C E N A

CENA
BIBLIOTECA
N.o 2659

BD-013

ASPÉCTOS DE FÍSICO-QUÍMICA

V.C.Bittencourt
E. Zambello Jr.

30 de julho de 1 973

BOLETIM DIDÁTICO

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

USP-CNEN

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"

PIRACICABA-SP

- BRASIL -

A P R E S E N T A Ç Ã O

Aquele que se inicia no estudo da Físico-Química de Solo normalmente encontra dificuldades na obtenção de informações a respeito de conceitos básicos. Este Boletim Didático tem por finalidade esclarecer alguns aspectos da teoria de adsorção em sólidos, cinética química, potencial de oxi-redução e eletrodos iônicos seletivos.

Os autores

I N D I C E

página

1. ADSORÇÃO POR SÓLIDOS 01
   1.1. Teoria de adsorção de Langmuir 02
   1.2. Teoria de Freundlich 07
   1.3. Teoria de BET 08
   1.4. Exercícios 10
   1.5. Prática de adsorção de fósforo em solos 10

2. CINÉTICA QUÍMICA 13
   2.1. Medida experimental da velocidade das reações 13
   2.2. Ordem das reações 13
   2.3. Estequiometria de reações 15
   2.4. Reações de primeira ordem 16
   2.5. Reações de segunda ordem 17
   2.6. Reações de terceira ordem 18
   2.7. Reações de zero ordem 18
   2.8. Reações na qual a ordem não é número inteiro 19
   2.9. Determinação da ordem de uma reação 19
   2.10. Períodos de meia vida 21
   2.11. Influência da temperatura sobre a velocidade das reações 21
   2.12. Energia de ativação 21
   2.13. Exercícios 24
   2.14. Exercício sobre cinética das reações: cinética da adsorção de fósforo pelos solos 25

3. POTENCIAL DE OXI REDUÇÃO E SUA MEDIDA 29
   3.1. Expressões que indicam o equilíbrio nos eletrodos . 29
   3.2. Eletrodos de referência 30
   3.3. Potencial de junção líquida 32
   3.4. Notação para as células eletroquímicas 33
   3.5. Classificação das células eletroquímicas 33
   3.6. Termodinâmica das células eletroquímicas 36
   3.7. Equação fundamental para a célula eletroquímica ... 38
   3.8. Convenções para as células eletroquímicas e noções dos eletrodos 40
   3.9. Potenciais de eletrodo padrão 41
   3.10. Células de concentração 42
   3.11. Determinação do pH 43
   3.12. Exercícios 44

4. ELETRODOS IÔNICOS SELETIVOS 46
   4.1. Eletrodos de membrana sólida 47
   4.2. Eletrodos de membrana líquida 50
   4.3. Mecanismo de penetração dos íons nas membranas 55

5. BIBLIOGRAFIA 59

ASPÉCTOS DE FÍSICO-QUÍMICA

V.C.Bittencourt - Depto.Química-ESALQ
E. Zambello Jr - Bolsista - CNEN

1. ADSORÇÃO POR SÓLIDOS

A adsorção sobre a superfície de um sólido ocorre por causa das forças atrativas entre os átomos ou moléculas e a superfície do sólido. A energia potencial da superfície e da molécula decresce com a aproximação de ambos até atingir um ponto de maior estabilidade.

Podemos evidenciar o que foi dito, pelo gráfico adiante, onde se representa a energia potencial de um átomo em função da distância.

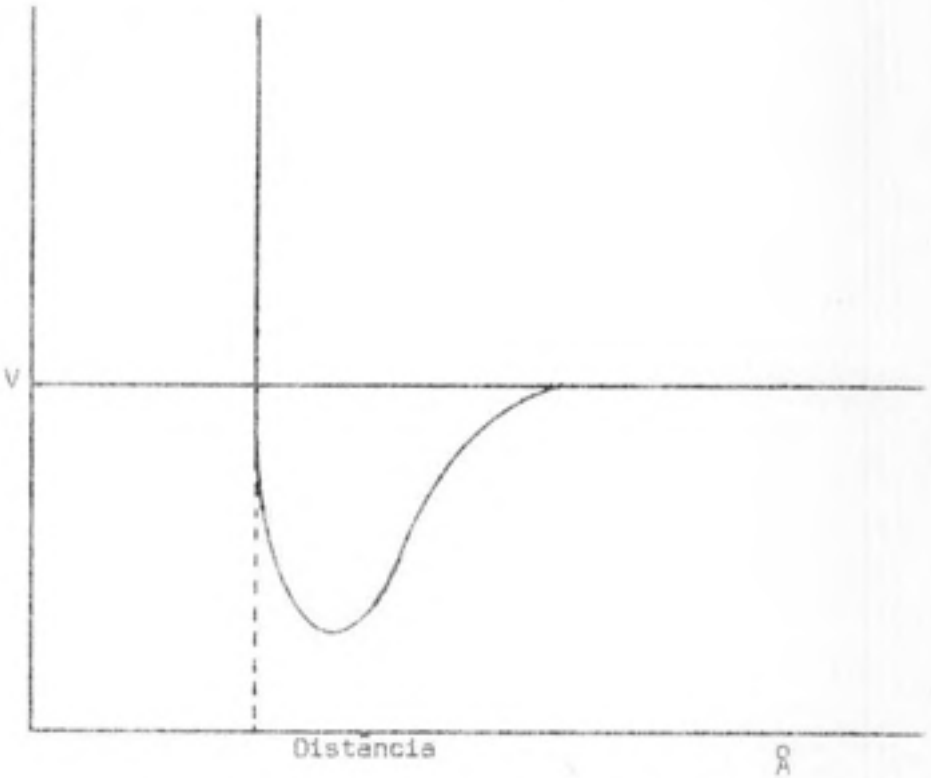


Figura 1 - Variação da energia potencial com a distância.

Recebido para publicação em 20 de julho de 1 973.

É conveniente distinguir dois tipos de adsorção isto é, adsorção física e adsorção química. As forças que causam a primeira são forças de Van der Walls, e o calor envolvido é da mesma grandeza que aquele dos processos de condensação dos gases.

A magnitude da adsorção física decresce com o abaixamento da pressão do gás ou com a concentração do soluto. Por outro lado, a adsorção química, não decresce significativamente, e apenas uma monocamada pode ser adsorvida. O calor envolvido é muito maior que no primeiro caso, e pode-se considerar que um composto é formado na superfície da substância adsorvente.

A grandeza da adsorção depende da natureza do sólido e das moléculas que são adsorvidas e é função da pressão (concentração) e temperatura.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
a. O calor de adsorção é menor que 10 Kcal/mol	a. O calor de adsorção é maior que 20 Kcal/mol.
b. A adsorção é apreciável somente a temperaturas inferiores ao ponto de ebulição do adsorvido	b. Adsorção pode ocorrer em altas temperaturas.
c. O aumento incremental na quantidade adsorvida aumenta com cada aumento incremental na pressão do adsorvido.	c. O crescimento incremental na quantidade adsorvida decresce com cada aumento incremental na pressão do adsorvido.
d. A quantidade de adsorção na superfície é mais uma função do adsorvido do que do adsorvente.	d. A quantidade de adsorção é característica do adsorvido e do adsorvente.
e. Não há apreciável energia de ativação envolvida no processo de adsorção.	e. Uma energia de ativação pode estar envolvida no processo de adsorção.
f. Ocorre adsorção em multi camadas.	f. A adsorção está restrita a uma monocamada.

1.1. Teoria de adsorção de Langmuir

Langmuir considerou que a superfície de um sólido é compos

ta de áreas elementares, cada uma das quais pode adsorver uma molécula do gás. Admitiu que as áreas são semelhantes na sua afinidade pelas moléculas e que uma molécula adsorvida não afeta as propriedades das vizinhas.

Desde que o calor envolvido no processo de adsorção física é equivalente a aquele dos processos de condensação o tratamento termodinâmico poderá ser feito, considerando-se os processos de condensação e evaporação de um gás e extendido para o caso das soluções.

Portanto, admitamos o seguinte processo; indicado pela fig. 2.

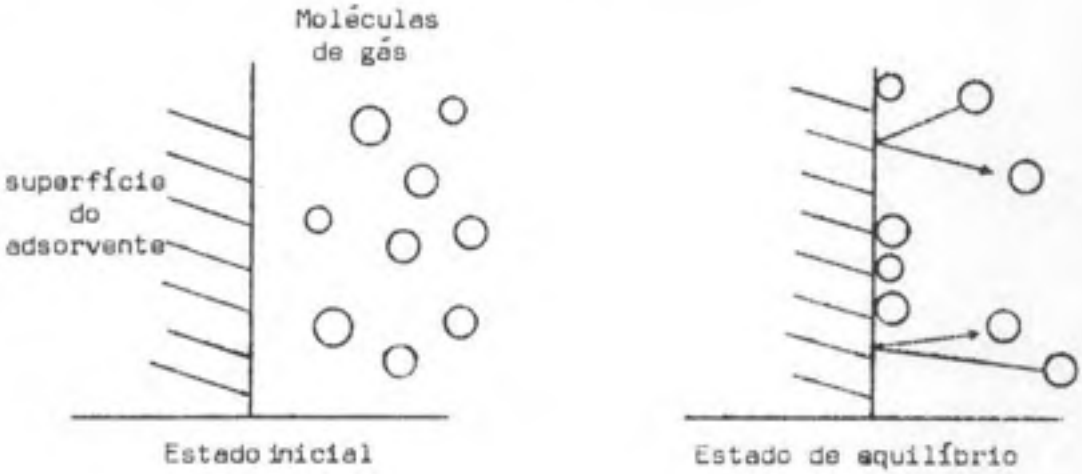


Figura 2 - Esquema da reação de adsorção

Estabelecendo que:

p = pressão do gás

θ = fração da superfície total do adsorvente, ocupada pelas moléculas

R = velocidade de evaporação quando toda a superfície está coberta

$(1-\theta)$ = fração da superfície não coberta

$\overline{K}$ = constante para uma temperatura, a qual indica que apenas uma fração das moléculas é adsorvida.

Se θ é a fração da superfície ocupada pelas moléculas do gás, a velocidade de evaporação da superfície é Rθ.

A velocidade de adsorção das moléculas sobre a superfície, é proporcional a fração da área que não está coberta (1-θ) e da pressão do gás, assim a velocidade de condensação é expressa por $\overline{K}(1-\theta)p$.

Nas condições de equilíbrio, a velocidade de evaporação do gás adsorvido é igual a velocidade de condensação.

$$K' = \overline{K}(1-\theta)p$$

$$K' = \overline{K}p - \overline{K}p\theta$$

ou,

$$\theta = \frac{\overline{K}p}{K' + \overline{K}p}$$

Quando a superfície ficar coberta com uma monocamada, a quantidade x/M adsorvida por unidade de massa do adsorvente é diretamente proporcional a fração θ da superfície coberta, isto é:

$$\frac{x}{M} = K'' \theta$$

$$\frac{x}{M} = \frac{\overline{K} \cdot K''p}{K' + \overline{K}p} = \frac{(\frac{\overline{K}.K''}{K'})p}{1 + (\frac{\overline{K}}{K'})p}$$

fazendo-se $K_1 = \frac{\overline{K}.K''}{K'}$ e $K_2 = \frac{\overline{K}}{K'}$

temos,

$$\frac{x}{M} = \frac{K_1 c}{1+K_2 c} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

c = concentração da solução de equilíbrio a qual substitui p.

Como podemos observar K_1 e K_2 são constantes de proporcionalidades relacionadas com adsorção, liberação e fração da superfície coberta pelo adsorvido.

A forma linear da equação é obtida, considerando-se $K_1 = Kb$ e $K_2 = K$, nas quais **b** representa a adsorção máxima e K a constante de seletividade para o sistema considerado.

$$\frac{x}{M} = \frac{Kbc}{1 + Kc}$$

invertendo-se,

$$\frac{1}{x/M} = \frac{1 + Kc}{Kbc} = \frac{1}{Kbc} + \frac{1}{b}$$

ou,

$$\frac{c}{x/M} = \frac{1}{Kb} + \frac{1}{b} \cdot c$$

a qual pode ser representada graficamente de acordo com o fig. 3.

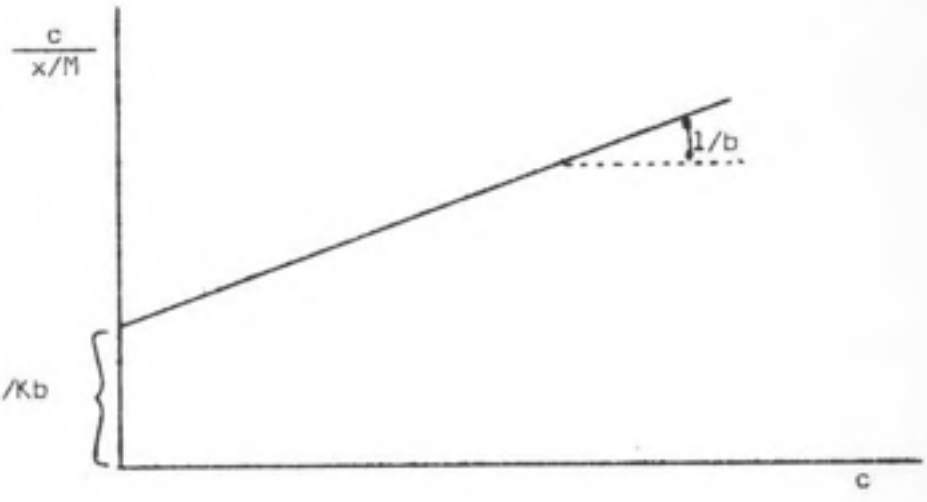


Figura 3 - Forma linear da equeção de Langmuir

A derivação da isoterma de adsorção de Langmuir para moléculas gasosas envolve as seguintes considerações:

a. adsorção de um gás que comporta-se idealmente na fase vapor.

b. o gás adsorvido, forma uma camada monomolecular.

c. a superfície do adsorvente é homogenea, isto é, apresenta a mesma afinidade para todas as moléculas do gás adsorvido.

d. não há interação entre as moléculas adsorvidas.

e. as moléculas do gás adsorvido estão localizadas, isto é, elas não se movem na superfície.

O primeiro e o segundo item podem ser satisfeitos a baixas pressões gasosas.

A terceira condição, nos trabalhos de rotina é difícil de ser satisfeita porque as superfícies dos adsorventes são heterogêneos e consequentemente a afinidade pelas moléculas de um gás é diferente, como por exemplo nos cristais de argila dos solos, os quais apresentam as cargas de ligação nas faces, bordas, fendas ou imperfeições cristalinas. Essa heterogeneidade da superfície conduz a um decréscimo na energia de ligação quando as superfícies cobertas aumentam.

O quarto item não sendo seguido conduz a um aumento no calor de adsorção com maiores concentrações de moléculas adsorvidas. Este efeito, que é o oposto do resultante de uma superfície heterogenea, é causado por uma atração lateral entre as moléculas adsorvidas.

O quinto item é incorreto porque há muitas espécies de evidências que provam que o filme da superfície é móvel.

A equação 1 pode ser considerada particularmente, para condições de alta e baixa concentração. No primeiro caso, K_2c é muito maior que a unidade e portanto, pode-se escrever:

$$\frac{x}{M} = \frac{K_1}{K_2} = K_3 c^0$$

Isto é, a adsorção torna-se constante. Por outro lado, em baixas concentrações K_2c é muito menor que a unidade e a expressão

se resume em:

$$\frac{x}{M} = K_1 c$$

1.2. Teoria de Freundlich

Às vezes o fenômenos de adsorção são explicados com mais sucesso pela equação empírica de Freundlich, a qual estabelece que:

$$\frac{x}{M} = Kc^m$$

onde x é e quantidade adsorvida pela massa M do adsorvente, K e m são constantes que podem ser determinados usando um gráfico log-log:

$$\log \frac{x}{M} = \log K + m \log c$$

no qual m é a inclinação da reta e K é o antilogarítmo da intersecção.

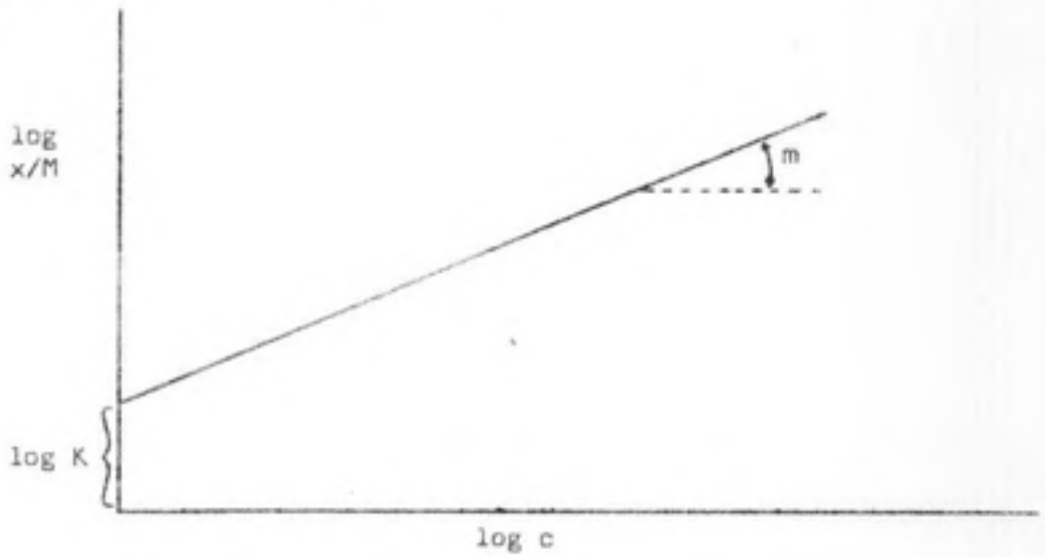


Figura 4 - Forma linear da equação de Freundlich

A isoterma da equação de Freundlich pode ser derivada supondo-se uma superfície heterogenea formada por grupos diferentes de lugares de adsorção, os quais individualmente obedecem a equação de

Langmuir.

De acordo com a equação de Freundlich, a quantidade adsorvida aumenta indefinidamente com o aumento de pressão ou concentração. Esta equação é portanto insatisfatória para altas concentrações.

1.3. Teoria de BET

Para descrever uma isoterma de adsorção física em várias camadas, Brunauer, Emmet e Teller desenvolveram uma teoria a qual recebe o nome de Teoria de BET.

Admitiram que a superfície possue áreas localizadas uniformes e que a adsorção em uma área não afeta a adsorção da área vizinha, como na teoria de Langmuir.

A teoria de BET supõem que as moléculas podem ser adsorvidas em várias camadas fornecendo isotermas típicas como a apresentada na figura adiante.

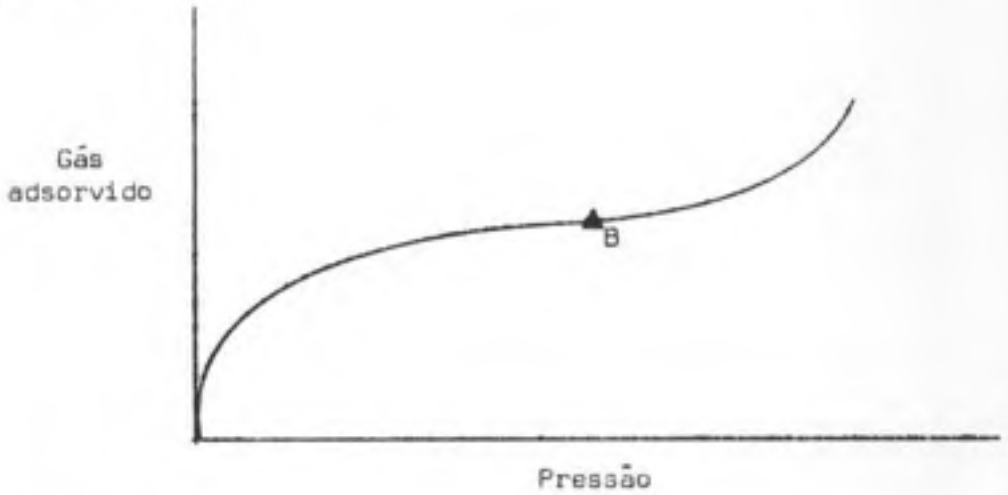


Figura 5 - Isoterma de BET

O ponto B de intersecção entre a parte linear e a hiperbólica indica que a primeira camada adsorvida está completa. Corresponde portanto ao volume de gás adsorvido necessário para produzir uma monocamada sobre a superfície do adsorvente.

CENA
Biblioteca

O grande valor desta teoria é que ela permite o cálculo da área superficial dos sólidos.

Assim com a determinação do ponto B, pode-se estabelecer que a área do adsorvente é dada pela expressão:

$$A = \frac{Vm \cdot N \cdot S}{V}$$

sendo:

A = área em Å^2 /grama de adsorvente

Vm = determinado pelo ponto B, e dado em mililitros por grama do adsorvente.

N = número de Avogrado e igual a $6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$

S = área ocupada por cada molécula de gás.

V = 22.400 ml/mol.

Para determinar a área em m^2/g, multiplicar A por $(10^{-10} m/\text{Å})^2$ isto é, a equação toma a seguinte forma:

$$A = \frac{Vm \cdot N \cdot S}{V} \cdot (10^{-10})^2$$

A área superficial ocupada por uma única molécula pode ser estimada a partir da densidade do gás liquefeito. Por exemplo, a área ocupada pela molécula de nitrogenio a $-195^{o}C$ é estimada em 16,2 Å^2, supondo-se que as moléculas são esféricas e que elas estão distribuidas uma em contacto com a outra no líquido.

A equação de adsorção da teoria de BET, foi derivada com muitas suposições que podem trazer certos desvios nos valores obtidos. Por exemplo, a superfície heterogenea e não uniforme dos adsorventes pode causar certos erros.

As primeiras moléculas do gás adsorvidas são atraidos para as partes mais ativas da superfície, enquanto que as partes menos ativas são cobertas somente a altas pressões. Como consequencia, as isotermas de adsorção não são sempre reversíveis, mas mostram diferenças nos processos de adsorção e liberação do adsorvido.

1.4. Exercício

1. Os dados abaixo mostram o valor de v (em mililitros) de nitrogenio (reduzidos a $0^{o}C$ e 1 atm) adsorvidos por grama de carbono ativo a $0^{o}C$ nas seguintes pressões:

p(mm)	3,93	12,98	22,94	34,01	56,23
v(ml/g)	0,987	3,04	5,08	7,04	10,81

Ver se os dados seguem a isoterma de Langmuir e determinar as constantes K e b.

Resposta:-

$$K = 7{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot mm^{-1}$$

$$b = 36\ ml\ g^{-1}$$

2. Calcule a área superficial de uma substância a qual adsorve 103 ml de nitrogenio (calculada a 760 mmHg e $0^{o}C$) por grama de maneira que forma uma monocamada. A adsorção foi medida a $-195^{o}C$, e a área efetiva ocupada por uma molécula de nitrogênio na superfície é 16, 2 $\mathring{A}^2$ a esta temperatura.

Resposta:- $449\ m^2 \cdot g^{-1}$

3. O volume do gás nitrogênio Vm (medido a 760 mmHg e $0^{o}C$), exigido para cobrir uma amostra de gel silica com uma monocamada molecular é 129 ml/g de gel. Calcular a área superficial por grama de gel se cada molécula ocupa de 16,2$\mathring{A}^2$ de área.

$$\frac{(0{,}129\ l/g)\ (6{,}02 \cdot 10^{23}/mol)\ (16{,}2\mathring{A}^2)\ (10^{-10}m/\mathring{A})}{(22{,}4\ l/mol)} = 560\ m^2/g$$

1.5. Prática de adsorção de fósforo em solos

1.5.1. Material necessário

- Terra fina seca ao ar
- Peneira com malha de 2 mm

- Balança
- Erlenmeyer de 125 ml
- Balão de 50 ml
- Copo de 100 ml
- Agitador
- Centrífuga ($\pm$ 3000 rpm)
- Medidor de pH
- Colorímetro
- KH_2PO_4
- $Ca\ Cl_2$
- Ácido ascórbico
- Ácido sulfúrico
- Subcarbonato de bismuto
- Molibdato de amônio

1.5.2. Preparo de reagentes

Solução padrão de fosfato - pesar 0,8781 gr de KH_2PO_4 e transferir para o balão de 1000 ml completando o volume com H_2O destilada. Esta solução contém 200 µg de P/ml. Guardar em geladeira.

Solução 0,05 M de $CaCl_2$ - pesar 7,351 g de $CaCl_2.2H_2O$ e completar o volume a 1000 ml com água destilada.

Solução de ácido ascórbico a 3% - pesar 1,500 g de ácido ascórbico e completar o volume a 50 ml com água destilada.

Reativo sulfo-bismuto molibdico - diluir 75 ml de H_2SO_4 em 200 ml de água destilada e esperar esfriar. Adicionar 1 g de subcarbonato de bismuto agitando a solução e filtrar se necessário. Em outro frasco, aquecer 200 ml de água destilada a 80-90°C e dissolver aos poucos, 10 g de molibdato de amônia. Esperar esfriar, e reunir as duas soluções num balão de 500 ml completando o volume com água destilada.

1.5.3. Marcha

- Pesar 5 g de solo (TFSA) e transferir para o Erlenmeyer de 125 ml.

- Adicionar 10 ml de solução 0,05 M de $CaCl_2$.
- Transferir 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 ml da solução padrão de fósforo para os respectivos Erlenmeyer.
- Completar o volume a 50 ml com H_2O destilada.
- Agitar por 14 horas.
- Transferir as suspensões para o copo de 100 ml e deixar em repouso por 30 minutos.
- Medir o pH.
- Centrifugar a ± 3000 rpm.
- Tomar alíquotas do centrifugado e determinar o fósforo.

1.5.4. Método de análise do fósforo

- Transferir alíquotas apropriadas para balão volumétrico de 50 ml.
- Adicionar 5 ml do reativo sulfo-bismuto-molibdico.
- Acrescentar 1 ml de solução de ácido ascórbico a 3%. Completar o volume com água destilada e esperar por 15 minutos, para fazer a leitura. Para a leitura no colorímetro EEL proceder da seguinte forma:
  - usar escala de 0-300, a qual corresponde as concentrações de 0 a 30 g de P/50 ml.
  - filtro em 600 mμ.
  - linearity 4/4.
  - zerar com água destilada.
  - acertar o filtro de interferência no valor 155.

2. CINÉTICA QUIMICA

A cinética química trata do estudo das velocidades das reações químicas. Dois tipos de reações são considerados; as reações homogeneas, que ocorrem inteiramente dentro de uma fase e as heterogeneas as quais se processam na interfase entre 2 fases. Algumas reações consistem de um grande número de etapas, as quais, podem começar na superfície continuar numa fase homogenea e algumas vezes terminar na superfície.

2.1. Medida experimental da velocidade das reações

A velocidade de uma reação é comumente expressa como a variação na concentração de uma substancia com o tempo a temperatura constante. Para a reação,

$$A + 2B \rightarrow AB_2$$

A velocidade pode ser dada pelas expressões:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{1}{2}\left[-\frac{d(B)}{dt}\right] = \frac{d(AB_2)}{dt}$$

na qual, as diversas espécies são representadas pelas suas concentrações em moles por litro. Portanto, a velocidade de uma reação química pode ser obtida através da medida da variação da concentração das espécies em função do tempo.

2.2. Ordem das reações

Em geral a velocidade de uma reação depende da concentração dos reagentes, os quais algumas vezes podem não estar envolvidos na reação estequiométrica. A equação diferencial que expressa a velocidade da reação como uma função da concentração de cada espécie que afeta a velocidade é chamada *lei da velocidade* para a reação considerada. Por outro lado, quando na equação estão envolvidos expoentes, a ordem da reação em relação a um reagente é igual a seu

expoente na equação. Assim, a reação

$$A + B \rightarrow \text{produtos}$$

será de primeira ordem em A, se a lei da velocidade é dada pela equação

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)$$

ou

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)(B)$$

segunda ordem em A, quando:

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^2$$

ou

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^2(B)$$

terceira ordem em A, se:

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^3$$

ou

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^3(B)$$

e finalmente de zero ordem em A, para

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A)^0 = K$$

A constante K é denominada constante da velocidade para a reação considerada.

Deve ser frisado, que a *lei da velocidade* para uma reação pode ser apenas determinada através de estudos cinéticos e não pode ser deduzida de uma equação química balanceada.

2.3. Estequiometria de reações

É importante evitar confusão entre a estequiometria da reação e a ordem. Por exemplo, consideremos as reações (a) e (b) abaixo:

a) $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$

b) $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

Fazendo-se um estudo cinético da reaçao (a) tem-se:

$$-\frac{d(NO_2)}{dt} = K(NO_2)^2$$

pois a reação é de segunda ordem. No caso da reação (b) entretanto, tem-se:

$$-\frac{d(N_2O_5)}{dt} = K(N_2O_5)$$

a qual é de primeira ordem. Portanto nunca se pode prever a ordem sabendo-se apenas a estequiometria da equação.

No caso da reação (a) é provável que duas moléculas de NO_2 se combinem formando o complexo ativo ($2NO_2^*$) o qual em seguida se decompõe em produtos. No caso de reação (b) o mecanismo da reação deve ser mais complexo do que uma simples combinação de duas moléculas para formar os produtos, senão a reação seria bimolecular e portanto de segunda ordem. Provavelmente, na reação (b) uma molécula de N_2O_5 se decompõe formando os produtos. Um mecanismo de reação que pode explicar os dados cinéticos pode ser:

$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + O$

$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + O$

$O + O \rightarrow O_2$

Podemos entender agora a importância da cinética como meio

de deduzir o mecanismo de reação provável (nunca se pode ter certeza absoluta).

2.4. Reações de primeira ordem

A equação diferencial para uma reação de primeira ordem, A $\longrightarrow$ produtos é dado por:

$$-\frac{d(A)}{dt} = K(A) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

ou

$$-\frac{d(A)}{(A)} = K(dt) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

o que indica que K é dado em seg^{-1}.

Integrando-se a equação 3 e considerando-se que no tempo t_1 a concentração é A_1 e no tempo t_2, A_2, obtem-se:

$$-\int_{(A_1)}^{(A_2)} \frac{d(A)}{(A)} = K \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$\ln \frac{(A_1)}{(A_2)} = K(t_2 - t_1)$$

Para o caso particular, em que $t_1 = 0$ e A_1 igual a concentração inicial A_o, pode-se escrever:

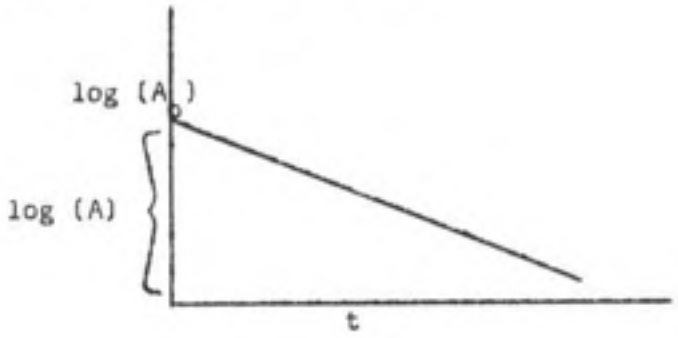
$$\ln \frac{(A_o)}{(A)} = Kt$$

ou

$$2{,}3 \log (A_o) - \log (A) = Kt$$

$$\log (A) = -\frac{Kt}{2{,}3} + \log (A_o)$$

a qual pode ser expressa graficamente



sendo

$\frac{K}{2,303}$ = inclinação da reta

A meia vida para as reações de primeira ordem será dada por:

$$K = \frac{2,303}{t_{1/2}} \log \frac{1}{1/2} = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Todas as reações monomoleculares são de primeira ordem.

2.5. Reações de segunda ordem

O caso mais simples é quando a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração do reagente, ou seja:

$$- \frac{d(A)}{(A)^2} = Kdt$$

sendo:

K expresso em litros-mol^{-1}-seg^{-1}.

Considerando-se a concentração (A_o), para t = 0, e (A) para um tempo t, a integração da equação resulta.

$$Kt = \frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A_o)}$$

Um gráfico de $1/(A_o)$ e t será uma linha reta com uma inclinação igual a K.

A meia vida para esta reação será dada:

$$Kt_{1/2} = \frac{1}{(A_o)\frac{1}{2}} - \frac{1}{(A_o)}$$

$$Kt_{1/2} = \frac{2}{(A_o)} - \frac{1}{(A_o)} = \frac{1}{(A_o)}$$

ou

$$t_{1/2} = \frac{1}{K(A_o)}$$

Por outro lado se a reação é do seguinte tipo:

$$aA + bB \rightarrow \text{produtos}$$

sendo $(A_o) \neq (B_o)$, a equação integrada será:

$$Kt = \frac{a}{\left[b(A_o) - a(B_o)\right]} \cdot \ln \frac{(A)(B_o)}{(A_o)(B)}$$

Se a = b = 1, então

$$\log \frac{(A)(B_o)}{(A_o)(B)} = \frac{\left[(A_o) - (B_o)\right] Kt}{2{,}303}$$

2.6. Reações de terceira ordem

São raras e por isso não serão consideradas.

2.7. Reações de zero ordem

A velocidade destas reações são independentes das trocas na concentração dos reagentes, porque são determinadas por outros fatores, como a quantidade de luz absorvida (reações fotoquímicas), presença de um catalizador, etc. Portanto:

CENA
Biblioteca

$$-\frac{d(A)}{dt} = K$$

integrando-se obtém:

$$Kt = (A_o) - (A)$$

2.8. Reações na qual a ordem não é número inteiro

Até agora temos considerado apenas aquelas reações nas quais a velocidade da reação é proporcional ao produto do número das moléculas reagentes. Então para uma reação qualquer:

$v = K(R)^n$

n = 0, zero ordem

n = 1, primeira ordem

n = 2, segunda ordem, etc..

Entretanto, o valor de n para a maioria das reações químicas não é um número inteiro. A maioria das reações químicas tem um mecanismo de reação complexo, não são simplesmente monomolecular, bimolecular, etc.. Por exemplo, para a reação

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

o valor de n é 3/2

$$-\frac{d(CH_3CHO)}{dt} = K(CH_3CHO)^{3/2}$$

a ordem é de 3/2.

2.9. Determinação da ordem de uma reação

Existem diversas maneiras para se avaliar a ordem de uma reação:

a. uso da fórmula apropriada - substituição da constante K na equação apropriada.
b. gráficos - para as reações de primeira ordem, uma linha reta é obtida quando log c é colocado em função do tempo; no caso espe-

cial de todos reagentes terem a mesma concentração inicial, uma reação será de segunda ordem quando a relação 1/c x t é linear e finalmente para uma reação de zero ordem, uma linha reta é obtida quando a concentração do reagente é colocado em função do tempo.

c. O método de Ostwald é uma maneira para determinar a ordem de reação. Para uma reação qualquer:

$$R \rightarrow P$$

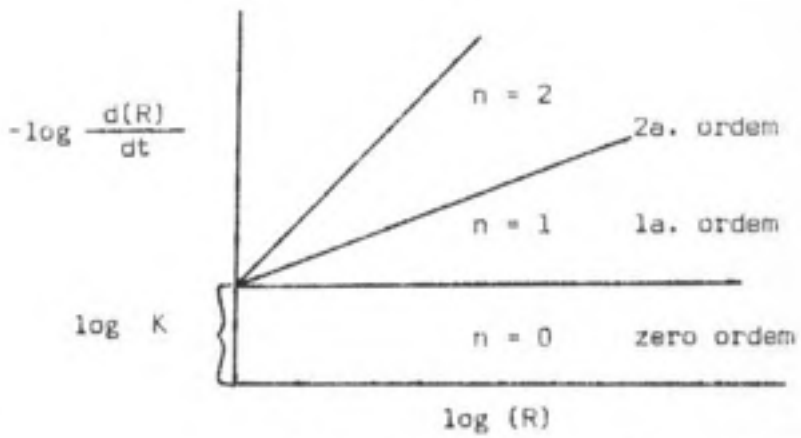
temos a expressão:

$$-\frac{d(R)}{dt} = K(R)^n$$

tomando a expressão log:

$$-\frac{\log d(R)}{dt} = n.\log R + \log K$$

Construindo um gráfico de -log d(R)/dt vs. log R, podemos achar o valor de "n" (ordem de reação) a partir da declividade.



Vamos dizer que R é medido em cada minuto. Então -log d(R)/dt será o log da quantidade de R que desapareceu naquele minuto. Assim a cada minuto tem-se a concentração de R e a velocidade de reação correspondente.

2.10. Períodos de meia vida

a. Para uma reação de primeira ordem a meia vida $t_{1/2}$ é independente da concentração inicial.

b. Para uma reação de segunda ordem na qual $(A_o) = (B_o)$, $t_{1/2}=1/K(A_o)$

2.11. Influência da temperatura sobre a velocidade das reações

Se a variação da temperatura não é muito grande, a seguinte equação empírica, proposta por Arrhenius pode ser usada,

$$K = Ae^{-\varepsilon_a/RT}$$

onde:

A = fator pré-exponencial, ou frequência.

ε_a = energia de ativação

Aplicando o logaritmo, a equação de Arrhenius, pode ser escrita:

$$\log K = \frac{\varepsilon_a}{2{,}303\ R} \cdot \frac{1}{T} + \log A$$

Diferenciando-se a equação com relação a T, obtem-se:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\varepsilon_a}{RT^2}$$

e integrando-se dentro dos limites K_1, K_2, T_1 e T_2, obtém-se

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\varepsilon_a}{2{,}303\ R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

2.12. Energia de ativação

A equação de Arrhenius, pode ser escrita

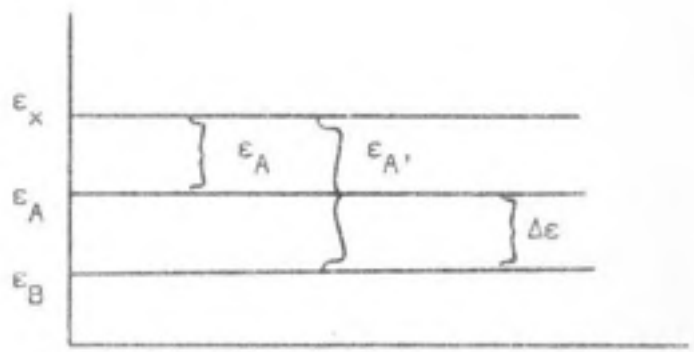
$$K = \frac{A}{e^{\varepsilon_a/RT}}$$

ou seja, maior a energia de ativação, mais lenta será a reação. Portanto pode se considerar que as moléculas possuem uma certa quantidade de energia ε_a, para reagir.

Para a reação:

$$A \rightleftharpoons B$$

Para se converter A em B ou vice-versa é necessário que as substâncias inicialmente sejam ativadas formando X*, de acordo com o gráfico no qual é considerado.



que $\varepsilon_B < \varepsilon_A$. Portanto a substancia A tem que absorver a energia ε_A para se transformar em X*, e este por sua vez perde $\varepsilon_{A'}$ para se transformar em B. Portanto para A se transformar em B, haverá uma libertação de energia, igual a $\Delta\varepsilon$, ou seja a reação é exotermica; o processo contrário entretanto será endotérmico pois $\Delta\varepsilon$ é positivo.

ε_A e $\varepsilon_{A'}$ são as energias de ativação para os processos A → B e B → A respectivamente e pode ser visto que $\varepsilon_{A'} > \varepsilon_A$, ou seja a reação B → A será mais lenta que A → B.

Considerando-se a equação de Arrhenius para as reações

$$A \xrightarrow[\varepsilon_A]{K} B$$

$$B \xrightarrow[\varepsilon_{A'}]{K'} A$$

teremos:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\varepsilon_A}{RT^2}$$

e

$$\frac{d \ln K'}{dT} = \frac{\varepsilon_{A'}}{RT^2}$$

subtraindo-se, obtem:

$$\frac{d \ln K/K'}{dT} = \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{A'}}{RT^2}$$

chamando-se $K/K' = K$

$$\varepsilon_A - \varepsilon_{A'} = \Delta\varepsilon$$

tem-se

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta\varepsilon}{RT^2}$$

Se as reações são conduzidas a pressão constante, a variação total da energia é dada por ΔH, isto é, pela entalpia.

Portanto substituindo-se $\Delta\varepsilon$ por ΔH na equação, obtem-se:

$$d \ln K = \frac{\Delta H}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{2{,}303\ RT_1T_2}$$

o que é consistente com equações deduzidas a partir da relação de GIBBS-HELMHOLTZ.

2.13. Exercícios

1. Os dados abaixo foram obtidos a partir da hidrólise de 17% de sacarose com 0,099N de HCl em solução aguosa a 35°C.

tempo (min)	9,82	59,60	93,18	142,40	294,80	589,40
% remanescente	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Determinar a ordem da reação e o valor da constante da velocidade (K).

2. Metil acetato é hidrolizado em aproximadamente 1 N de HCl a 25°C. Aliquotas de volumes iguais são retiradas em intervalos de tempo e obtiveram-se os seguintes dados:

tempo (seg)	339	1242	2745	4546	∞
volume (ml)	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

Sabendo-se que a reação é de primeira ordem calcular o valor de K.

3. Uma solução do composto A foi misturado com igual volume de uma solução B contendo o mesmo número de moles, e a reação foi a seguinte A + B = C. No fim de uma hora reagiram 75% de A.Pergunta-se no fim de 2 horas quanto de A restará se a reação for:

a. de 1a. ordem em A e zero ordem em B.

b. de 1a. ordem em A e B

c. de zero ordem em A e B

4. Dada a reação $H^+ + CCl_3COO^- \rightarrow CO_2 + CHCl_3$ e sabendo que a reação é de 1a. ordem e as constantes de velocidade são:

$$K_{90^o} = 3{,}11 \cdot 10^{-4}\ seg^{-1}$$
$$K_{80^o} = 7{,}62 \cdot 10^{-5}\ seg^{-1}$$
$$K_{70^o} = 1{,}71 \cdot 10^{-5}\ seg$$

Calcular:

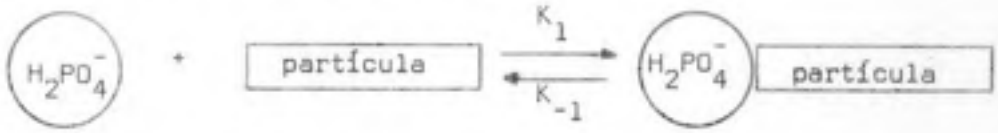
a. a constante de velocidade a 60^{o}

b. a energia de ativação

2.14. Exercício sobre cinética das reações: cinética da adsorção de fosforo pelos solos

2.14.1. Teoria

A idéia fundamental da adsorção de fosforo pelos solos pode ser ilustrada através da reação.



isto é, duas tendencias opostas ocorrem:

uma de adsorção de P pelas partículas do solo, definida pela constante de reação K_1 e a segunda de liberação de P indicada pela constante K_{-1}.

Sendo:

Co = concentração inicial de P em µg de P por ml na solução de equilibrio.

b = saturação máxima da monocamada na superfície em µg de P por g de solo.

Pode-se estabelecer o seguinte esquema:

tempo	Concent. de P na solução	Saturação da Superfície da particula µP/g	Produto
0	Co	b	0
t	Co-x	b-x	x

isto é, a lei da reação pode ser representada pela equação:

$$\frac{dx}{dt} = K1\ (Co-x)\ (b-x) - (K_{-1}x)$$

adsorção de P — liberação de P

Num estado de equilíbrio a quantidade de P adsorvida é igual a fração liberada.

Portanto:

$$\frac{dx}{dt} = 0$$

ou

$$K_1 (Co-x) \text{ eq } (b-x) = K_{-1} x \text{ eq.}$$

Chamando-se (Co-x) eq = C ; C concentração de equilíbrio e x a quantidade adsorvida pela massa m do adsorvente, teremos:

$$K_1 C (b-x) = K_{-1} x$$

ou

$$Cb - Cx = \frac{K_{-1}}{K_1} . x$$

se

$$\frac{K_1}{K_{-1}} = K$$

então

$$Cb - Cx = \frac{1}{K} . x$$

dividindo-se por x teremos:

$$\frac{Cb}{x} - C = \frac{1}{K}$$

ou dividindo-se por b:

$$\frac{C}{x} - \frac{C}{b} = \frac{1}{Kb}$$

ou

$$\frac{C}{x} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

A quantidade adsorvida por umidade de peso do adsorvente ,

CENA
2659
Biblioteca

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

Então para sistemas que seguem a equação linear de Langmuir poderemos estudar a cinética de adsorção, deduzindo-se a lei da reação através da equação (4), isto é,

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (Co-x) (b-x) - (K_{-1}x)$$

integrando-se esta equação obtem-se.

$$\ln \frac{x - A - B}{x - B + A} = 2 A K_1 \cdot t + \ln \left(\frac{B + A}{B - A}\right)$$

na qual

$$A = \left[\frac{1}{4} (Co + b + \frac{K_{-1}}{k_1})^2 - Co\ b \right]^{1/2}$$

e,

$$B = \frac{1}{2} (Co + b + \frac{K_{-1}}{K_1})$$

2.14.2. Método

Amostras dos solos serão postas em contacto com soluções padrões de P contendo $CaCl_2$ por diversos intervalos de tempo e a quantidade adsorvida determinada, seguindo-se a mesma técnica usada para a determinação das isotermas de adsorção de P.

3. POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO E SUA MEDIDA

Uma célula voltaica, consiste de 2 eletrodos, cada qual em um estado de equilíbrio e a mesma temperatura. O termo eletrodo aplica-se a qualquer sistema químico heterogeneo no qual o eletron é uma das substâncias envolvidas. Assim, tal sistema pode ser constituido de uma série de substâncias as quais se acham em estados chamados reduzidos ou oxidados, podendo ser representados esquematicamente pelas seguintes reações:

Sistema 1

$$(\text{Estado Reduzido})_1 = (\text{Estado Oxidado}) + \text{Eletrons} \quad .... \ (4)$$

Sistema 2

$$(\text{Estado Oxidado})_2 + \text{Eletrons} = (\text{EStado Reduzido})_2 \quad .... \ (5)$$

A reação (4) liberta elétrons (há uma remoção de eletrons) é chamada de oxidação, enquanto que a reação (5) recebendo eletrons(uma edição) de uma fonte externa, é chamada de redução. Os elétrons entram ou saem de um dispositivo por intermédio de um fio metálico ou outro condutor, denominado eletrôdo. O cátodo (do grego "para baixo") é o eletrôdo pelo qual os elétrons penetram em algum dispositivo; o ánodo (do grego "para cima") é o eletrôdo pelo qual os elétrons abandonam algum dispositivo. Para impulsionar elétrons através de um tubo de vácuo, o cátodo deve ser tornado negativo. Por outro lado, o eletrôdo no qual uma célula eletroquímica libera elétrons é denominado negativo, sendo por definição, o ánodo.

Se conectarmos os dois sistemas através de um fio obtem- se um fluxo de eletrons que se desloca do sistema 1 para o 2, resultando uma corrente eletro-quimica. Nestas condições a reação liquida da célula será dada pela combinação das reações dos 2 eletrodos, ou dos sistemas 1 e 2:

Sistema 1

$$(\text{Red})_1 = (\text{Ox}) + \text{eletrons}$$

Sistema 2

$$(Ox)_2 + \text{eletrons} = (Red)_2$$

Célula

$$(Red)_1 + (Ox)_2 = (Ox)_1 + (Red)_2$$

Portanto a célula eletroquímica é um arranjo no qual os sistemas são mantidos separados, produzindo uma corrente elétrica, a qual pode ser convertida em trabalho. Seus cálculos portanto podem ser feitos através do emprêgo dos conceitos termodinâmicos.

3.1. Expressões que indicam o equilíbrio nos eletrodos

Um eletrodo no equilíbrio pode ser tratado do mesmo modo que qualquer sistema químico em equilíbrio a uma determinada temperatura e pressão. Portanto pode-se considerar os seguintes três tipos de eletrodos característicos:

a. eletrodo formado de um metal e o respectivo ion metálico - consiste de uma peça do metal mergulhada em uma solução de um sal contendo o ion considerado a 25°C.
Neste sistema o metal representa o estado reduzido sendo o respectivo estado oxidado formado pelos cátions em solução mais os eletrons. Por exemplo a expressão para o eletrodo formado de zinco-ion zinco é a seguinte:

$$Zn \text{ (sólido)} = Zn^{++} \text{ (na solução)} + 2\,e^- \text{ (no eletrodo)}$$

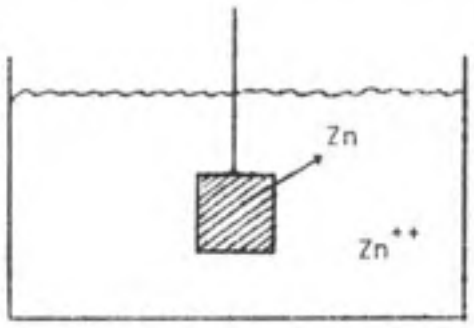


Figura 6 - Eletrodo de zinco.

b. eletrodo formado de um metal nobre em presença de um ion em dois estados de oxidação - consiste de uma peça de platina (ou outro metal nobre apropriado) em contacto com uma solução contendo sais, por exemplo de Fe^{++} e Fe^{+++} a determinadas concentrações. O íon Fe (II) constitue o estado reduzido enquanto que o ion Fe(III) e os eletrons, o estado oxidado, de acôrdo com as seguinte expressão:

$$Fe^{++} \text{ (na solução)} = Fe^{+++} \text{ (na solução)} + e^{-} \text{ (no eletrodo)}$$

c. eletro de prata - cloreto de prata - consiste de prata metálica em contacto com uma solução contendo um cloreto solúvel. A prata sólida mais os íons cloretos na solução representam o estado reduzido e o sólido AgCl mais os eletrons o estado oxidado. Placa de prata onde se depositou cloreto de prata.

$$Ag \text{ (sólido)} + Cl^{-} \text{ (na solução)} = AgCl \text{ (sólido)} + e^{-} \text{ (no eletrodo)}$$

3.2. Eletrodos de referência

O potencial de um eletrodo é avaliado através da comparação com o potencial de um segundo eletrodo que recebe o nome de eletrodo padrão. Este eletrodo padrão por sua vez, é escolhido arbitrariamente, mas comumente tem sido adotados os eletrodos de hidrogênio e de calomelano.

O eletrodo de hidrogênio é constituido de uma lâmina de platina mergulhada em uma solução contendo íons H^{+} sobre a qual é borbulhado gas hidrogenio, conforme a figura adiante (Fig. 7)

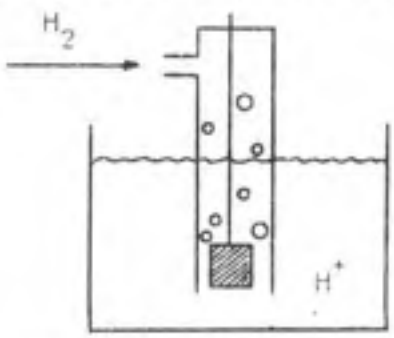


Figura 7 - Eletrodo de hidrogênio.

Quando a pressão do gás hidrogênio é de uma atmosfera e a atividade dos íons hidrogênio na solução é também unitária, o potencial do eletrodo é considerado zero em todas as temperaturas.

A reação que ocorre é a seguinte:

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$$

Evidentemente o potencial de 1 outro eletrodo pode ser determinado desde que conectado a um eletrodo de hidrogênio formando portanto uma célula voltaica.

Desde que o eletrodo de hidrogenio é dificil de ser preparado e de ser operado com precisão, comumente se emprega o eletrodo de calomelano como eletrodo padrão nos trabalhos de rotina. O eletrodo de calomelano consiste de um tubo de vidro fechado contendo , mercurio e uma pasta formada de mercurio e cloreto mercuroso (calomelano) em contacto com uma solução de cloreto de potassio saturada com cloreto mercuroso (Fig. 8).

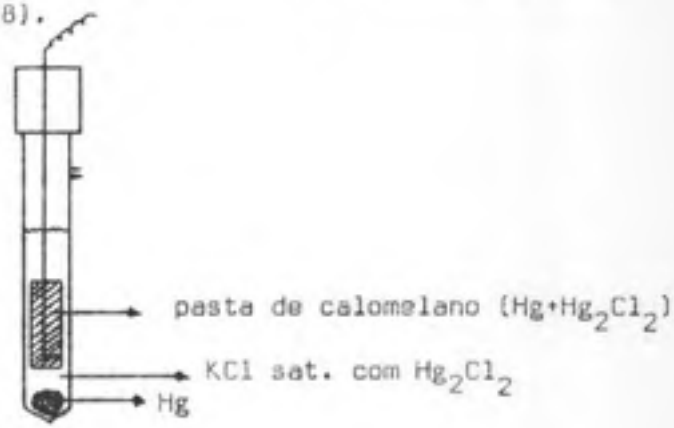


Figura 8 - Eletrodo de calomelano

A reação que se passa é a seguinte:

$$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Hg + Cl^-$$

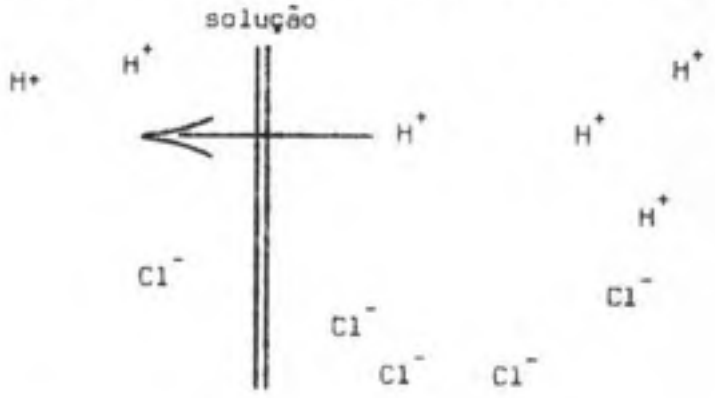
O eletrodo de calomelano que contem uma solução molar de cloreto de potássio tem um potencial de 0,2802 volts a 25°C com referencia ao eletrodo de hidrogênio. Se uma solução saturada de clo

reto de potássio é usada o potencial é de 0,2415.

3.3. Potencial de junção líquida

No contacto entre duas soluções do eletrólito, há o aparecimento de um pequeno potencial que recebe o nome de junção líquida e que contribui para o potencial total da célula. Assim, por exemplo, entre uma solução concentrada e uma solução diluída de HCl, ambos os íons tendem a difundirem de solução concentrada para a solução diluída. Entretanto, o íon H^+ move-se mais rapidamente que o cloreto e assim a solução diluída torna-se positivamente carregada em relação à solução concentrada.

Em geral pode ser estabelecido que a diferença de potencial resultante da junção de duas soluções é causada pela diferença nas velocidades de difusão de dois íons, sendo que a solução mais diluída adquire uma carga correspondente a carga do íon mais rápido.



A tabela a seguir mostra as mobilidades iônicas a 25°C à diluição infinitas (em $cm^2.volt^{-1}.seg^{-1}$).

Ion	u . 10^5	Ion	u . 10^5	Ion	u . 10^5
Li^+	40.1	H^+	363	Ca^{++}	61.6
Na^+	52.0	Cl^-	79.0	Ba^{++}	66.0
K^+	76.2	OH^-	205	SO_4^-	82.7
Hg^+	61.9	NH_4^+	73.5	NO_3^-	74.0

Mobilidade iônica (u) é definida pela velocidade do íon em um campo elétrico unitário, isto é, um campo no qual o potencial varia de um volt por cm de distância na direção do campo. O método direto de determinação é medir a velocidade da superfície de separação entre duas soluções eletrolíticas em um tubo cilíndrico ($u = x/t(dE/dx)$).

A diferença de potencial resultante da junção de dois líquidos deve ser eliminada ou tornada mínima para se obter os exatos valores dos potenciais dos eletrodos. O modo mais usual é o emprego de uma ponte salina de KCl conectando as duas soluções. Também $KgNO_3$ ou NH_4NO_3 podem ser usados.

3.4. Notação para as células eletroquímicas

a. ponto e vírgula indica o contacto entre duas fases como a que existe entre um metal e uma solução ou uma interface entre dois líquidos não misturados.

b. uma vírgula é usada para separar íons ou moléculas diferentes as quais existem na mesma fase.

c. Se o contacto entre duas soluções eletrolíticas é feito por meio de uma ponte salina, esta é representada por dois traços verticais (||).

Exemplos:

Eletrodo $Fe^{++} - Fe^{+++}$ ⟶ $Pt; Fe^{2+}, Fe^{3+}$

Eletrodo de hidrogênio ⟶ $Pt; H_2; H^+$

3.5. Classificação das células eletroquímicas

3.5.1. Células sem junção líquida

São usadas para tratamentos termodinâmicos, como por exemplo a seguinte, empregada para a determinação de coeficiente de atividade (Fig. 9).

Pt, H_2; H^+ Cl^-;AgCl; Ag

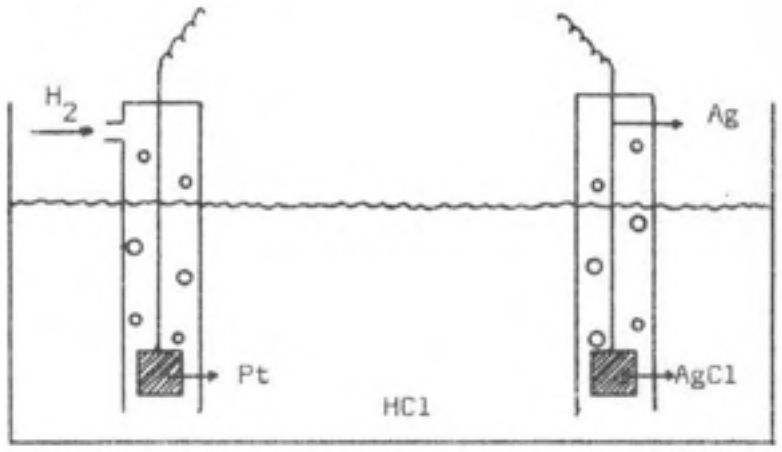


Figura 9 - Célula sem junção líquida

3.5.2. Células com junção líquida

Como as células:

a. de concentração as quais são formadas pela imersão de dois eletrodos identicos em soluções de mesma natureza mas de concentração diferente. (Fig. 10).

Pt, H_2; HCl (C_1); HCl(C_2); H_2, Pt

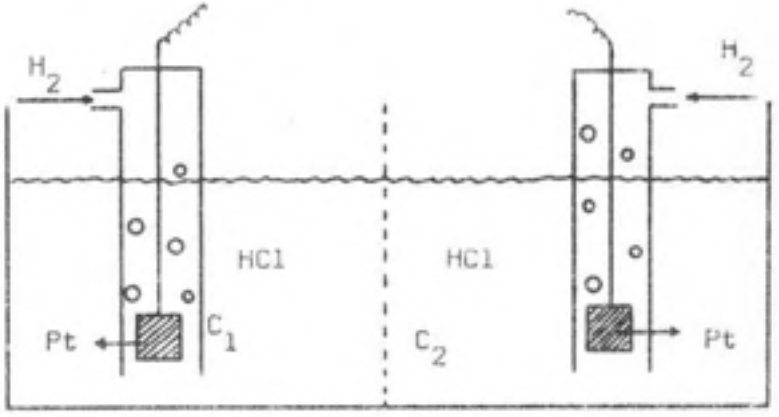


Figura 10 - Célula de concentração.

b. Células de eletrodos diferentes (Fig. 11)

$Zn; ZnCl_2; CuCl_2; Cu$

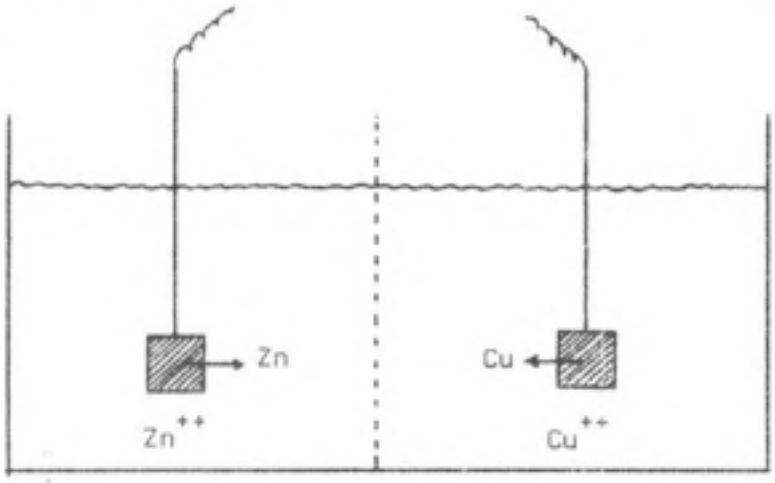


Figura 11 - Célula de eletrodos diferentes

c. Células com pontes salinas (Fig. 12)

$Pt, H_2; HCl\ (C_1) \,||\, HCl\ (C_2); H_2, Pt$

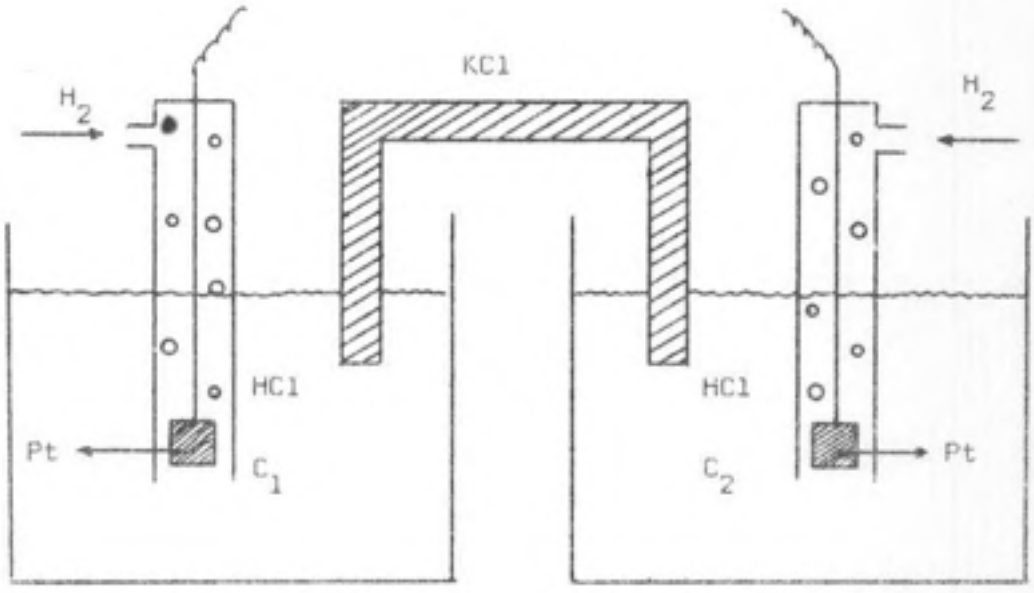


Figura 12 - Célula com ponte salina

Deve ser salientado que os valores obtidos com células que empregam pontes salinas geralmente concordam de uma maneira satis-

fatória com os resultados de células sem junção líquida. O sucesso da ponte salina de KCl pode ser atribuido a alta concentração de sal usada e às velocidades iguais de difusão dos íons K^+ e Cl^-.

3.6. Termodinâmica das células eletroquímicas

A primeira lei da termodinâmica estabelece que um sistema sendo conduzido de um estado inicial para um estado final, o trabalho realizado é dado pela seguinte equação:

$$\Delta E = q - w$$

ou seja, a variação da energia interna do sistema é dada pela diferença entre o calor absorvido e o trabalho realizado pelo sistema. Se o processo é reversível o trabalho será máximo. Portanto:

$$dE = dq_{rev} - dw_{max}$$

Normalmente em química, os processos ou reeções são conduzidos a pressão constante (vasos abertos) e desde que o trabalho reversível é dado por:

$$w_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

pode-se escrever:

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

ou

$$E_2 - E_1 = q - P(V_2 - V_1)$$

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = q$$

ou

$$q = H_2 - H_1$$

sendo H chamado de entalpia.

Portanto:

$$H = E + PV$$

Uma outra grandeza que deve ser introduzida é a entropia, a qual é dada por :

$$dS = dq/T$$

Inicialmente foi aventada a hipótese que as reações que libertam calor são espontâneas. Entretanto foi verificada que certas reações que absorvem calor são também espontâneas. Portanto, passou-se a adotar um outro critério de equilíbrio, o da variação de entropia, isto é, a reação é espontânea quando há um aumento na entropia. Assim:

$$dS > \frac{dq}{T}$$

ou

$$TdS > dq$$

ou

$$dq - TdS < 0$$

mas como

$$dq = dE + PdV$$

$$dE + PdV - TdS < 0$$

Se P e T são constantes pode-se escrever:

$$d(E + PV - TS)_{T,P} < 0$$

a quantidade E + PV - TS é chamada de energia livre de Gibbs e é representada pela letra G. Portanto:

$$(dG)_{T,P} < 0$$

para um processo espontâneo.

CENA
Biblioteca

Isto tudo foi considerado apenas quando ocorre o trabalho de pressão e volume. No caso particular das células eletroquímicas tem que se considerar o trabalho elétrico. Portanto a variação da energia livre é dada por:

$$dG = dE + PdV - TdS \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

porém

$$dE = dq - (dw_{elet} + PdV)$$

mas

$$dq = TdS$$

então

$$dE = TdS - (dw_{elet} + PdV)$$

Substituindo-se em (6):

$$dG = TdS - dw_{elet} - PdV + PdV - TdS$$

ou

$$dG = -dw_{elet}$$

O trabalho elétrico é dado pela quantidade de carga elétrica transportada através de uma determinada diferença de potencial.

A quantidade de carga elétrica é dada por nF onde n é o número de eletrons transferidos por molécula e F o faraday. Se a diferença de potencial é ε volts, obtem-se:

$$\Delta G = -nF\varepsilon$$

O faraday é expresso em coulombs/equivalentes, portanto, coulombs x volts = joules. Em calorias tem-se que 4,184 joules equivale a uma caloria.

3.7. Equação fundamental para a célula eletroquímica

Suponhamos a reação:

$$aA + bB = cC + dD$$

A variação de energia livre para esta reação é dada por:

$$\Delta G = \Delta G \text{ produtos} - \Delta G \text{ reagentes}$$

$$\Delta G \text{ produtos} = c(\Delta G_C) + d(\Delta G_D)$$

$$\Delta G \text{ reagentes} = a(\Delta G_A) + b(\Delta G_B)$$

$$d(\Delta G_D) = d(\Delta G_D^o) + RT \ln a_D^d$$

$$c(\Delta G_C) = c(\Delta G_C^o) + RT \ln a_C^c$$

$$a(\Delta G_A) = a(\Delta G_A^o) + RT \ln a_A^a$$

$$b(\Delta G_B) = b(\Delta G_B^o) + RT \ln a_B^b$$

Portanto:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_C^c \; a_D^d}{a_B \; a_A^a}$$

mas

$$\Delta G = -nF\varepsilon$$

e

$$\Delta G^o = -nF\varepsilon^o$$

obtem-se

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \; a_D^d}{a_B^b \; a_A^a}$$

considerando-se

$T = 298^oK$

$R = 8,314$ joules

$F = 96.500$ coulombs

n = número de eletrons

e o fator 2,303 para transformação do logarítmo neperiano em decimal, obtem-se:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} - \frac{0,0591}{1} \log \frac{a_C^c \; a_D^d}{a_B^b \; a_A^a}$$

Esta equação é conhecida como equação de Nernst. Quando todas atividades são unitárias $\varepsilon = \varepsilon^{o}$

$\Delta G < 0$ reação espontânea

$\Delta G > 0$ reação espontânea no sentido inverso

$\Delta G = 0$ reação em equilíbrio

$$\Delta G^{o} = - RT \ln \frac{a_C^c \; a_D^d}{a_B^b \; a_A^a}$$

$$\frac{a_C^c \; a_D^d}{a_B^b \; a_A^a} = Keq = \text{constante de equilíbrio}$$

3.8. Convenções para as células eletroquímicas e reações dos eletrodos.

As tres regras seguintes são convenientes para se calcular a força eletromotiva a espontaneidade e a reação de uma célula.

a. A força eletromotiva de uma célula é igual ao potencial do eletrodo da direita menos o potencial do eletrodo da esquerda.

$$\varepsilon \text{ célula} = \varepsilon_{elet}\text{direita} - \varepsilon_{elet}\text{ esquerda}$$

O eletrodo da direita é escrita na ordem íon-eletrodo da tabela dos potenciais de eletrodo e o da esquerda na ordem eletrodo-ion.

b. a reação que se processa no eletrodo esquerdo é de oxidação e no direita de redução. A reação da célula é a soma das duas.

c. Se o potencial ε^{o} da célula calculado é positivo, a reação será espontânea quando todos reagentes e produtos apresentam atividade

de unitária.

3.9. Potenciais de eletrodo padrão

O potencial de qualquer eletrodo pode ser determinado através da sua combinação com um eletrodo de referencia de hidrogênio , preferencialmente sem junção liquida e medindo-se a voltagem da célula resultante como uma função da concentração.

Se o eletrodo consiste de um metal em contacto com uma solução contendo o respectivo íon a célula será representada:

$$Pt; H_2; H^+ \parallel M^{n+} ; M$$

A reação correspondente de cada eletrodo será:

$$\frac{1}{2} H_2 \longrightarrow H^+ + 1e^-$$

$$\frac{1}{n} M^{n+} + 1e^- \longrightarrow \frac{1}{n} M$$

ou seja, a reação completa:

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{n} M^{n+} \longrightarrow H^+ + \frac{1}{n} M$$

Aplicando-se a equação de Nernst, para n = 1, obtem-se:

$$\varepsilon \text{ célula} = \varepsilon_{elet}\text{direito} - \varepsilon_{elet}\text{ esquerdo}$$

$$\varepsilon_{elet}\text{ direito} = \varepsilon^o_M - \frac{0,059}{1} \log \frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

$$\varepsilon_{elet}\text{ esquerdo} = \varepsilon^o_H - \frac{0,059}{1} \log \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{elet}\text{ direito} - \varepsilon_{elet}\text{ esquerdo} = \varepsilon^o_M - \varepsilon^o_H - 0,059 \log \frac{a_M \, a_{H^+}}{a_{M^{n+}} \, a_{H_2}^{1/2}}$$

Como:

$$\varepsilon_H^o = 0$$

$$a_{H^+} = 1$$

$$a_{H_2} = 1$$

tem-se:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_M^o - 0{,}059 \log \frac{a_M}{a_{M^{+n}}}$$

quando:

$$a_M = 1$$

$$a_{M^+} = 1$$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_M^o$$

O potencial ε_M^o é chamado potencial de eletrodo para o metal M.

Eletrodos com ε^o positivo, significa que a redução ocorre espontâneamente; ε^o negativo a oxidação ocorre espontâneamente.

3.10. Células de concentração

Suponhamos a célula

$$M;\ M^{n+}\ (a_1) \parallel M^{n+}\ (a_2);\ M$$

$$\varepsilon_{elet}\ \text{esquerda} - M = M^{n+}\ (a_1) + ne^-$$

$$\varepsilon_{elet}\ \text{direita} -- \quad M^{n+}_{(a_2)} + ne^- = M$$

Reação da célula $M^{n+}\ (2_a) = M^{n+}\ (a_1)$

Equação de Nernst

$$\varepsilon = - \frac{0.059}{n} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

se

$$a_1 < a_2 \qquad \varepsilon = + \qquad e \qquad \Delta G = -$$

e a reação será espontânea, ou seja a diluição é um processo espontâneo.

3.11. Determinação do pH

O pH pode ser determinado através do uso do eletrodo de calomelano como referencia e do eletrodo de hidrogenio como indicativo da concentração hidrogeniônica.

A célula pode ser escrita:

$$Pt;\ H_2;\ H^+\ (aH^+)\ ||\ Cl^-;\ Hg_2Cl_2;\ Hg$$

e a reação

$$\frac{1}{2} H_2 \longrightarrow H^+ + 1e^-$$

$$\frac{\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e^- \longrightarrow Hg^o + Cl^-}{\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 \longrightarrow H^+ + Hg^o + Cl^-}$$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^o{}_{cel} - 0{,}0591 \log \frac{a_{H^+} \cdot a_{Hg^o} \cdot a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2} \cdot a_{Hg_2Cl_2}^{1/2}}$$

mas como:

$$a_{Hg^o} = a_{H_2}^{1/2} = a_{Hg_2Cl}^{1/2} = 1$$

e

$$a_{Cl^-} = \text{constante}$$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{o}_{cal} - 0{,}0591 \log a_{H^+}$$

mas

$$-\log a_{H^+} = pH$$

$$\varepsilon^{o}_{cal} = 0{,}2802$$

$$\varepsilon_{cel} = 0{,}2802 - 0{,}0591\ pH$$

ou

$$pH = \frac{cel - 0{,}2802}{0{,}0591}$$

O eletrodo de vidro hoje em dia é mais usado que o de hidrogenio. Consiste de um eletrodo de referencia interno (Ag-AgCl ou calomelano) mergulhado em uma solução de pH constante (HCl) dentro de uma membrana de vidro.

3.12. Exercícios

1. Dada a célula

   $Zn;\ Zn^{++}$ (a = 0,01) Ag^{+} (a = 0,5); Ag

   a. escrever a reação total da célula

   b. calcular ε.

   c. calcular ε^{o}.

   d. essa reação será espontânea ?

2. Determinar a constante de equilíbrio da reação, a 25°C.

   $$2Fe^{++} + Hg_2^{++} \longrightarrow 2Hg + 2Fe^{++}$$

3. O potencial da célula

   H_2(atm), HCl (0,01M); AgCl (s), Ag (s)

é 0,464 volts a 25°C.

a. a adição de NaCl a uma concentração 0,10 M aumentará ou diminuirá o potencial ?

b. ao realizar uma liga de prata e ouro, haverá aumento ou diminuição do potencial ?

c. A prata constitui o ânodo ou o cátodo ?

d. Representando a célula da maneira acima, qual o sentido do fluxo de elétrons no circuito externo ?

4. Dada a célula

$$Pt, H_2(1\ atm); H^+ \,||\, Cl^-; AgCl; Ag$$

onde o eletrólito contém também 0,001 M de NaCl, o potencial a 25°C é de 0,724 volts. Qual é o pH da solução, admitindo as atividades iguais às concentrações ?

5. Escreva a reação que se deve esperar ao amarrar um bloco de magnésio no casco prateado de um navio. O navio será oxidado ou protegido da oxidação ?

6. Determinar um agente capaz de oxidar Hg a Hg_2^{++}, sem formação apreciável de Hg^{++}.

7. Faça uma previsão relativa aos produtos das seguintes reações:

a. $HNO_3 + Hg \longrightarrow$

b. $HNO_3 + Hg_2^{++} \longrightarrow$

c. $Hg + Hg^{++} \longrightarrow$

CENA
Biblioteca

4. ELETRODOS IÔNICOS SELETIVOS

A necessidade de se medir atividades iônicas individuais em solução ou a concentração de íons de uma maneira não destrutiva, forçaram, nos últimos anos, o desenvolvimento dos eletrodos iônicos seletivos. Este tipo de eletrodo, constitue hoje em dia, uma grande classe de detectores químicos, dos quais, o mais familiar é o eletrodo de vidro, usado nas determinações de pH.

São constituídos de um tubo de vidro ou de plástico, contendo em uma das extremidades uma membrana seletiva a determinados íons e internamente, possuem uma solução do íon a ser medido (solução de enchimento interno) a qual é conectada elétricamente a um eletrodo interno de referência.

As características do eletrodo, dependem exclusivamente da natureza da membrana. Esta atua como uma peneira iônica, isto é, deixa passar apenas o íon desejado, o qual difunde da solução externa contendo à amostra para a solução interna de enchimento, sendo os outros íons excluídos. Se a solução externa contém uma maior atividade do íon difusível que a solução interna, haverá um movimento de íons para o eletrodo. Esta difusão, entretanto, tende a decrecer e cessar, pois cada íon que entra, carrega uma carga, formando um potencial através da membrana que vai dificultando novas passagens. Um estado de equilíbrio é rapidamente atingido e neste ponto o potencial da membrana é de tal grandeza que não permite mais, a passagem de novos íons. Dependendo da atividade iônica da solução externa, maior ou menor será o potencial de equilíbrio, o qual é dado pela equação de Nernst, isto é,

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{2{,}3\ RT}{ZF}\ \log A$$

As membranas trocadoras de íons mais comumente empregadas em eletrodos são do tipo sólido ou líquidas. Portanto, os eletrodos iônicos seletivos são classificados como eletrodos de membrana sólida e eletrodos de membrana líquida.

4.1. Eletrodos de membrana sólida

O eletrodo de vidro é um exemplo característico de um trocador sólido. Dependendo da composição do vidro, a resposta pode ser principalmente ao hidrogênio ou á outros cátions, como os alcalinos, etc.

Os eletrodos de vidro são feitos de misturas de óxidos de elementos com estado de oxidação de três ou mais (ex. Si, Al), misturados com óxidos de elementos com estados de oxidação de um ou dois (ex. Na, Ca). Após fundidas e esfriadas, as misturas formam um sólido que apresenta cargas móveis, as quais são representadas pelas espécies monovalentes.

Se a membrana de um eletrodo separa duas soluções de um mesmo íon, porém de atividades diferentes, um potencial de Nernst é observado, isto é,

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i'}{a_i''}$$

desde que os eletrodos possuem uma solução de enchimento interna cuja atividade iônica é constante o potencial passará a depender apenas da atividade externa, ou seja,

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_i'$$

A estrutura do vidro silicatado é representado por átomos de O e átomos de Si de tal modo que, cada átomo de Si se localiza no centro de um tetraedro em cujos vértices se localizam os átomos de O. Estes tetraedros são ligados entre si e portanto cada átomo de O é coordenado a dois átomos de Si.

Quando se introduz no vidro átomos de elementos alcalinos , formando um vidro alcalino silicato, alguns átomos de O passam a se ligar a apenas a um átomo de Si (oxigênio não ligante) de modo que cada tetraedro agora junta-se a apenas três outros. Se Al é adicionado, não se forma o oxigênio não ligante e consequentemente os

íons positivos são seguros mais fracamente, isto é, podem se movimentar mais livremente através do vidro, originando um potencial entre as soluções internas e externas.

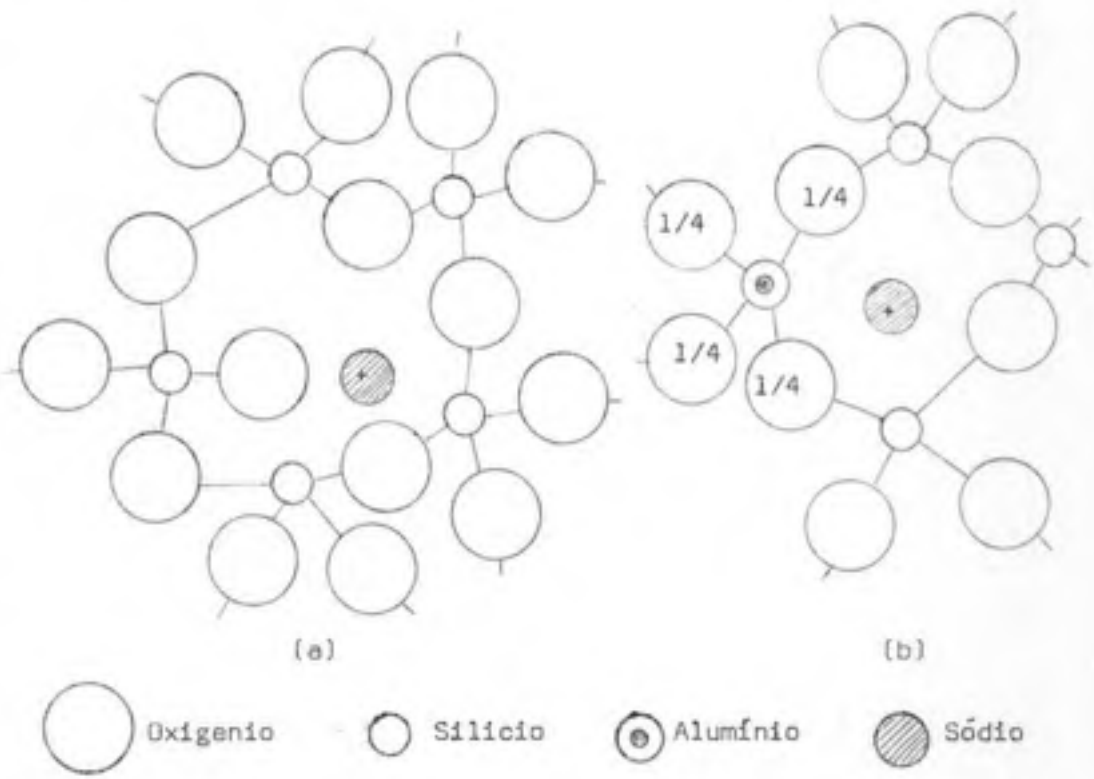


Fig. 13 - Representação esquemática lei-dimensional da estrutura atômica do: a) vidro sódio-silicatado e b) vidro sódio alumínio-silicatado. (Extraido de Eisenman. 1967).

Um outro tipo de membrana sólida é aquela representada por cristais inorgânicos. Membranas deste tipo são constituidas de uma secção fina de um cristal no qual um dos íons da grade cristalina pode mover-se facilmente entre os lugares vazios da rede. Como exemplo, tem-se os haletos de prata. O íon Ag é móvel no cristal e portanto pode ser conduzido através dele.

Um sistema que tem sido muito usado hoje em dia, é constituido de uma mistura de Ag_2S + AgX (X= Cl^-, Br^-, I^-). O Ag_2S funciona como uma matriz inerte pois é mais insolúvel que os haletos de prata

e tem a vantagem de eliminar a sensibilidade ao potencial fotoelétrico a que são sujeitos os haletos quando sozinhos.

Como no eletrodo de vidro, o potencial do eletrodo sólido de um haleto de Ag, será dado pela equação de Nernst.

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

Entretanto, o produto de solubilidade do haleto de Ag é definido pelo produto das atividades de Ag pela atividade do haleto, isto é,

$$Ksp = a_{Ag^+} \, aX^-$$

ou

$$a_{Ag^+} = \frac{Ksp}{aX^-}$$

Substituindo-se este valor na equação de Nernst, obtém-se:

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{Ksp}{aX^-}$$

ou

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln Ksp - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$$

mas como

$$\frac{RT}{F} \ln Ksp = \text{constante}$$

pode-se escrever:

$$\varepsilon = \text{const}' - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$$

isto é, o potencial varia com a atividade do haleto na solução externa. Na tabela 1, são apresentados diversos tipos de membranas sólidas.

Tabela 1 - Eletrodos de membrana sólida.

Ion determinado	Membrana	Interferentes principais
F^-, La^{+++}	LaF_3	OH^-
Cl^-	$AgCl/Ag_2S$	Br^-, I^-, $S^=$, NH_3, CN^-
Br^-	$AgBr/Ag_2S$	I^-, $S^=$, NH_3, CN^-
I^-	AgI/Ag_2S	$S^=$, CN^-
SCN^-	$AgSCN/Ag_2S$	Br^-, I^-, $S^=$, NH_3, CN^-
$S^=$, Ag^+	Ag_2S	Hg^{++}
CN^-	AgI/Ag_2S	I^-, $S^=$
Cu^{++}	CuS/Ag_2S	Hg^{++}, Ag^+
Pb^{++}	PbS/Ag_2S	Hg^{++}, Ag^+, Cu^{++}
Cd^{++}	CdS/Ag_2S	Hg^{++}, Ag^+, Cu^{++}

4.2. Eletrodos de membrana líquida

Com base no que foi dito, é evidente que todos eletrodos iônicos seletivos são similares no seu mecanismo, deferindo apenas, pela natureza e estado da membrana seletiva através da qual difunde-se o íon a ser determinado.

As características que um líquido deve possuir para ser usado como membrana seletiva são as seguintes:

a) insolúvel em água.

b) baixa pressão de vapor.

c) baixa constante dielétrica.

Normalmente são empregados líquidos orgânicos de alto peso molecular, sendo que o respectivo sal preenche as condições citadas.

Um sistema muito empregado é aquele formado pelos sais derivados de di-esteres do ácido fosfórico. Estes compostos mostram uma alta seletividade para o cálcio, mesmo em presença de altas concentrações de Na, Mg e K. A escolha do ester fosfato foi feita, porque,

os íons fosfatos e polifosfatos formam complexos estáveis com o cálcio e compostos de longas cadeias são sintetizados facilmente; podem ser solubilizados em solventes como o dioctilfenilfosfonato o qual também apresenta grupos polares que podem ser substituídos.

Curvas de calibração para eletrodos de membrana líquida são apresentadas na fig. 14.

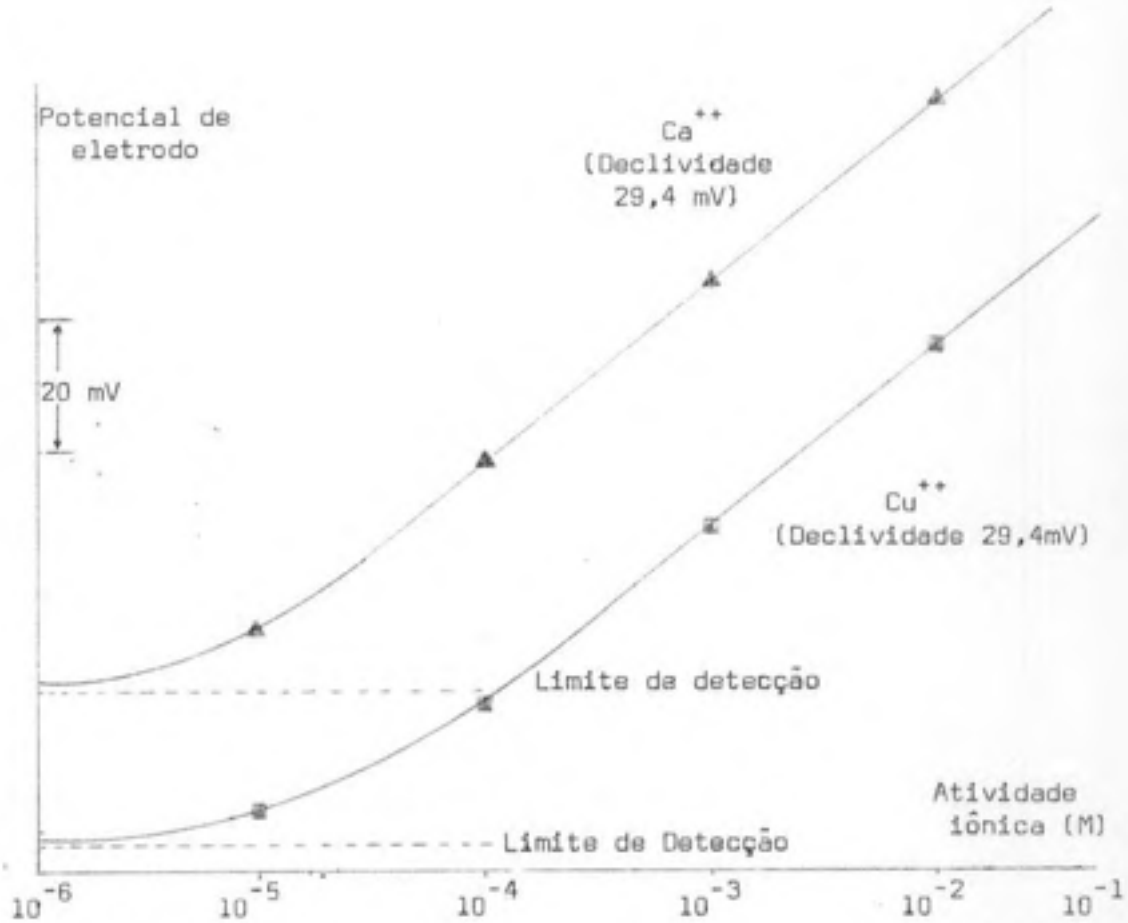


Fig. 14 - Curvas de calibração para eletrodos de membrana líquida seletivos para Ca e para Cu.

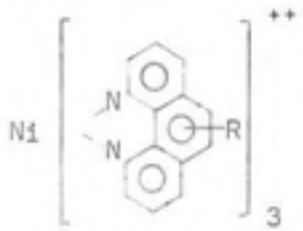
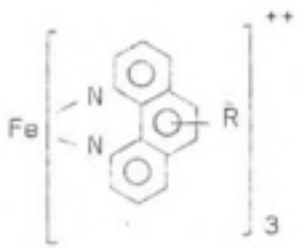
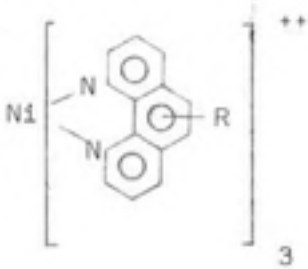
O limite inferior de detecção é limitado pela solubilidade da membrana, a qual fornece uma concentração iônica maior que aquela e-

xistente na solução. Portanto a curva tende a nivelar-se.

A tabela 2 apresenta varios sistemas usados como membranas líquidas.

Tabela 2 - Sistemas de membrana líquida.

Íon medido	Grupo trocador	Constantes de seletividade
Ca^{++}	$(RO)_2PO_2^-$	Zn^{++} 3.2, Fe^{++} 0.80, Pb^{++} 0.63, Cu^{++} 0.27, Ni^{++} 0.08, Sr^{++} 0.02, Mg^{++} 0.01, Ba^{++} 0,01, H^+ 10^7, Na^+ 0.0016
Ca^{++} & Mg^{++}	$(RO)_2PO_2^-$	Zn^{++} 3.5, Fe^{++} 3.5, Cu^{++} 3.1, Ni^{++} 1.35, (Ca^{++} 1.0), (Mg^{++} 1.0), Ba^{++} 0.94, Sr^{++} 0.54, Na^+ 0.01
Cu^{++}	$R\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-$	Na^+ $5x10^{-4}$, K^+ $5x10^{-4}$, Mg^{++} $1x10^{-3}$, Ca^{++} $2x10^{-3}$, Sr^{++} $1x10^{-3}$, Ba^{++} $1x10^{-3}$, Zn^{++} $3x10^{-2}$, Ni^{++} $1x10^{-2}$, H^+ $1x10^{1}$, Fe^{++} $1.4x10^{2}$
Pb^{++}	$R\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-$	Cu^{++} 2.6, Fe^{++} 0.08, Zn^{++} 0.003, Ca^{++} 0.005, Ni^{++} 0.007, Mg^{++} 0.008
NO_3^-		ClO_4^- 10^3, I^- 20, ClO_3^- 2, Br^- 0.9, $S^=$ 0,57,

Íon medido	Grupo trocador	Constantes de seletividade
		NO_2^- $6x10^{-2}$, CN^- $2x10^{-2}$, HCO_3^- $2x10^{-2}$, Cl^- $6x10^{-3}$, OAc^- $6x10^{-3}$, $S_2O_3^=$ $6x10^{-3}$, $SO_3^=$ $6x10^{-3}$, F^- $9x10^{-4}$, $SO_4^=$ $6x10^{-4}$, $H_2PO_4^-$ $3x10^{-4}$, $PO_4^=$ $3x10^{-4}$, $HPO_4^=$ $8x10^{-5}$
ClO_4^-		OH^- 1.0, I^- $1.2x10^{-2}$ F^- $2.5x10^{-4}$ NO_3^- $1.5x10^{-3}$, Cl^- $2.2x10^{-4}$, Br^- $5.6x10^{-4}$, $SO_4^=$ $1.6x10^{-4}$, OAc^- $5.1x10^-$,
Cl^-	NR_4	ClO_4^- 32, I^- 17, NO_3^- 4.2, Br^- 1.6, OH^- 1.0, OAc^- 0.32, HCO_3^- 0.19, SO_4^- 0.14, F^- 0.10
BF_4^-		OH^- 10^{-3}, I^- 20, NO_3^- 0.1, Br^- $4x10^{-2}$, OAc^- $4x10^{-3}$, HCO_3^- $4x10^{-3}$, F^- 10^{-3} Cl^- 10^{-3}, $SO_4^=$ 10^{-3}

A seletividade de um eletrodo para um determinado íon é avaliada através da seguinte equação,

$$E = \text{const.} + \frac{2.3\ RT}{Z_A F} \log \left[A + \sum_i Ki\ B_i^{ZB/ZA} \right]$$

na qual:

A = atividade do íon a ser medido.

B = atividade do interferente.

ZB/ZA = relação entre as cargas do íon interferente e do íon a ser medido.

Ki = constante de seletividade.

Se os termos resultantes são negligiveis em relação a A então o eletrodo pode ser usado com confiança nestas condições.

A constante de seletividade para um determinado íon interferente é determinado empregando-se soluções de atividade constante em A mas variaveis em B, conforme indica a Fig. 15.

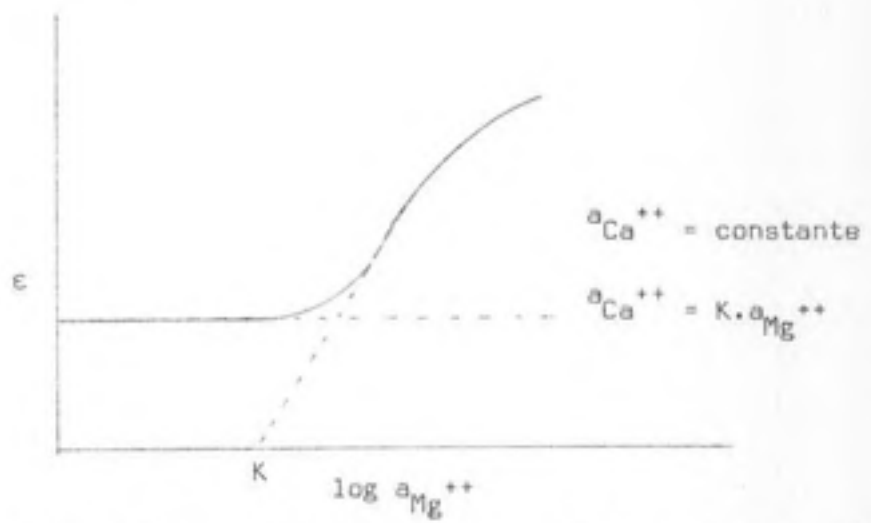


Fig. 15 - Variação do potencial em função de varias atividades de Mg^{++} e com atividade de Ca^{++} constante.

Uma interferência muito sentida nos eletrodos seletivos de um modo geral é a do íon H, desde que, a baixos valores de pH os compostos que formam as membranas passem a formar os respectivos ácidos.

A fig. 16 mostra a influência do pH na determinação do cálcio.

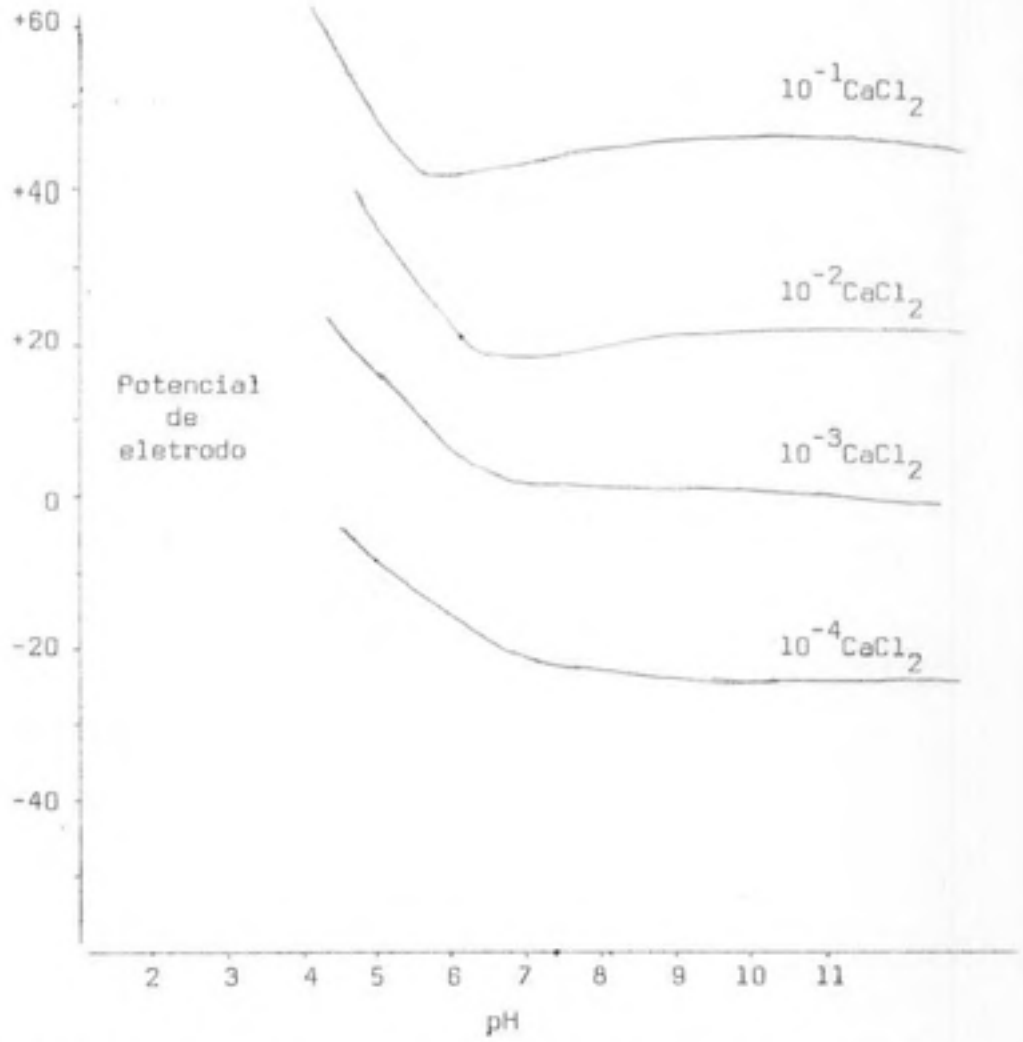


Fig. 16 - Efeito do pH nas medidas potenciométrica do cálcio.

4.3. Mecanismo de penetração dos íons nas membranas

O mecanismo pelo qual o íon a ser determinado penetra na membrana, pode ser dividido em duas etapas:

a. Reação de troca iônica na superfície da membrana entre íons do sal orgânico e os íons da solução externa. A seletividade do eletrodo é dada portanto primeiramente pela seletividade desta reação. Esquematicamente teria-se a reação, para o cálcio.

$$M\,R_2\ org + Ca^{++} = Ca\,R_2\ org + M^{++}_{ag}$$

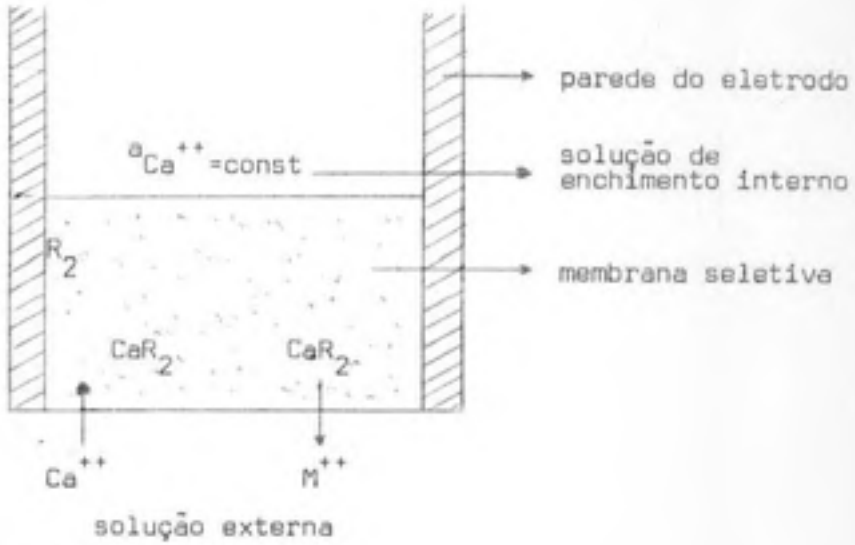


Fig. 17 - Membrana Seletiva.

b. Difusão através da membrana que depende da natureza e das cargas móveis existentes no material.

Um esquema dos varios tipos de eletrodo é apresentado nas fig. 18 e 19.

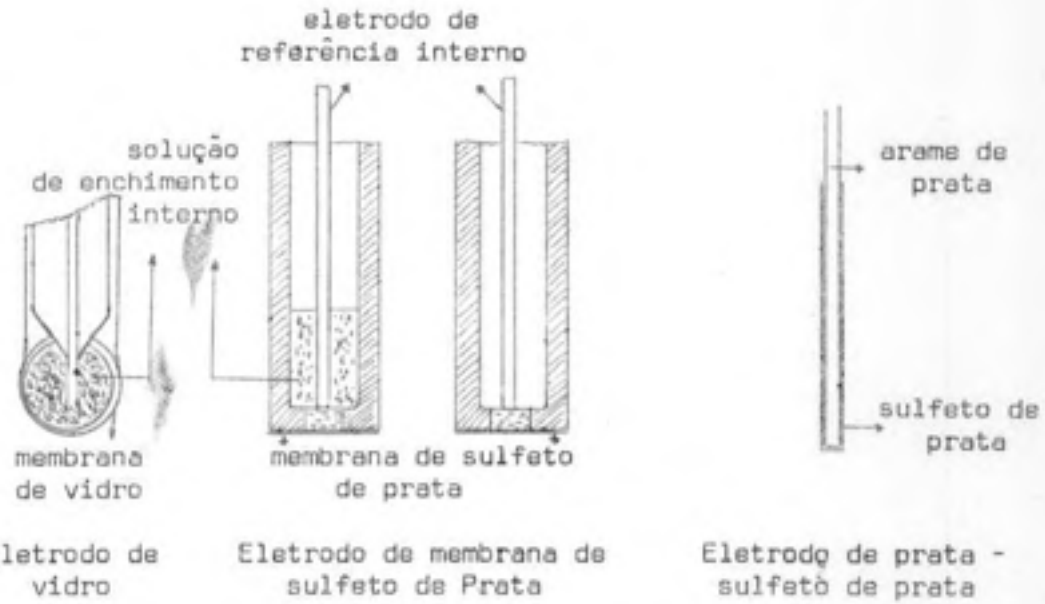


Figura 18 - Esquema de varios eletrodos.

CENA
Biblioteca

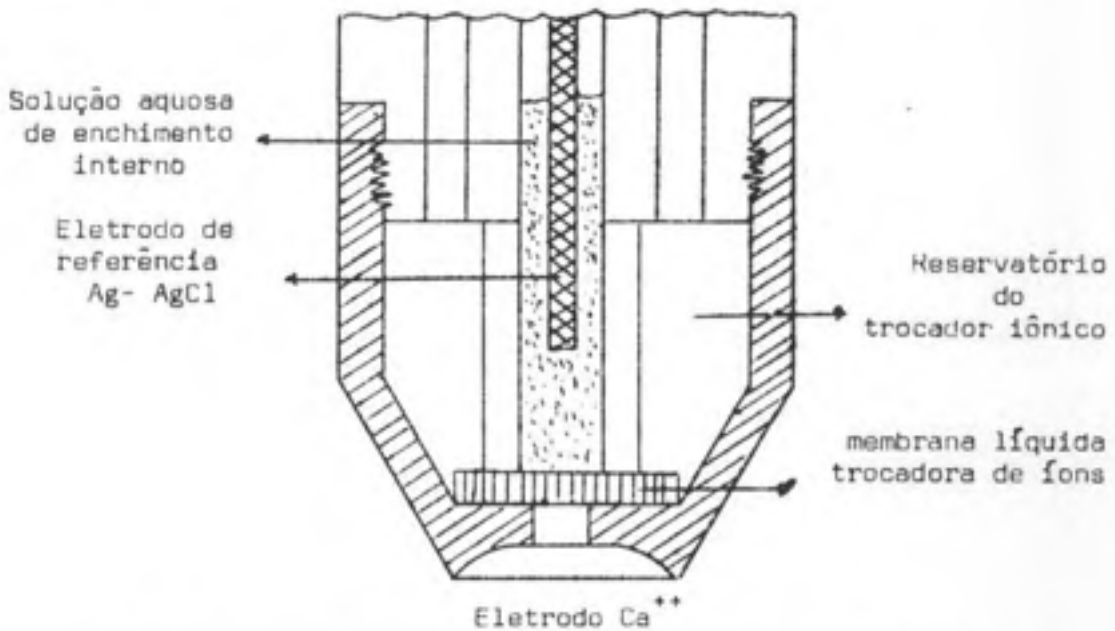


Fig. 19 - Esquema do eletrodo de trocador iônico líquido.

Finalmente na tabela 3 serão apresentados os vários eletrodos iônicos seletivos disponíveis no comércio.

Tabela 3 - Eletrodos iônicos seletivos disponíveis no comércio.

Eletrodo para	Classe	Intervalo de pH	Principais interferentes
Brometo	S	0 - 14	CN^-, I^-, $S^=$
Cadmium	S	1 - 14	Ag^+, Hg^{++}, Cu^{++}, Fe^{++}, Pb^{++}.
Cálcio	L	5.5-11	Zn^{++}, Fe^{++}, Pb^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}
Cloreto	S	0 - 14	Br^-, I^-, $S^=$, CN^-, SCN^-, NH_3.

Eletrodo para	Classe	Intervalo de pH	Principais interferentes
Cloreto	L	2 - 10	ClO_4^-, I^-, NO_3^-, Br^-, OH^-, OAc^-, HCO_3^-, $SO_4^=$, F^-
Cianeto	S	0 - 14	$S^=$, I^-
Cobre	S	0 - 14	Ag^+, Hg^{++}, Fe^{+++}
Fluoreto	S	0 - 8.5	OH^-
Fluorborato	L	2 - 12	I^-, NO_3^-, Br^-, OAc^-, HCO_3^-
Iodeto	S	0 - 14	$S^=$, CN^-
Chumbo	S	2 - 14	Ag^+, Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Fe^{++}
Chumbo	L	3.5-7.5	Cu^{++}, Fe^{++}, Zn^{++}, Ca^{++}, Ni^{++}, Mg^{++},
Nitrato	L	2 - 12	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, Br^-, $S^=$, NO_2^-, CN^-, HCO_3^- Cl^-, OAc^-, $CO_3^=$, $S_2O_3^=$, $SO_3^=$
Perclorato	L	4 - 10	OH^-, I^-, NO_3^-
Hidrogênio	G	0 - 14	
Potencial de Oxiredução	S	0 - 14	Todos os sistemas de oxiredução.
Potássio	G	7 - 13	H^+, Ag^+, NH_4^+, Na^+, Li^+
Prata	S	0 - 14	Hg^{++}
Prata	G	4 - 8	H^+
Sódio	G	3 - 12	Ag^+, H^+, Li^+, K^+
Sulfeto	S	0 - 14	
Tiocianato	S	0 - 14	I^-, Br^-, Cl^-, $S_2O_3^=$, NH_3
Dureza de água	L	5.5-11	Zn^{++}, Fe^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}

a_G= vidro; L= Trocador Iônico líquido; S= Estado sólido.

5. BIBLIOGRAFIA

(1) DANIELS, F. e R.A. ALBERTY - (1967). Physical Chemistry.John Willey e Lons Inc. N.Y. 787 pp.

(2) GLASSTONE, S. e D.Lewis - (1960). Elements of Physical Chemistry. D.Van Nostrand Company, Inc. 757 pp.

(3) ISARD, J.O. - (1967). The dependence of glass-electrode properties on composition, em Glass electrodes for hydrogen and other cations, Principles and Practice. G.Eisenman, Marcel Dekker, N.Y.

(4) KUO. S. e E.G.LOTSE - (1972). Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate e Ca - bacinite.Soil. Sci. Soe. Amer.Proc. 36 (5): 725-729.

(5) MARSHALL, C.E. - (1964). The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. Vol. I. Soil Material. John Willey e Sons Inc. N.Y. 388 pp.

(6) MOORE, J.W. - (1962). Physical Chemistry, 3rd ed.Prentice-Hall. Inc.

(7) ORION RESEARCH - (1970). Curso sobre eletrodos iônicos seleti vos. Cambridge, Mass.

(8) ROSS, J.W. - (1969). Solid-state and liquid membrane ion-selective eletrodes, in Ion-selective eletrodes.R.A. Durst NBS, Washington.