Tópico opcional avançado:

Determinação das condutividades iônicas pela minimização do erro.

O conjunto de equações lineares

$$\Lambda_m^\circ(\mathrm{NaCl}) = \lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-)$$

$$\Lambda_m^\circ(\mathrm{NaBr}) = \lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Br}^-)$$

$$\Lambda_m^\circ(\mathrm{KCl}) = \lambda(\mathrm{K}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-)$$

$$\Lambda_m^\circ(\mathrm{KBr}) = \lambda(\mathrm{K}^+) + \lambda(\mathrm{Br}^-)$$

relaciona as condutividades molares em diluição infinita com as condutividades iônicas limite. As condutividades molares em diluição infinita são os observáveis experimentais. Este sistema só tem solução no caso ideal, em que as medidas experimentais fossem perfeitamente consistentes entre si. Isto, essencialmente, nunca ocorre com dados experimentais reais. Portanto, na prática, este sistema não pode ser simplesmente resolvido (por eliminação gaussiana) para a determinação das condutividades iônicas limite. É necessário, na verdade, encontrar qual é o conjunto de condutividades iônicas mais consistente com os dados experimentais. Isto é feito através de um método de minimização de erro. Vejamos como isto pode ser feito.

Chamemos de $L_m^o(\mathrm{NaCl})$ o valor *experimental* da condutividade molar em diluição infinita obtido. A partir de uma estimativa qualquer (um "chute") de $\lambda(\mathrm{Na}^+)$ e $\lambda(\mathrm{Cl}^-)$ podemos calcular um valor *estimado* para $\Lambda_m^o(\mathrm{NaCl})$, para ser comparado com a o valor experimental obtido $L_m^o(\mathrm{NaCl})$. O erro, ou resíduo (quadrático), da estimativa em relação ao valor experimental pode ser calculado por

$$R^2(\mathrm{NaCl}) = \left\{L_m^o(\mathrm{NaCl}) - [\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-)]\right\}^2$$

As mesmas estimativas de erro podem ser calculadas para os outros sais.

A determinação das condutividades iônicas limite passa, então, pela minimização do erro da estimativa em relação ao valor experimental obtido. Uma opção é minimizar a soma dos erros, que chamaremos de R^2_{tot},

$$R^2_{tot} = R^2(\mathrm{NaCl}) + R^2(\mathrm{NaBr}) + R^2(\mathrm{KCl}) + R^2(\mathrm{KBr})$$

R^2_{tot} é uma função das condutividades iônicas limite dos quatro íons envolvidos. Para minimizar R^2_{tot} temos que calcular seu gradiente e encontrar os valores das condutividades para qual o gradiente é nulo.

A derivada parcial em relação à condutividade iônica do sódio é, por exemplo,

$$\frac{\partial R^2_{tot}}{\partial\lambda(\mathrm{Na}^+)} = -2\left\{L_m^o(\mathrm{NaCl}) - [\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-)]\right\} - 2\left\{L_m^o(\mathrm{NaBr}) - [\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Br}^-)]\right\}$$

O que queremos é anular o gradiente, portanto,

$$-2\left\{L_m^o(\mathrm{NaCl}) - [\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-)]\right\} - 2\left\{L_m^o(\mathrm{NaBr}) - [\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Br}^-)]\right\} = 0$$

ou, rearranjando,

$$2\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-) + \lambda(\mathrm{Br}^-) = L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr})$$

Equações equivalentes podem ser escritas para as derivadas parciais em relação aos outros três íons (as outras componentes do gradiente), e chegamos ao seguinte sistema de equações:

$$2\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-) + \lambda(\mathrm{Br}^-) = L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr})$$

$$2\lambda(\mathrm{K}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-) + \lambda(\mathrm{Br}^-) = L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr})$$

$$2\lambda(\mathrm{Cl}^-) + \lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{K}^+) = L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl})$$

$$2\lambda(\mathrm{Br}^-) + \lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{K}^+) = L_m^o(\mathrm{NaBr}) + L_m^o(\mathrm{KBr})$$

Este também é um sistema linear. Diferentemente do sistema anterior, este tem solução (valores de λ para cada um dos íons). Esta solução é o conjunto de condutividades iônicas limite que minimiza o erro entre a previsão das condutividades molares em diluição infinita e suas medidas experimentais.

Resolvendo o sistema linear

O sistema de equações cuja solução minimiza o erro,

$$2\lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-) + \lambda(\mathrm{Br}^-) = L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr})$$

$$2\lambda(\mathrm{K}^+) + \lambda(\mathrm{Cl}^-) + \lambda(\mathrm{Br}^-) = L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr})$$

$$2\lambda(\mathrm{Cl}^-) + \lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{K}^+) = L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl})$$

$$2\lambda(\mathrm{Br}^-) + \lambda(\mathrm{Na}^+) + \lambda(\mathrm{K}^+) = L_m^o(\mathrm{NaBr}) + L_m^o(\mathrm{KBr})$$

pode ser escrito na forma matricial,

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda(\mathrm{Na}^+) \\ \lambda(\mathrm{K}^+) \\ \lambda(\mathrm{Cl}^-) \\ \lambda(\mathrm{Br}^-) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl}) \\ L_m^o(\mathrm{NaBr}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \end{bmatrix}$$

Temos que usar eliminação Gaussiana para resolver o sitema. Chamemos as linhas da matriz de $L_1 \ldots L_4$.

1. Substituir L_3 por $L_3 - \frac{1}{2}L_1$:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 1 & 1 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda(\mathrm{Na}^+) \\ \lambda(\mathrm{K}^+) \\ \lambda(\mathrm{Cl}^-) \\ \lambda(\mathrm{Br}^-) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl}) - \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ L_m^o(\mathrm{NaBr}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \end{bmatrix}$$

2. Substituir L_4 por $L_4 - \frac{1}{2}L_1$:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda(\mathrm{Na}^+) \\ \lambda(\mathrm{K}^+) \\ \lambda(\mathrm{Cl}^-) \\ \lambda(\mathrm{Br}^-) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl}) - \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaBr}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) - \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaCl}) \end{bmatrix}$$

3. Substituir L_3 por $L_3 - L_4$:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & -2 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda(\mathrm{Na}^+) \\ \lambda(\mathrm{K}^+) \\ \lambda(\mathrm{Cl}^-) \\ \lambda(\mathrm{Br}^-) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl}) - L_m^o(\mathrm{NaBr}) - L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaBr}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) - \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaCl}) \end{bmatrix}$$

4. Substituir L_4 por $L_4 - \frac{1}{2}L_2$:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & -2 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda(\mathrm{Na}^+) \\ \lambda(\mathrm{K}^+) \\ \lambda(\mathrm{Cl}^-) \\ \lambda(\mathrm{Br}^-) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl}) - L_m^o(\mathrm{NaBr}) - L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaBr}) + \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{KBr}) - \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{NaCl}) - \frac{1}{2}L_m^o(\mathrm{KCl}) \end{bmatrix}$$

5. Finalmente, a última coluna se anula, pela substituição de L_4 por $L_4 + \frac{1}{2}L_3$:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda(\mathrm{Na}^+) \\ \lambda(\mathrm{K}^+) \\ \lambda(\mathrm{Cl}^-) \\ \lambda(\mathrm{Br}^-) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{NaBr}) \\ L_m^o(\mathrm{KCl}) + L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl}) - L_m^o(\mathrm{NaBr}) - L_m^o(\mathrm{KBr}) \\ 0 \end{bmatrix}$$

O fato de que a última linha é totalmente nula indica que o sistema tem infinitas soluções: atribuindo qualquer valor para $\lambda(\mathrm{Br}^-)$ podemos obter os outros valores de forma consistente com a minimização do erro. Por exemplo, a linha 3 do sistema é

$$2\lambda(\mathrm{Cl}^-) - 2\lambda(\mathrm{Br}^-) = L_m^o(\mathrm{NaCl}) + L_m^o(\mathrm{KCl}) - L_m^o(\mathrm{NaBr}) - L_m^o(\mathrm{KBr})$$

Se conhecermos $\lambda(\mathrm{Br}^-)$ podemos determinar usando esta equação $\lambda(\mathrm{Cl}^-)$. Os dois valores permitem a determinação das outras duas condutividades usando as equações associadas às linhas 2 e 1 do sistema.

Uma alternativa é obter o valor de uma das condutividades iônicas limite de alguma outra fonte. Esta é uma alternativa adequada, se existe essa outra fonte de informação, por exemplo, um valor da literatura.