $\gamma_{\text{CaSO}_4^0}$ é igual a um. Mas isto não pode ser aplicado a força iônica alta.

Yokoyama e Yamatera⁷³ obtiveram constantes de formação do par iônico em função da distância de maior aproximação dos íons, a partir das medidas disponíveis de coeficientes osmóticos, bem como dos dados crioscópicos e de condutividade. Os melhores valores da distância de maior aproximação e da constante de formação do par iônico foram estimados com a ajuda

da teoria pertinente à formação iônica. Calcularam também a constante de formação do par iônico através de estudos espectrofotométricos⁷⁴. Como o sulfato de cálcio apresentou negligência de absorção à 250 nm, as absorbâncias foram medidas em soluções com sulfato de cobre. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos a partir de medidas de coeficiente osmótico e condutividade elétrica.

Lilley e Briggs⁷⁵ determinaram coeficientes de atividade de sulfato de cálcio em água a 298,15 K pelo método da força eletromotriz. O produto de solubilidade termodinâmico também foi calculado.

Shunzo Katayama⁷⁶ determinou, através de medidas de condutividade, a constante termodinâmica de formação do par iônico de sulfato de cálcio, a várias temperaturas. Quantidades termodinâmicas também foram calculadas a partir da dependência da temperatura das constantes de formação do par iônico. Os resultados foram comparados com os valores teóricos, baseados no modelo eletrostático de pares iônicos. O valor da constante termodinâmica de formação iônica, torna-se progressivamente maior conforme aumenta-se a temperatura.

Emara e Farid⁷⁷ estudaram a formação do par iônico CaSO_4^0 a várias temperaturas e a várias forças iônicas, através de estudos potenciométricos. O valor de K_f^0 determinado por este método apresenta boa concordância com o obtido através de medidas de condutância e de solubilidade.

Christoffersen e Christoffersen⁷⁸ redeterminaram a solubilidade, a constante de formação do par iônico e o produto de solubilidade de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, através de medidas potenciométricas. A constante K_f^0 foi determinada como função da distân-

cia de maior aproximação dos íons.

A tabela 2 mostra um resumo dos valores da constante de formação do par iônico de CaSO_4 , encontrados na literatura. Observa-se nesta tabela uma variação muito grande para os resultados obtidos por diferentes autores. Por exemplo, a 298,15 K os valores de K_f^0 variam desde 112 até 313 mol^{-1}Kg . Por outro lado, a tabela 2 também mostra que existe um interesse grande na determinação destas constantes, considerando o grande número de pesquisadores que têm se dedicado a este estudo.

Pareceu-nos que seria importante o desenvolvimento de um método ebuliométrico para a determinação das constantes que caracterizam esses equilíbrios, o que poderia contribuir para um melhor conhecimento do sistema à temperatura de ebulição.

4.2. Reagentes e Soluções

As titulações ebuliométricas visando a determinação das constantes de formação do par iônico e do produto de solubilidade de sulfato de cálcio foram realizadas colocando-se inicialmente nos ebuliômetros cloreto de cálcio, reagente RP, fabricado por Carlo Erba, mais cloreto de sódio, seco, reagente PA-ACS Carlo Erba, como eletrólito suporte, mais o volume apropriado de água destilada.

Após estabelecido o equilíbrio térmico foram adicionadas pastilhas de sulfato de sódio decahidratado, reagente RP, fabricado por Carlo Erba.

T A B E L A 2 - Valores Encontrados na Literatura, para a Constante de Formação do Par Iônico do CaSO_4 , a várias Temperaturas

Autor(s)	Temperatura (K)									
	273,15	288,15	298,15	308,15	313,15	318,15	323,15	373,15		
Meites, Pode e Thomas ⁵⁵			192							
Bell e George ⁶⁵	166		204		245					
Nakayama e Rasnick ⁶⁶			188							
Yeatts e Marshall ⁶⁷	85,5		108					319		
Gardner e Glueckauf ⁶⁸	210		258		296		327	621		
Pitzer ⁶⁹	278		313							
Ainsworth ⁷⁰			204					276		
Money e Davies ⁷¹			189							
Hanania e Israelian ⁷²			234							
			{ 107							
			{ 134							
			{ 112							
Yokoyama e Yamatera ^{73,74}			{ 222							
			{ 204							
			{ 241							
Lilley e Briggs ⁷⁵										
Katayama ⁷⁶	127	139	150			165	184			
Emara e Farid ⁷⁷		173	197			221				
Christoffersen e Christoffersen ⁷⁸			{ 259							
			{ 211							
Liu e Nancollas ⁷⁹			169							

4.3. Resultados e Tratamento dos Dados

Um registro típico das titulações realizadas é mostrado na figura 6.

Os dados obtidos no registrador foram lidos e tabelados. Uma curva de titulação típica é mostrada na figura 7.

Observando-se a figura 7, pode-se notar que a inclinação da curva no trecho AB é grande e isto se deve provavelmente à solubilidade de CaSO_4 . Nesta região da curva, a concentração do titulante não foi suficiente para a formação do precipitado, mas podemos dizer que houve a formação do par iônico. Assim, este trecho pode ser usado para o cálculo de K'_f . A inclinação da curva, no trecho BC, diminui indicando a formação de precipitado simultaneamente com a formação do par iônico. Pode-se, então, calcular a constante do produto de solubilidade (K'_{PS}), usando o valor de K'_f anteriormente obtido. Finalmente, no trecho CD a inclinação torna-se maior, indicando que não ocorre mais reação.

Os dados foram tratados da seguinte forma: em cada titulação foram feitas várias adições do titulante até o ponto de equivalência.

Calculou-se inicialmente o K'_f , usando apenas as adições iniciais, para cada titulação. Conhecendo-se esses valores, calculou-se o K'_{PS} , usando-se os demais pontos da titulação. A média dos valores de K'_f e K'_{PS} foram tabelados em função da força iônica das soluções.

Para a determinação das constantes termodinâmicas foi feita a extrapolação para diluição infinita. Os valores de K^0_{PS} , K^0_f e Δ foram obtidos simultaneamente com o auxílio de um

F I G U R A 6

Registro Típico de uma Titulação Ebulliométrica
(Titulação de Cloreto de Cálcio com Sulfato de Sódio)



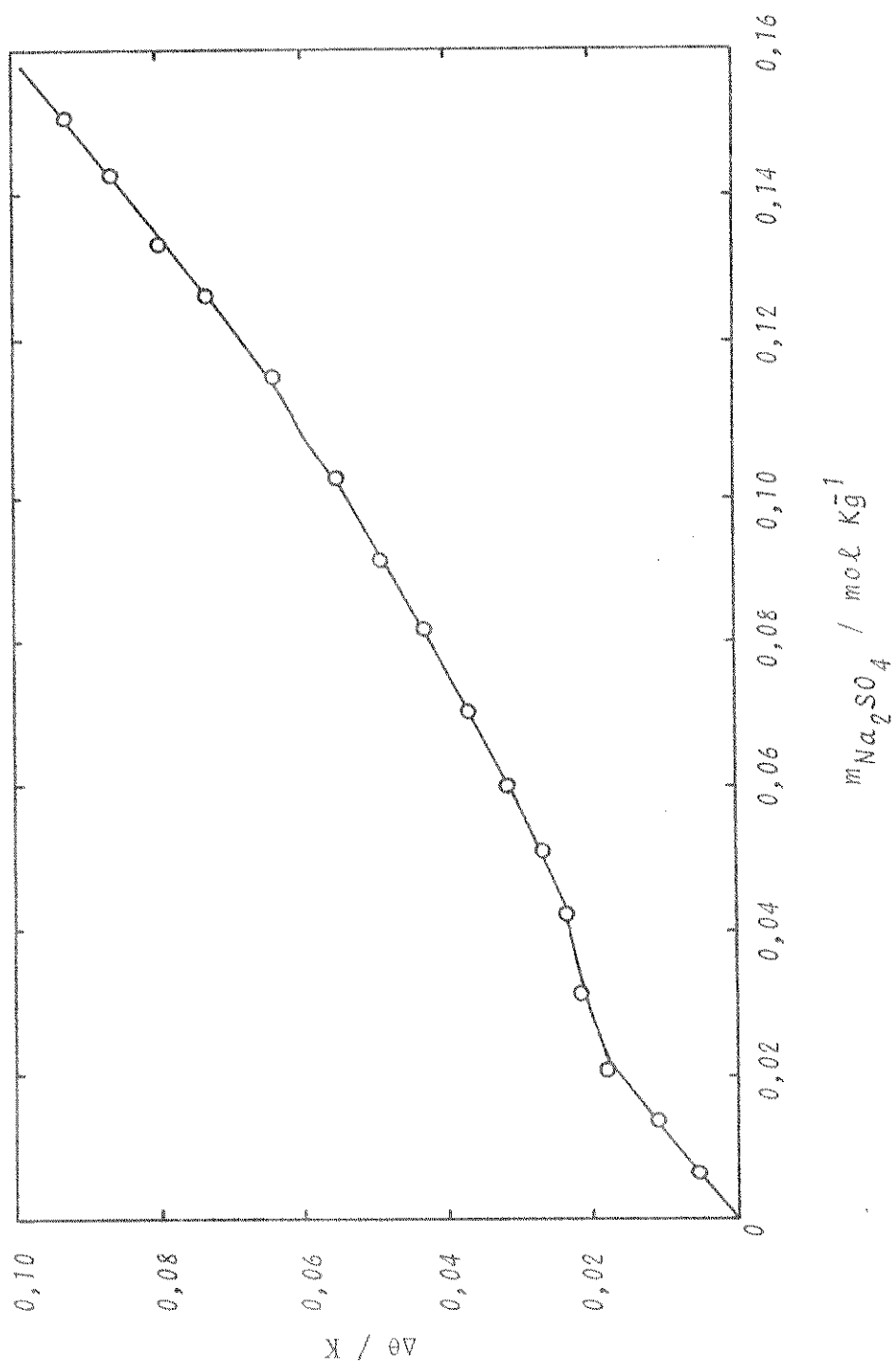


FIGURA 7 - Titulação de uma Solução 0,100 m em Ca^{2+} de força iônica 0,300 m com Sulfato de Sódio Sólido.

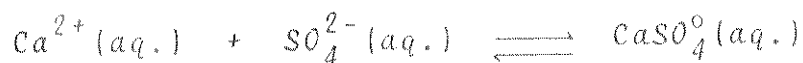
programa multiparamétrico de ajuste de curvas⁵⁴ e das equações derivadas a seguir.

4.3.1. Expressões para o Cálculo de K'_f e K'_{PS}

4.3.1.1. Equação para o Cálculo da Constante de Formação do Par Iônico, K'_f , a partir da Titulação Ebulliométrica

Considera-se a titulação de uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2), usando-se como titulante sulfato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e em força iônica constante ajustada com cloreto de sódio (NaCl).

Considera-se somente a parte inicial da titulação, onde o sulfato de cálcio é solúvel e portanto não ocorreu ainda a precipitação. Assim,



e

$$K'_f = \frac{m_{\text{CaSO}_4^0}(\text{aq.})}{m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (4-1)$$

Aplicando a equação de Gibbs-Duhem ao sistema, temos

$$\begin{aligned}
 n_{Ca^{2+}} d\ln a_{Ca^{2+}} + n_{Cl^{-}} d\ln a_{Cl^{-}} + n_{SO_4^{2-}} d\ln a_{SO_4^{2-}} + \\
 + n_{Na^{+}} d\ln a_{Na^{+}} + n_1 d\ln a_1 + n_{CaSO_4^0} d\ln a_{CaSO_4^0} = 0
 \end{aligned}
 \tag{4-2}$$

onde n e a representam o número de moles e a atividade das espécies presentes, respectivamente.

$$\begin{aligned}
 n_1 d\ln a_1 = & - n_{Ca^{2+}} d\ln a_{Ca^{2+}} - n_{Cl^{-}} d\ln a_{Cl^{-}} - \\
 & - n_{SO_4^{2-}} d\ln a_{SO_4^{2-}} - n_{Na^{+}} d\ln a_{Na^{+}} - \\
 & - n_{CaSO_4^0} d\ln a_{CaSO_4^0} .
 \end{aligned}
 \tag{4-3}$$

Introduzindo a equação básica que relaciona a atividade do solvente com a elevação do ponto de ebulição da solução, descrita na seção 1.1.2, temos que

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o}{RT_o^2}
 \tag{4-4}$$

e a constante ebulliométrica ideal, K_b , como

$$K_b = \frac{RT_o^2 M_1}{1000 \Delta H_o}
 \tag{4-5}$$

onde M_1 é a massa molar do solvente, sendo os outros termos

definidos anteriormente. Diferenciando a equação (4-4) e substituindo a equação (4-5), obtemos

$$d \ln a_1 = - \frac{M_1}{1000 K_b} d\theta \quad (4-6)$$

Substituindo a equação (4-6) em (4-3) e introduzindo a definição de molalidade, m , temos

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{K_b} = & m_{Ca^{2+}} d \ln a_{Ca^{2+}} + m_{Cl^-} d \ln a_{Cl^-} + \\ & + m_{SO_4^{2-}} d \ln a_{SO_4^{2-}} + m_{Na^+} d \ln a_{Na^+} + \\ & + m_{CaSO_4^0} d \ln a_{CaSO_4^0} \end{aligned} \quad (4-7)$$

sendo

$$a = \gamma m \quad (4-8)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{K_b} = & \frac{m_{Ca^{2+}} d \ln \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{Ca^{2+}}} + \frac{m_{Cl^-} d \ln \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{Cl^-}} + \\ & + \frac{m_{SO_4^{2-}} d \ln \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{SO_4^{2-}}} + \frac{m_{Na^+} d \ln \gamma_{Na^+}}{\gamma_{Na^+}} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{m_{CaSO_4^0} d\ell n}{\gamma_{CaSO_4^0}} + dm_{Ca^{2+}} + dm_{Cl^-} + \\
 & + dm_{SO_4^{2-}} + dm_{Na^+} + dm_{CaSO_4^0} .
 \end{aligned} \tag{4-9}$$

Assumindo que neste ponto o coeficiente de atividade não varia substancialmente durante a titulação, podemos negligenciar todos os termos contendo $d\gamma$ na equação (4-9). Isto é possível, porque a titulação é realizada em um meio de força iônica alta e quantidades relativamente pequenas de titulante são adicionadas. Também porque o consumo do titulado causará um pequeno decréscimo na força iônica no começo da titulação, mas com aumento subsequente da força iônica devido a novas adições do titulante. Assim, a equação (4-9) poderá ser escrita como

$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta}{K_b} = & dm_{Ca^{2+}} + dm_{Cl^-} + dm_{SO_4^{2-}} + dm_{Na^+} \\
 & + dm_{CaSO_4^0} .
 \end{aligned} \tag{4-10}$$

A molalidade do íon cloro permanece constante

$$dm_{Cl^-} = 0 \tag{4-11}$$

e a molalidade do íon sódio é duas vezes a molalidade analítica do titulante, isto é

$$m_{Na^+} = 2m_{Na_2SO_4} \quad (4-12)$$

e

$$dm_{Na^+} = 2dm_{Na_2SO_4} \quad (4-13)$$

Integrando a equação (4-10) dentro dos limites da titulação

$$\begin{aligned} \int_{\theta}^{\theta'} \frac{d\theta}{K_b} = & \int_{m_{CaCl_2}}^{m_{Ca^{2+}}} dm_{Ca^{2+}} + \int_0^{m_{SO_4^{2-}}} dm_{SO_4^{2-}} + \\ & + 2 \int_0^{m_{Na_2SO_4}} dm_{Na_2SO_4} + \int_0^{m_{CaSO_4^o}} dm_{CaSO_4^o} \end{aligned} \quad (4-14)$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\theta}{K_b} = & m_{Ca^{2+}} - m_{CaCl_2} + m_{SO_4^{2-}} + 2m_{Na_2SO_4} + \\ & + m_{CaSO_4^o} \end{aligned} \quad (4-15)$$

onde $\Delta\theta$ é a variação na temperatura de ebulição e m_{CaCl_2} é a molalidade inicial do cloreto de cálcio.

O balanceamento de massa estabelece que

$$m_{i_{CaCl_2}} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaSO_4^0} \quad (4-16)$$

$$m_{Na_2SO_4} = m_{SO_4^{2-}} + m_{CaSO_4^0} \quad (4-17)$$

Resolvendo-se o sistema formado pelas equações (4-15)-(4-17), procedeu-se: a equação (4-16) é rearranjada para dar

$$m_{Ca^{2+}} = m_{i_{CaCl_2}} - m_{CaSO_4^0} \quad (4-18)$$

Substituindo a equação (4-18) em (4-15) e (4-17), temos

$$\frac{\Delta\theta}{K_b} = m_{SO_4^{2-}} + 2m_{Na_2SO_4} \quad (4-19)$$

logo

$$m_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta\theta}{K_b} - 2m_{Na_2SO_4} \quad (4-20)$$

Substituindo a equação (4-20) em (4-17)

$$m_{CaSO_4^0} = 3m_{Na_2SO_4} - \frac{\Delta\theta}{K_b} \quad (4-21)$$

Substituindo a equação (4-21) em (4-18)

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{\Delta\theta}{K_b} + m_{i_{CaCl_2}} - 3m_{Na_2SO_4} \quad (4-22)$$

Introduzindo as equações (4-20)-(4-22) em (4-1), temos

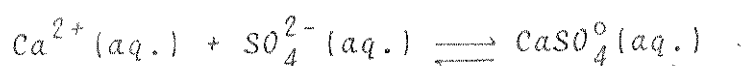
$$K'_f = \frac{3m_{Na_2SO_4} - \frac{\Delta\theta}{K_b}}{\left(\frac{\Delta\theta}{K_b} - 2m_{Na_2SO_4}\right)\left(\frac{\Delta\theta}{K_b} + m_{CaCl_2} - 3m_{Na_2SO_4}\right)} \quad (4-23)$$

expressão que permite o cálculo de K'_f a partir dos dados experimentais obtidos em uma titulação ebuliométrica, ou seja, $\Delta\theta$ e $m_{Na_2SO_4}$.

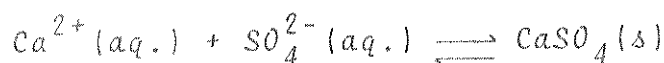
4.3.1.2. Equação para o Cálculo da Constante de Produto de Solubilidade, K'_{PS} , Conhecendo-se o Valor da Constante de Formação do Par Iônico

Considera-se a mesma titulação do item 4.3.1.1. Usa-se para o cálculo os dados até o ponto de equivalência e considera-se também a solução saturada em sulfato de cálcio.

Existirão, na solução titulada, os seguintes equilíbrios



cuja constante de formação, K'_f , foi determinada anteriormente, e



e

$$K'_{PS} = m_{Ca^{2+}} m_{SO_4^{2-}} \quad (4-24)$$

Repetindo-se o mesmo procedimento do item anterior, obtêm-se

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \theta}{K_b} = & m_{Ca^{2+}} - m_{iCaCl_2} + m_{SO_4^{2-}} + 2m_{Na_2SO_4} + \\ & + m_{CaSO_4^0} \end{aligned} \quad (4-25)$$

O balanceamento de massa permite escrever

$$m_{iCaCl_2} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaSO_4^0} + prec. \quad (4-26)$$

$$m_{Na_2SO_4} = m_{SO_4^{2-}} + m_{CaSO_4^0} + prec. \quad (4-27)$$

A constante de formação do par iônico é dada por

$$K'_b = \frac{m_{CaSO_4^0}}{m_{Ca^{2+}} m_{SO_4^{2-}}} \quad (4-28)$$

Substituindo a equação (4-28) em (4-25) e subtraindo a equação (4-26) da (4-27), temos

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\theta}{K_b} = & m_{Ca^{2+}} - m_{iCaCl_2} + m_{SO_4^{2-}} + 2m_{Na_2SO_4} + \\ & + K'_\delta m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}} \end{aligned} \quad (4-29)$$

$$m_{iCaCl_2} - m_{Na_2SO_4} = m_{Ca^{2+}} - m_{SO_4^{2-}} \quad (4-30)$$

Resolvendo o sistema formado pelas duas equações acima, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\theta}{K_b} = & 2m_{SO_4^{2-}} + m_{Na_2SO_4} + K'_\delta m_{SO_4} (m_{iCaCl_2} - m_{Na_2SO_4}) + \\ & + K'_\delta (m_{SO_4^{2-}})^2 \end{aligned} \quad (4-31)$$

ou

$$\begin{aligned} & K'_\delta (m_{SO_4^{2-}})^2 + \left(K'_\delta (m_{iCaCl_2} - m_{Na_2SO_4}) + 2 \right) m_{SO_4^{2-}} - \\ & - \left(\frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{Na_2SO_4} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4-32)$$

Pode-se notar que a equação (4-32) é uma equação do segundo grau, somente a raiz positiva tem significado físico, pois a raiz negativa leva a valores negativos de $m_{SO_4^{2-}}$. Assim, resolvendo a equação, encontramos

$$\begin{aligned}
m_{SO_4}^{2-} &= \frac{1}{2} (m_{Na_2SO_4} - m_{CaCl_2}) - \frac{1}{K_b'} + \\
&+ \frac{1}{2K_b'} \left\{ (K_b' m_{CaCl_2} - K_b' m_{Na_2SO_4} + 2)^2 + \right. \\
&+ 4K_b' \left(\frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{Na_2SO_4} \right) \left. \right\}^{1/2} . \quad (4-33)
\end{aligned}$$

Substituindo a equação (4-33) em (4-30)

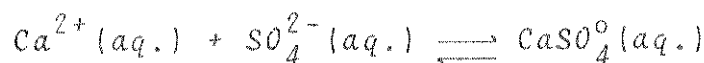
$$\begin{aligned}
m_{Ca^{2+}} &= \frac{1}{2} (m_{CaCl_2} - m_{Na_2SO_4}) - \frac{1}{K_b'} + \\
&+ \frac{1}{2K_b'} \left\{ (K_b' m_{CaCl_2} - K_b' m_{Na_2SO_4} + 2)^2 + \right. \\
&+ 4K_b' \left(\frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{Na_2SO_4} \right) \left. \right\}^{1/2} . \quad (4-34)
\end{aligned}$$

Introduzindo a equação (4-33) e (4-34) em (4-24), obtêm-se a equação que permite o cálculo do K_{PS}' , ou seja

$$\begin{aligned}
K_{PS}' &= \left\{ \frac{1}{2} (m_{CaCl_2} - m_{Na_2SO_4}) - \frac{1}{K_b'} + \right. \\
&+ \frac{1}{2K_b'} \left\{ (K_b' m_{CaCl_2} - K_b' m_{Na_2SO_4} + 2)^2 + \right. \\
&+ 4K_b' \left(\frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{Na_2SO_4} \right) \left. \right\}^{1/2} \left\{ \frac{1}{2} (m_{Na_2SO_4} - m_{CaCl_2}) \right. \\
&- \frac{1}{K_b'} + \frac{1}{2K_b'} \left\{ (K_b' m_{CaCl_2} - K_b' m_{Na_2SO_4} + 2)^2 + \right. \\
&+ 4K_b' \left(\frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{Na_2SO_4} \right) \left. \right\}^{1/2} \left. \right\} . \quad (4-35)
\end{aligned}$$

4.3.2. Determinação das Constantes Termodinâmicas de Formação do Par Iônico CaSO_4^0 e de Produto de Solubilidade

Admite-se, durante a titulação ebuliométrica, o estabelecimento do seguinte equilíbrio



para o qual, a constante de formação termodinâmica, K_f^0 , é representado por

$$K_f^0 = \frac{a_{\text{CaSO}_4^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (4-36)$$

onde a indica atividade e pode ser representada por

$$a = \gamma m \quad (4-37)$$

e

$$K_f^0 = \frac{m_{\text{CaSO}_4^0}}{m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{CaSO}_4^0}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (4-38)$$

Representando a constante de formação estequiométrica, K_f' , por

$$K_f' = \frac{m_{\text{CaSO}_4^0}}{m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (4-39)$$

e considerando o coeficiente de atividade do par iônico igual a unidade, temos

$$K_{\delta}^0 = K_{\delta}' \frac{1}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}} \quad (4-40)$$

O coeficiente de atividade médio, $\gamma_{\pm}$, é definido como

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}} \quad (4-41)$$

portanto

$$K_{\delta}^0 = \frac{K_{\delta}'}{\gamma_{\pm}^2} \quad (4-42)$$

ou

$$\log K_{\delta}^0 = \log K_{\delta}' - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (4-43)$$

e

$$\log K_{\delta}' = \log K_{\delta}^0 + 2 \log \gamma_{\pm} \quad (4-44)$$

Escolhendo-se a equação de Debye-Hückel para representar os coeficiente de atividade

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (4-45)$$

onde A e B são constantes, z_{+} e z_{-} são as cargas dos íons, a é a distância de maior aproximação entre os íons e I é a fôr-

ça iônica.

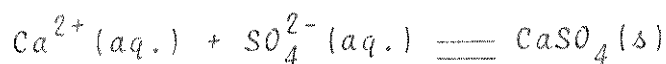
À temperatura de 371,5 K, o valor⁵³ de $A = 0,5904 \text{ mol}^{1/2} \text{Kg}^{-1/2}$ e $B = 0,3406 \text{ mol}^{1/2} \text{Kg}^{-1/2}$. Substituindo na equação (4-45)

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0,5904 \cdot 4 \cdot \sqrt{I}}{1 + 0,3406 \sqrt{I}} \quad (4-46)$$

Logo a equação (4-44) será

$$\log K'_f = \log K^0_f - \frac{4,723 \sqrt{I}}{1 + 0,3406 \sqrt{I}} \quad (4-47)$$

Para o cálculo da constante de produto de solubilidade termodinâmico, K^0_{PS} , admite-se o seguinte equilíbrio



e a constante termodinâmica de produto de solubilidade, K^0_{PS} , pode ser representado por

$$K^0_{PS} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4-48)$$

introduzindo o conceito de atividade, obtém-se

$$K^0_{PS} = m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4-49)$$

onde

$$K'_{PS} = m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4-50)$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}} \quad (4-51)$$

Logo a equação (4-49) torna

$$K_{PS}^0 = K'_{PS} \gamma_{\pm}^2 \quad (4-52)$$

onde K'_{PS} é a constante de produto de solubilidade estequiométrico.

A equação de Debye-Hückel fornece que

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + B a^0 \sqrt{I}} \quad (4-53)$$

Substituindo a equação acima na (4-53) com os valores dos parâmetros e tomando o logaritmo, obtêm-se

$$\log K_{PS}^0 = \log K'_{PS} - \frac{4,723 \sqrt{I}}{1 + 0,3406 a^0 \sqrt{I}} \quad (4-54)$$

ou

$$\log K'_{PS} = \log K_{PS}^0 + \frac{4,723 \sqrt{I}}{1 + 0,3406 a^0 \sqrt{I}} \quad (4-55)$$

Como foi descrito no item 4.2, para cada adição, foram calculados os K'_f e a seguir o K'_{PS} . As médias desses valores foram tabelados em função da força iônica da solução titulada. Para calcular o K'_f e o K'_{PS} foram utilizadas as equações (4-23) e (4-35), respectivamente. Os resultados estão na tabela 3.

T A B E L A 3

Resultados das Titulações Ebuliométricas para o Sistema CaSO_4

Experiência	$\frac{I}{(\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1})}$	$\frac{\sqrt{I}}{(\text{mol}^{1/2} \text{Kg}^{-1/2})}$	K'_δ	$K'_{\text{PS}} 10^5$	$\log K'_\delta$	$-\log K'_{\text{PS}}$
1	0,090	0,300	79,4	3,50	1,90	4,45
2	0,130	0,360	50,1	4,57	1,70	4,34
3	0,174	0,420	72,4	5,75	1,86	4,24
4	0,210	0,460	52,5	8,70	1,72	4,06
5	0,260	0,510	50,1	10,00	1,70	4,00
6	0,300	0,550	43,7	11,00	1,64	3,97
7	0,390	0,620	38,0	11,00	1,58	3,94
8	0,520	0,720	29,5	13,00	1,47	3,89

Os dados da tabela 3 foram ajustados às equações (4-47) e (4-55), com a ajuda de um programa multiparamétrico de ajuste de curvas⁵⁴. Um exemplo da aplicação deste programa, mostrando o cálculo de K_{δ}^0 é mostrado na figura 8. Os resultados obtidos foram:

$$K_{\delta}^0 = 5,0 (\pm 0,5) \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ Kg}; \quad a = 7,6 \text{ \AA}$$

$$K_{PS}^0 = 4,5 (\pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ Kg}^{-2}; \quad a = 5,0 \text{ \AA}$$

4.4. Discussão

A precisão dos resultados obtidos está ao redor de 8% conforme depreende dos resultados acima. Isto parece ser bastante aceitável considerando-se as condições experimentais muito peculiares e a necessidade de se medir pequenas diferenças de temperatura, da ordem de 1×10^{-3} K, em cada adição de titulante.

O valor da constante termodinâmica do produto de solubilidade obtido no presente trabalho compara-se muito favoravelmente com aquele relatado por Yeatts e Marshall⁶⁷ ($4,35 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ Kg}^{-2}$). Entretanto, nosso resultado para a constante termodinâmica de formação do par iônico CaSO_4^0 é um pouco maior que o valor obtido por estes autores⁶⁷ ($K_{\delta}^0 = 320 \text{ mol}^{-1} \text{ Kg}$). Porém, observando-se a tabela 2 verifica-se que o resultado de Yeatts e Marshall⁶⁷ para K_{δ}^0 a 298,15 K está bem abaixo da média dos valores de todos os autores, o que no leva a crer que o seu resultado a 373,15 K também esteja um pouco abaixo do valor real. De fato, Gardner e Glueckauf⁶⁸ encontraram $K_{\delta}^0 = 621$

F I G U R A 8

Cálculo da Constante Termodinâmica de Formação
do Par Iônico CaSO_4^0

RANDOM ERRORS: 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE 1:
PRINT: 1=FINAL, 2=EVERY FTH CYCLE. 3=ALL 12
3= 340

NO. OF PARAMETERS= 72

V(1)= 72.5

V(2)= 75

SIGNS CERTAIN: 0=NO, 1=YES 70

REL. UNCERTAINTY= 70.3

NO. OF DATA POINTS= 75

I	U(1)	D(1)	S(1,1)	S(1,2)
1	2.5	0.75	20.3222	0.287919
2	5	1.5	2.77531	-0.37251

S1= 0.819519

1	2.69445	3.13238E-3	1.00768	0.997975
2	7.64559	2.95435E-2	1.00459	0.998445

S1= 9.65163E-3

58 CYCLES

V(1)= 2.70219

V(2)= 7.57823

$$V(1) = \log K_f$$

$$V(2) = a$$

X	Y, MEAS.	Y, CALC.	REL. DIFF., (M-C)/SQR(M*C)	DIFF./RSD
0.3	1.9	1.90365	-1.91714E-3	-4.73747E-2
0.36	1.7	1.82086	-6.86948E-2	-1.69753
0.42	1.86	1.75038	6.07531E-2	1.50128
0.46	1.72	1.70894	6.45289E-3	0.159458
0.51	1.7	1.66233	2.24094E-2	0.553763
0.55	1.64	1.62862	6.96228E-3	0.172046
0.62	1.58	1.57608	2.43711E-3	6.14592E-2
0.72	1.47	1.51253	-2.85237E-2	-0.704859

SUM(REL.DEV.)*2= 9.52574E-3 , REL.DEV.(RSD)= 4.04676E-2

CHI*2= 1.28571

a 373,15 K. Desta forma, parece-nos poder concluir que os valores das constantes obtidas pelo método ebuliométrico apresentam boa exatidão e concordam com as informações existentes na literatura.

O parâmetro $\overset{\circ}{a}$, é a distância média mínima que os íons positivos e negativos, podem se aproximar uns aos outros e o valor desse parâmetro deve ser maior que a soma dos raios cristalográficos dos íons do composto, devido a camada de hidratação que existe entre os íons em solução.

O valor do parâmetro $\overset{\circ}{a}$ a 298,15 K, para o sulfato de cálcio é relatado^{55,70,76,79} como sendo da ordem de 5 Å. Como têm-se verificado que o valor deste parâmetro não é afetado sensivelmente com a temperatura⁶⁸, espera-se que mesmo à temperatura de ebulição o valor de $\overset{\circ}{a}$ esteja ao redor de 5-6 Å⁸¹. Os resultados do ajuste dos dados para o cálculo de K_{PS}° forneceram exatamente este valor. Entretanto, no cálculo de K_f° obteve-se $a=7,6$ Å, o que poderá estar ligado com o fato de se ter atribuído à espécie $CaSO_4^{\circ}$ o coeficiente de atividade igual a um.

As titulações ebuliométricas além de possuírem condições favoráveis, tais como, baixo custo da instrumentação e simplicidade, permitem também trabalhar em uma faixa de temperatura. Existem, no entanto, algumas limitações. É necessário que todos os solutos tenham baixa volatilidade e que a solução seja estável à temperatura de ebulição do solvente.

As titulações ebuliométricas podem ser usadas na determinação de produtos de solubilidade, de compostos com solubilidade bem variada, à temperatura de ebulição. Dependendo da precisão das medidas ebuliométricas é possível determinar va-

lores de K_{PS}^0 pequenos, mas na prática essas determinações são dificultadas pela obtenção de pequenos sinais ebulliométricos, o que acarreta resultados de baixa precisão.

De uma maneira geral, o método da titulação ebulliométrica não pode competir com as técnicas convencionais que apresentem maior precisão e conveniência, mas podem apresentar utilidade no estudo de equilíbrios quando outros métodos não puderem ser usados.

Capítulo 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R.T. Leslie e E.C. Kuehner, Ebulliometry. Em: Treatise on Analytical Chemistry, Vol. 8, Parte 1, ed. por I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Interscience, Nova Iorque, 1968.
2. E. Beckmann, Z. Phys. Chem., 4, 532 (1889).
3. F.G. Cottrell, J. Am. Chem. Soc., 41, 721 (1919).
4. G.W. Perold e F.W.G. Schöning, Mikrochim. Acta, 749(1961).
5. J.G. van Pelt, Rec. Trav. Chim., 80, 1023 (1961).
6. J.E. Barney e W.A. Pavelich, Anal. Chem., 34, 1625 (1962).
7. T. Daniels e R.S. Lehrle, J. Polymer Sci., 16, 4533(1969).
8. C.A. Glover, Determination of Molecular Weights by Ebulliometry. Em: Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 5, ed. por C.N. Reilley e F.W. McLafferty, Interscience, Nova Iorque, 1966.
9. R.S. Lehrle, Ebulliometry Applied to Polymer Solutions. Em: Progress in High Polymers, Vol. 1, ed. por J.C. Roble e F.W. Peaker, Academic Press Inc., Nova Iorque, 1961.
10. E.L. Zichy, Soc. Chem. Ind. (Londres), Monografia nº 17, 122 (1963).
11. J.M.B. Lima, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Campinas, 1979.

12. F.G. de Azevedo, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Campinas, 1981.
13. W.A. de Oliveira, Ph.D. Thesis, Clarkson College of Technology, Nova Iorque, 1975.
14. W. Swietoslawski e J.R. Anderson, Determination of Boiling and Condensation Temperatures. Em: Technique of Organic Chemistry, Vol. 1, Parte 1, ed. por A. Weissberger, Interscience, Nova Iorque, 1965.
15. E.W. Washburn e J.W. Read, J. Am. Chem. Soc., 41, 729 (1919).
16. E.F.G. Herington e R. Handley, J. Sci. Instruments, 25, 434 (1948).
17. F.N. Hill e A. Brown, Anal. Chem., 22, 562 (1950).
18. T. Daniels, Eur. Polymer J., 4, 395 (1968).
19. W. Swietoslawski, Ebulliometric Measurements, Reinhold, Nova Iorque, 1945.
20. O.F. Steinbach e G.F. Conery, J. Chem. Ed., 21, 535 (1944).
21. W. Swietoslawski, J. Phys. Chem., 38, 1169 (1934).
22. S.R. Hoover, H. John e E.F. Mellon, Anal. Chem., 25, 1940 (1953).
23. A.W.C. Menzies, J. Am. Chem. Soc., 43, 2309 (1921).
24. A.W.C. Menzies e S.L. Wright, Jr., J. Am. Chem. Soc., 43, 2314 (1921).
25. A.F. Colson, Analyst, 83, 169 (1958).
26. V.A. Zeitler e C.A. Brown, Anal. Chem., 29, 1904 (1957).
27. R.E. Kitson, A.N. Oemler e J. Mitchell, Jr., Anal. Chem., 21, 404 (1949).
28. R. Matteson, Anal. Chem., 22, 172 (1950).
29. H. Morawetz, J. Polymer Sci., 6, 117 (1951).

30. C.A. Glover e C.P. Hill, Anal. Chem., 25, 1379 (1953).
31. G. Cocco, C. Dejak e O. Devoto, Chem. Phys. Letters, 11, 198 (1971).
32. D.R. Stull, Anal. Chem., 18, 234 (1946).
33. B. Saxton e R.P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 54, 2626 (1932).
34. M.L. Willard e D.E. Crabtree, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 79 (1936).
35. N.H. Ray, Trans. Faraday Soc., 48, 809 (1952).
36. H. Smith, Trans. Faraday Soc., 52, 402 (1956).
37. L.J. Sullivan, R.J. Fries, W.S. McClenahan e C.B. Willingham, Anal. Chem., 29, 1333 (1957).
38. C.A. Glover, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, 12, 763 (1971).
39. W.A. de Oliveira, Rev. Sci. Instrumen., 48, 1278 (1977).
40. W.A. de Oliveira, J.M.B. Lima e F.G. de Azevedo, An. Acad. Bras. Ciên., 50, 299 (1978).
41. E. Rouyer, Ann. Chim.(Paris), 13, 477 (1930).
42. F. Bourion e E. Rouyer, Ann. Chim.(Paris), 10, 254 (1928).
43. F.J.C. Rossotti e H. Rossotti, The Determination of Stability Constants, McGraw Hill Book Company, Nova Iorque, 1961.
44. G. Allen e E.F. Caldin, Trans. Faraday Soc., 49, 895 (1953).
45. G. Heintz e A. Simon, Naturwissenschaften, 48, 160 (1961), (German).
46. A.D. Adler, J.A. O'Malley e A.J. Herr, Jr., J. Phys. Chem., 71, 2896 (1967).
47. R.S. Rodgers e L.M. Mukherjee, J. Chem. Phys., 52, 4550 (1970).

48. W.A. de Oliveira, J. Coord. Chem., 9, 7 (1979).
49. W.A. de Oliveira e J.M.B. Lima, J. Chem. Thermodynamics, 12, 1065 (1980).
50. W.A. de Oliveira, Tese de Livre Docência, Instituto de Química, Campinas, 1981.
51. G.N. Lewis e M. Randall, Thermodynamics, McGraw-Hill Book Company, Nova Iorque, 1923.
52. P. Debye e E. Hückel, Z. Physik., 24, 185 (1923).
53. R.A. Robinson e R.H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1955.
54. L. Meites, The General Multiparametric Curve-Fitting Program CFT4, Computing Laboratory, Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, Potsdam, Nova Iorque, 1976.
55. L. Meites, J.S.F. Pode e H.C. Thomas, J. Chem. Ed., 43, 667 (1966).
56. N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selskab., 7, nº 9 (1926).
57. A.J. Davies, A.E. Phillpotts e B.W. Swanson, Proc. 4th World Petrol. Congress, Section V/C.Colombo, Rome 1955, p.351.
58. W.A. de Oliveira e L. Meites, Anal. Chim. Acta, 93, 03 (1977).
59. H.V. Malmstadt e C.G. Enke, Electronics for Scientists, W.A. Benjamin, Inc., Nova Iorque, 1962.
60. T. Daniels e R.S. Lehrle, Eur. Polymer J., 6, 1559 (1970).
61. M. Ezrin e G.C. Claver, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, 3, 308 (1962).
62. C.A. Glover e R.R. Stanley, Anal. Chem., 33, 447 (1961).
63. P. Parrini e M.S. Vacanti, Makromol. Chem., 175, 935 (1974).

64. W.F. Linke, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, Vol. 1, American Chemical Society. Washington, D.C. 1958.
65. R.P. Bell e J.H.B. George, Trans. Faraday Soc., 49, 619 (1953).
66. F.S. Nakayama e B.A. Rasnick, Anal. Chem., 39, 1022(1967).
67. L.B. Yeatts e W.L. Marshall, J. Phys. Chem., 73, 81 (1969).
68. A.W. Gardner e E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., 66, 1081 (1970).
69. K.S. Pitzer, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 68, 101 (1972).
70. R.G. Ainsworth, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 69, 1028 (1973).
71. R.W. Money e C.W. Davies, Trans. Faraday Soc., 28, 609 (1932).
72. G.I.H. Hanania e S.A. Israelian, J. Solution Chem., 3, 57 (1974).
73. H. Yokoyama e H. Yamatera, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2708 (1975).
74. H. Yokoyama e H. Yamatera, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2719 (1975).
75. T.H. Lilley e C.C. Briggs, Proc. R. Soc. London. A., 349, 355 (1976).
76. S. Katayama, J. Solution Chem., 5, 241 (1976).
77. M.M. Emara e N.A. Farid, Anal. Letters, A11, 10, 797 (1978).
78. J. Christoffersen e M.R. Christoffersen, J. Cryst. Growth, 35, 79 (1976).
79. S.T. Liu e G.H. Nancollas, J. Cryst. Growth, 6, 281(1970).
80. S. Glasstone e D. Lewis, Elements of Physical Chemistry,

Macmillan & Co. Ltd., Londres, 1968.

81. J. Kielland, J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937).