# QFL 2427

## Lista de problemas transporte de íons

## Gabarito

**1)** Dados:

| | |
|---|---|
| $\Lambda_m = 138{,}3\ Scm^2mol^{-1}$ | R = 74,5 Ω |
| C = 0,02 mol $L^{-1}$ | $R = \frac{1}{C\Lambda_m}\frac{l}{A}$ |

Constante de célula : l / A

$$\frac{l}{A} = C\Lambda_m R = 206{,}067\ \frac{cm^2}{m^3} = 206{,}067\ \times 10^{-4}m^{-1}$$

2) Para um eletrólito forte, vale a lei de Kohlrausch:

$$\Lambda_m = \Lambda_o + K\sqrt{C}$$

**Assim, a equação da reta é:**

$$\frac{\sqrt{C_2}}{\sqrt{C_1}} \approx \frac{\Lambda_{\mathrm{m2}} - \Lambda_o}{\Lambda_{\mathrm{m1}} - \Lambda_o}$$

$$\sqrt{\frac{1{,}5\mathrm{x}10^{-2}\mathrm{M}}{6{,}2\mathrm{x}10^{-3}\mathrm{M}}} \approx \frac{106{,}1\mathrm{Scm2}mol^{-1} - \Lambda_O}{109{,}9\ \mathrm{Scm2}mol^{-1} - \Lambda_O}$$

$$1{,}55 \approx \frac{106{,}1\mathrm{Scm2}mol^{-1} - \Lambda_O}{109{,}9\ \mathrm{Scm2}mol^{-1}\ - \Lambda_O}$$

$$1{,}55\ (109{,}9\ \mathrm{Scm2}mol^{-1}\ - \Lambda_O) \approx 106{,}1\mathrm{Scm2}mol^{-1} - \Lambda_O$$

$$-0{,}55\Lambda_o \approx 106{,}1\mathrm{Scm2}mol^{-1} - 170{,}345\mathrm{Scm2}mol^{-1}$$

$$\Lambda_o \approx 116{,}8\mathrm{Scm2}mol^{-1}$$

3) Temos, para uma espécie iônica:

$$\lambda_{-} = zuF = -1 \times 6{,}85 \times 10^{-8}\ \mathrm{m2}\frac{s^{-1}V^{-1}96500C}{mol}$$

$$\lambda = -6{,}6mSm^2/mol$$

4) Supondo que $F_{el.} = f_{at}$ (estado estacionário)

q.E = f.v , f = coeficiente de atrito e v = velocidade de arraste
zeE = fv , como E = V / d , vem
zeV/d = fv
v = zeV / df (u = ze/f (mobilidade))
v = uV/d = $\frac{35V\times7{,}92\times10^{-8}\ \mathrm{m2}s^{-1}V^{-1}}{8\times10^{-3}m}$

v = 34,65$\times 10^{-5}$ m/s

5) A fração de uma corrente transportada depende do número de transporte da espécie (t)

$$t_{\pm} = \frac{\vartheta_{\pm}\lambda_{\pm}}{\Lambda_O}$$

Physical Chemistry for the Biomedical Sciences
Por S.R. Logan, tem no google books pg 165
A condutividade molar em diluição infinita do LiBr é :117,1 S $cm^2mol^{-1}$
E a condutância molar em diluição infinita do $Li^+$ e do $Br^-$ é :39 e 78 S $cm^2mol^{-1}$, respectivamente.
Logo

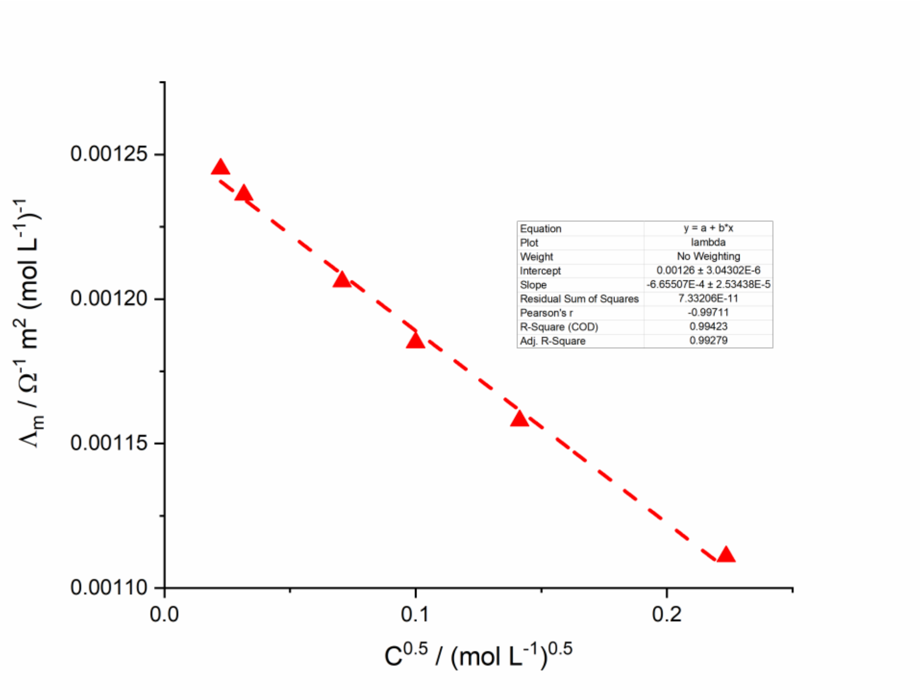
$$t_{Li} = \frac{1 \times 39\mathrm{S\ cm2mol} - 1}{117{,}1\ \mathrm{S\ cm2mol} - 1} = 0{,}33$$

$$t_{Br} = \frac{1 \times 78\mathrm{S\ cm2mol} - 1}{117{,}1\ \mathrm{S\ cm2mol} - 1} = 0{,}66$$

7)

Converter a constante de célula para m

| R / Ω | C / mol $L^{-1}$ | κ (constante de célula / resistência) | $\Lambda_m$ | $C^{0.5}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3314 | 5E-4 | 6.22511E-7 | 0.00125 | 0.02236 |
| 1669 | 0.001 | 1.23607E-6 | 0.00124 | 0.03162 |
| 342.1 | 0.005 | 6.0304E-6 | 0.00121 | 0.07071 |
| 174.1 | 0.01 | 1.18495E-5 | 0.00118 | 0.1 |
| 89.08 | 0.02 | 2.3159E-5 | 0.00116 | 0.14142 |




Temos

$$\Lambda_m = \Lambda_o - k\sqrt{c}$$

$$\Lambda_o = 0.00126 \text{ Sm}^2\text{mol}^{-1}$$

$$k = -6.65 \times 10^{-4}$$

Uma particularidade da lei de Kohlrausch e do principio da migração independente é de que o coeficiente angular (K) é muito mais sensível à estequiometria do eletrólito do que à sua composição. Vide slide pg3

Logo podemos calcular para o NaI:

$\Lambda_{oNaI} = v\_\lambda\_(I)+v_+\lambda_+(Na)$= -5,01+7,68 = 2,67 $mSm^2mol^{-1}$

$$\Lambda_{mNaI} = 0{,}00267 - 6{,}65 \times 10^{-4}\sqrt{c}$$

Para C =0,01M, vem

$$\Lambda_{mNaI} = 0{,}00267 - 6{,}65 \times 10^{-4}\sqrt{0{,}01}$$

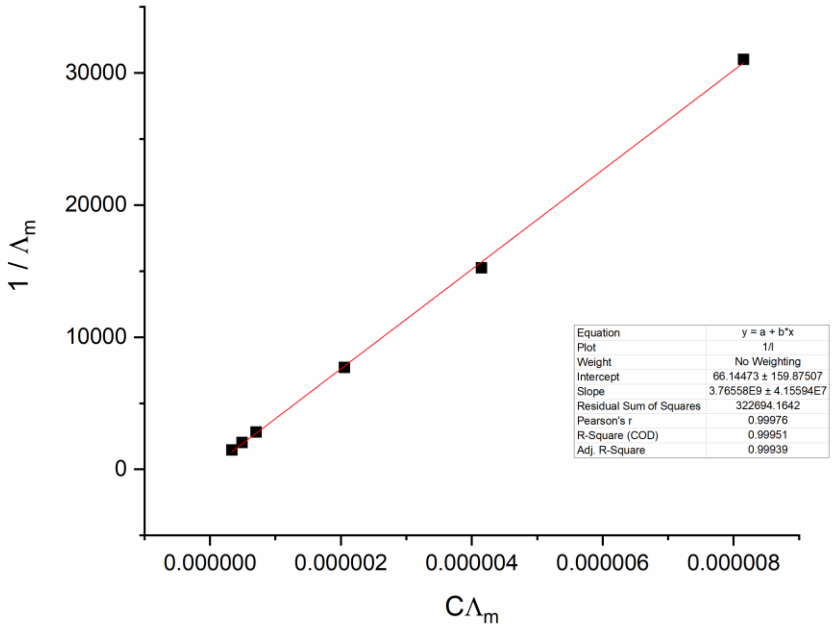
$$\Lambda_{mNaI} = 0{,}0026\; Sm^2mol^{-1}$$

$\kappa_{NaI}$=C$\Lambda_{mNaI}$=0,01 x 0,0026 = 0,000026S , como R = (1/κ ) *constante de célula = (1/0,000026)*(0,002063)=79,34Ω

8)Devemos fazer um gráfico do tipo

$$1/\Lambda_m \; versus \; C\Lambda_m$$

Para os cálculos deve-se proceder como em 6




Assim, segue da lei de diluição de Ostwald

$$\boxed{\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^o} + \frac{\Lambda_m}{K_A\left(\Lambda_m^o\right)^2}C}$$

Portanto usa-se o coeficiente angular da reta, que é 3,76E9, para o calculo do Ka:

$$coef\ angular = \frac{1}{{\Lambda_O}^2 Ka} = \frac{1}{ka} \times (coef.linear)^2 logo\ Ka = \frac{(coef.linear)^2}{coef\ angular} = \frac{66{,}1^2}{3{,}76E9}$$
$$= 0{,}001E-3\ logo\ pKa \sim 6$$

¨6) Como em 7, devemos considerar o mesmo coeficiente angular da equação de Kohlraush para eletrólitos de mesma estequiometria.

| sal | condutividade |
|---|---|
| KCl | 149,9 |
| $KNO_3$ | 145 |
| $AgNO_3$ | 133,4 |

Temos da lei de migração independente:

$$i) 149{,}9 = \lambda_K + \lambda_{Cl}$$
$$ii) 145 = \lambda_K + \lambda_{NO3}$$
$$iii)\ 133{,}4 = \lambda_{Ag} + \lambda_{NO3}$$

De i)

$149{,}9 - \lambda_{Cl} = \lambda_K$

Substituir em ii)

$$145 - \lambda_K = \lambda_{NO3} = 145 - 149{,}9 + \lambda_{Cl}$$
$$\lambda_{NO3} = -4{,}9 + \lambda_{Cl}$$

Substituir em iii)

$$133{,}4 = \lambda_{Ag} = -4{,}9 + \lambda_{Cl}$$
$$138{,}3 = \lambda_{Ag} + \lambda_{Cl} = \Lambda_{oAgCl}$$

9)Tal qual para o exercício 03, temos:

$$\lambda_H = zuF = 1 \times 3{,}623 \times 10^{-7}\ \mathrm{m2} \frac{s^{-1}V^{-1}96500C}{mol}$$
$$\lambda_H = 35mSm^2/mol$$

$$\lambda_{Cl} = zuF = 1 \times 7{,}91 \times 10^{-8}\ \mathrm{m2} \frac{s^{-1}V^{-1}96500C}{mol}$$
$$\lambda_{Cl} = 7{,}6mSm^2/mol$$

Temos que a fração da corrente depende do número de transporte

$$t_{Cl} = \frac{7{,}6mSm^2/mol}{\frac{35mSm^2}{mol} + 7{,}6mSm^2/mol}$$

$$\lambda_{Cl} = 0{,}18$$

$$t_H = \frac{\frac{35mSm^2}{mol}}{\frac{35mSm^2}{mol} + 7{,}6mSm^2/mol} = 0{,}82$$

Como houve a adição de NaCl, a corrente fica

J = jNa +jH+JCl , logo

$$1 = t_{H^+} + t_{Na^+} + t_{Cl^-}$$

Assim:

$$t_{Cl} = \frac{7{,}6mSm^2/mol}{\frac{35mSm^2}{mol} + \frac{7{,}6mSm^2}{mol} + \frac{5mSm^2}{mol}} = 0{,}16$$

$$t_H = \frac{35mSm^2/mol}{\frac{35mSm^2}{mol} + \frac{7{,}6mSm^2}{mol} + \frac{5mSm^2}{mol}} = 0{,}74$$

$$t_{Na} = \frac{5mSm^2/mol}{\frac{35mSm^2}{mol} + \frac{7{,}6mSm^2}{mol} + \frac{5mSm^2}{mol}} = 0{,}1$$

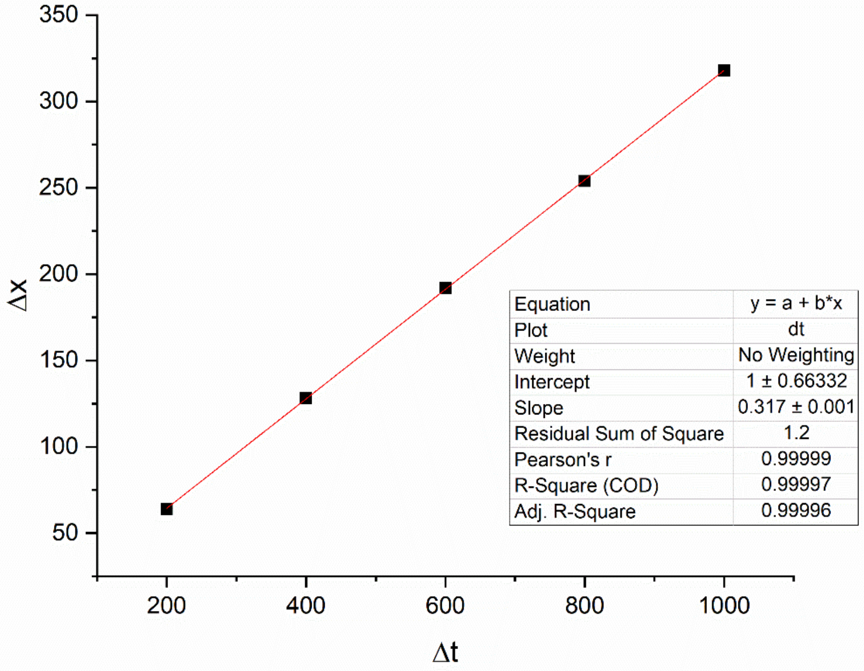
10.

Supondo que o cátion $K^+$ cruzou a fronteira, no tempo $\Delta t$, uma distância $\Delta x$, do slide 9 temos

$$t_+ = \frac{Z_+CVF}{I\Delta t} = \frac{Z_+CS\Delta xF}{i\Delta t} = Z_+CSF\frac{\Delta x}{i\Delta t}$$

S = área da secção transversal

Temos que Δx/Δt = 0,317 mm/s




$t_+ = \frac{1}{i} Z_+ CSF \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{0,0182} \times 1 \times 0,021 mol/L \times \left(\frac{4,146\times10^{-3}}{2}\right)^2 \times \pi m^2 \times 96500 C/mol \times 0,317 \times 10^{-3}$m/s

=0,15

Do exercício 6

$$\Lambda_{m,KCl} = 149,9 = \lambda_K + \lambda_{Cl}$$

Como , $\lambda_K = \Lambda_{m,KCl} \frac{t_k}{\vartheta_K} = \frac{149x0,15}{1} = 22,3\ Scm2mol^{-1}$

11. A migração é o movimento de entidades portadoras de cargas elétricas mediante um gradiente de potencial elétrico, ao passo que a difusão é o transporte de massa sob um gradiente de concentração

Difusão: Leis de fick

Migração: as de condutividade

12

Mobilidade = D/kT : D = mobilidade kT = $\frac{7,410^{-8} m2}{sV} x \frac{25\times10^{-3} eV}{1} = 0,18 \times 10^{-8} \frac{m^2}{s}$

13

Da relação de Stokes Einstein:

D = kT/6лηr : r = kT/6лηD

Vamos considerar uma solução 20% em massa de glicose, temos que a viscosidade é

~1,74 mPas (https://www.engineeringtoolbox.com/sugar-solutions-dynamic-viscosity-d_1895.html)

Assim

r = 4,114pN.nm / 6*3,14*1,74(mNs/$m^2$) *5,2x$10^{-10}$$m^2$ $s^{-1}$ .=0,24pm