

PH · VERBETE

Atividade e concentração: por que o eletrodo não mede o que você pesou

Coeficiente de atividade, força iônica e as equações de Debye-Hückel e Davies

Eletrodo potenciométrico responde à atividade do íon, não à concentração. A razão entre as duas é o coeficiente de atividade, que cai conforme a força iônica sobe. Entender isso explica por que padrão e amostra precisam ter a mesma força iônica, e por que existe ajustador iônico.

Ao preparar uma solução, o que se controla é a concentração. O que o eletrodo enxerga é a atividade, que é a concentração efetiva, corrigida pela interação eletrostática entre os íons da solução. A relação é:

$$a = \gamma \cdot c$$

a = atividade, γ = coeficiente de atividade, c = concentração.

Em solução muito diluída, γ tende a 1 e os dois valores praticamente coincidem. Conforme a concentração de eletrólitos sobe, cada íon passa a ser cercado por uma atmosfera iônica de carga oposta que blinda parte da sua carga, e γ cai abaixo de 1. O íon está presente, mas se comporta como se estivesse em menor quantidade.

Força iônica

A grandeza que resume esse efeito é a força iônica, que pondera cada íon pelo quadrado da sua carga:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum (c_i \cdot z_i^2)$$

c_i = concentração de cada íon, z_i = carga de cada íon.

O quadrado da carga é a razão de um íon divalente pesar quatro vezes mais que um monovalente na mesma concentração. Uma amostra com sulfato ou cálcio tem força iônica bem maior do que a concentração total sugere.

Estimando o coeficiente de atividade

A lei limite de Debye-Hückel descreve o comportamento em diluição alta:

$$\log \gamma = - A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$$

$A \approx 0,509$ para água a 25 °C. Válida aproximadamente até $I \approx 0,01$ mol/L.

Acima disso a lei limite se afasta dos valores experimentais, e usa-se a equação de Davies, que estende a faixa útil até força iônica próxima de 0,1 a 0,5 mol/L:

$$\log \gamma = - A \cdot z^2 \cdot \left[\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,3 \cdot I \right]$$

Para dar escala ao efeito: uma solução de KCl 0,1 mol/L tem força iônica 0,1, e a equação de Davies devolve $\gamma_{\pm}$ próximo de 0,78. Ou seja, os íons se comportam como se estivessem cerca de 22 % menos concentrados do que estão de fato.

Consequência prática, e a razão do ajustador iônico

- Se o padrão de calibração e a amostra tiverem forças iônicas diferentes, a curva construída no padrão não descreve a amostra, mesmo que o eletrodo esteja perfeito.

- A saída não é calcular γ para cada amostra, que seria impraticável na rotina: é igualar a força iônica dos dois, adicionando o mesmo ajustador na mesma proporção. Com γ igual nos dois lados, a diferença de potencial passa a refletir só a diferença de concentração.
- É por isso que o ajustador de força iônica entra no padrão e na amostra, e não só na amostra. Adicionar em um lado só destrói a comparação que a calibração pressupõe.

No caso do fluoreto, o TISAB acumula três funções: iguala a força iônica, fixa o pH na faixa em que o fluoreto está na forma livre, e complexa alumínio e ferro, que de outro modo sequestrariam o fluoreto e fariam a leitura sair baixa. Ajustador não é aditivo opcional: é parte do método.

E no pH?

A definição de pH da IUPAC é operacional justamente porque a atividade de um íon isolado não é mensurável de forma termodinamicamente rigorosa. O que se faz é ancorar a escala em soluções tampão padrão com valor atribuído por convenção, e é por isso que a rastreabilidade da medição de pH passa necessariamente pelos tampões usados na calibração.

Perguntas frequentes

Se o eletrodo mede atividade, por que o resultado é reportado como concentração?

Porque a calibração converte um no outro, desde que padrão e amostra tenham a mesma força iônica. Quando essa condição não é atendida, o resultado em concentração carrega um erro que não aparece na leitura.

Posso corrigir por cálculo em vez de usar ajustador?

Em amostra de composição conhecida e estável, sim. Na rotina, não: seria preciso conhecer todos os íons presentes e suas concentrações. Igualar a força iônica é mais simples e mais robusto.

O ajustador dilui a amostra. Isso não altera o resultado?

Altera de forma conhecida e igual nos dois lados. Como o padrão recebe a mesma diluição na mesma proporção, o fator se cancela na comparação.

Por que íons divalentes pesam mais na força iônica?

Porque a força iônica pondera pelo quadrado da carga. Um íon de carga 2 contribui quatro vezes mais que um de carga 1 na mesma concentração.

Referências

1. ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry*. 11. ed. Oxford University Press, 2018. Cap. 5 e 6, soluções de eletrólitos e eletroquímica de equilíbrio.
2. LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 6. ed. McGraw-Hill, 2009. Cap. 10 e 13, soluções de eletrólitos e células eletroquímicas.
3. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 9. ed. W. H. Freeman, 2016. Cap. 14, Electrodes and Potentiometry.
4. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9. ed. Brooks/Cole, 2014. Cap. 21, Potentiometry.
5. BUCK, R. P. et al. *Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)*. Pure and Applied Chemistry, 2002. v. 74, n. 11, p. 2169-2200.

Hydrocore Analítica Ltda. · CNPJ 37.683.010/0001-89 · Rua Alice Alem Saadi, 111 - Sala 03, Ribeirão Preto/SP - CEP 14096-570

Revisado por Marcos Daniel Bueno Rosa, CRQ IV 04167649 em 2026-07-30. Emitido em 31/07/2026.

Documento **BIB-CF762EC169**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/atividade-e-concentracao-coeficiente-de-atividade

Conteúdo sob licença Creative Commons BY-NC 4.0: uso livre para estudo e ensino, com citação da fonte. Uso comercial não autorizado.