

INVESTIGAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE EQUILÍBRIOS
IÔNICOS. DEPENDÊNCIA MATEMÁTICA ENTRE OS
COEFICIENTES DE ATIVIDADE DE ESPÉCIES EM EQUILÍBRIO E
A FORÇA IÔNICA: SISTEMA Cu(II)-ACETATO, EM MEIO AQUOSO

Leonardo PEZZA*
Manuel MOLINA**
Cristo MÉLIOS**
Mercedes de MORAES**
João Olímpio TOGNOLLI**

RESUMO: Os coeficientes de atividade dos íons H_3O^+ , Cu^{+2} e $H_3CCO_2^-$ foram determinados a 25 °C num intervalo de força iônica entre 0,10 e 3,00 M, ajustada pela adição de $NaClO_4$. A investigação foi realizada por meio de estudo potenciométrico com eletrodos íon-seletivos a H_3O^+ e Cu^{+2} e um eletrodo de segunda espécie sensível ao íon acetato. Os coeficientes de atividade (γ_x) podem ser avaliados através do emprego das seguintes equações para os íons H_3O^+ (γ_H); Cu^{+2} (γ_{Cu}) e $H_3CCO_2^-$ (γ_{Ac}): $\log \gamma_H = -0,263 I^{1/2} + 0,148 I + 0,0971 I^{3/2}$; $\log \gamma_{Cu} = -1,290 I^{1/2} + 0,931 I$; $\log \gamma_{Ac} = 0,0378 I$.

UNITERMOS: Coeficiente de atividade individual; força iônica; mistura de eletrólitos.

INTRODUÇÃO

Em estudos envolvendo equilíbrios em solução, atualmente desenvolvidos neste laboratório, torna-se importante encontrar relações matemáticas entre as constantes de formação de sistemas constituídos por ligantes (L) e íons metálicos (Me^{+n}) de interesse

* Departamento de Química e Geociências — Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas — UNESP — 15100 — São José do Rio Preto — SP.

** Departamento de Química Analítica — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

biológico, ambiental, etc. em solução aquosa, com a composição e a força iônica (I) do meio¹. Dentro dessa linha faz-se necessário determinar a dependência dos coeficientes de atividade de todas as espécies envolvidas nos equilíbrios com a força iônica do meio. Tais informações podem levar ao conhecimento completo do sistema, o que permitirá a interconversão de valores de constantes de equilíbrio de determinado sistema para qualquer valor de I, dentro do intervalo estudado.

Alguns pesquisadores têm empregado eletrodos ion-seletivos na avaliação de coeficientes de atividade individuais de determinados íons^{2,3}. No presente trabalho, fez-se uma estimativa da dependência do coeficiente de atividade dos íons H_3O^+ , Cu^{+2} e acetato (Ac^-) com a força iônica do meio, a 25°C, em solução aquosa, através de um estudo potenciométrico com eletrodos ion-seletivos a H_3O^+ e Cu^{+2} e um eletrodo de segunda espécie sensível ao íon acetato.

MÉTODOS E TÉCNICAS

Os coeficientes de atividade individuais dos íons H_3O^+ , Cu^{+2} e Ac^- (γ_H , γ_{Cu} e γ_{Ac^-} , respectivamente) foram determinados através de medidas potenciométricas, em solução aquosa, na presença de $NaClO_4$ como eletrólito inerte.

As medidas foram realizadas mediante o uso do titulador automático "Titroprocessor Metrohm", mod. 670, acoplado a buretas de pistão automáticas "Metrohm", mod. 665, empregando-se a seguinte célula potenciométrica termostatizada a (25,0 ± 0,1)°C:



onde: Y = $HClO_4$, NaAc (mistura equimolar HAC-NaAc) e $Cu(ClO_4)_2$;

E.I. = eletrodo indicador (eletrodo de vidro Metrohm EA 158; eletrodo de $Hg_2(Ac)_2 | Hg | Pt$ e eletrodo íon seletivo a $Cu(II)$ Metrohm nº 6.0502.140); x varia no intervalo de $1,00 \times 10^{-3}$ a $1,194 \times 10^{-1} M$.

O eletrodo de referência utilizado nas três células é de procedência "Metrohm", nº 6.0726.100.

Todos os reagentes empregados foram de pureza analítica; foi empregada água bidestilada e deionizada no preparo de todas as soluções. As medidas foram realizadas em sala termostatizada a (25 ± 1)°C.

Um microcomputador ITAUTEPC-PC286 foi utilizado na execução de todos os cálculos.

Tratamento de dados experimentais

A força eletromotriz (E) da célula (a) acima é dada por:

$$E = E_x^0 \pm S \log[x] + E_j \quad (1)$$

$$\text{ondé: } E_x^0 = (E_x^0)_0 \pm S \log y_x \quad (2)$$

$$S = 2,303 RT/nF = 59,16 \text{ mV/dec. para } H^+ \text{ e } Ac^- \text{ a } 25^\circ C \text{ e } 29,58 \text{ mV/dec. para } Cu^{+2} \text{ a } 25^\circ C;$$

$$x = H^+; Ac^- \text{ e } Cu^{+2};$$

E_j é o potencial de junção líquida que para o caso do sistema $HClO_4 - NaClO_4$ tem a forma⁴: $E_j = K_H [H^+]$. Já para os outros sistemas estudados ele é constante e desprezível nas condições experimentais empregadas.

Dessa forma temos:

$$HClO_4 - NaClO_4: E = E_H^0 + S \log[H^+] + K_H [H^+] \quad (3)$$

$$HAc - NaAc - NaClO_4: E = E_{Ac}^0 - S \log[Ac^-] \quad (4)$$

$$Cu(ClO_4)_2 - NaClO_4: E = E_{Cu}^0 + S \log[Cu^{+2}] \quad (5)$$

Através de pares de valores (E; $[H^+]$, $[Ac^-]$ ou $[Cu^{+2}]$) e empregando-se programa computacional apropriado é possível encontrar E_H^0 , E_{Ac}^0 e E_{Cu}^0 .

A expressão utilizada para obter os valores de $\log y_H$ em misturas de eletrólitos^{5,6} é a seguinte:

$$\log y_H = aI^{1/2} + bI + cI^{3/2} + d^2 + \dots \quad (6)$$

onde: a, b, c, d... são parâmetros empíricos.

Combinando-se a equação (2) com a (6), tem-se:

$$E_x^0 = (E_x^0)_0 \pm S(aI^{1/2} + bI + cI^{3/2} + dI^2 + \dots) \quad (7)$$

Dispondo-se de suficientes pares de valores (E_x^0 , I), determinaram-se por meio de programa estatístico adequado⁷, os parâmetros envolvidos na equação (7) e portanto a dependência entre y_H e a força iônica do meio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ajuste da equação (7) aos dados experimentais mostrou-se de boa qualidade, conforme pode ser observado pelos gráficos da Figura 1. Mínimos extremamente característicos foram obtidos para H_3O^+ e Cu^{+2} ao mesmo tempo que se observa um comportamento linear para o Ac^- , similar ao do ácido acético em mistura de eletrólitos fortes⁸, o que confere consistência ao método proposto para estimar os y_x desses íons.

Dessa maneira foi possível encontrar equações gerais que exprimem a dependência dos coeficientes de atividade das espécies envolvidas no sistema $\text{Cu(II)} - \text{Acetato} (\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cu}^{+2} \text{ e } \text{Ac}^-)$ com a força iônica do meio (rodapé da Tabela 1).

TABELA 1 -- Resultados dos coeficientes iônicos de atividade* do H_3O^+ , Cu^{+2} e Ac^- em várias forças iônicas

I (M)	$\gamma_{\text{H}}^{(a)}$	$\gamma_{\text{Cu}}^{(b)}$	$\gamma_{\text{Ac}}^{(c)}$
0,10	0,860	0,484	—
0,30	0,825	0,373	1,03
0,50	0,836	0,357	1,04
1,00	0,960	0,438	1,09
1,20	0,970	0,506	1,11
1,50	1,20	0,655	1,14
1,60	1,26	0,721	1,15
1,80	1,41	0,881	1,17
2,00	1,58	1,09	1,19
2,40	2,04	1,72	—
2,50	2,18	1,94	—
3,00	3,11	3,62	—

* Os γ_x são expressos na escala de concentração molar;

(a) $\log \gamma_{\text{H}} = -0,263 I^{1/2} + 0,148 I + 0,0971 I^{3/2}$ (intervalo experimental de I = 0,10 a 3,00 M);

(b) $\log \gamma_{\text{Cu}} = -1,290 I^{1/2} + 0,931 I$ (intervalo experimental de I = 0,10 a 3,00 M);

(c) $\log \gamma_{\text{Ac}} = 0,0378 I$ (intervalo experimental de I = 0,30 a 2,00 M).

Na Tabela 1, encontram-se os valores calculados dos coeficientes de atividade individuais dos íons H_3O^+ , Cu^{+2} e Ac^- dentro dos respectivos intervalos de força iônica estudados.

Os resultados da Tabela 1 mostram que o efeito salino do NaClO_4 sobre os coeficientes de atividade do íon acetato é bem menor do que o observado para o H_3O^+ e Cu^{+2} .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro concedido pela FAPESP para aquisição de equipamentos; à CAPES (PICD) pela bolsa concedida.

Ecl. Quím, São Paulo, 15: 17-22, 1990.

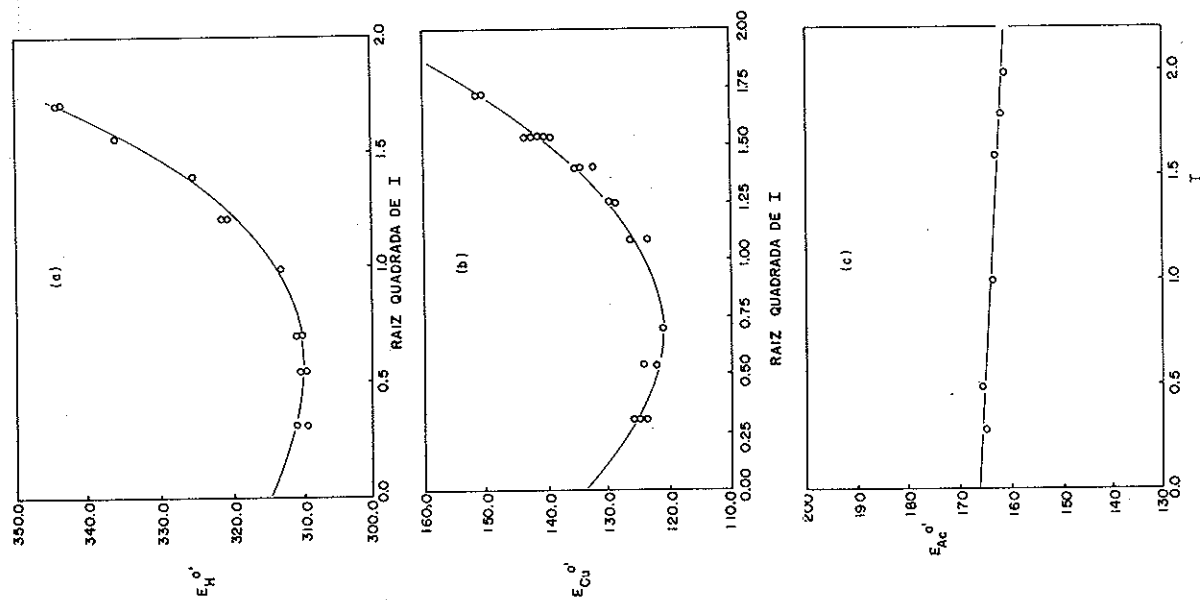


FIG. 1 -- Pontos: dados experimentais; curvas: equações ajustadas.

(a) $E_{\text{H}}^0 = 314,9 + 58,97 (-0,263 I^{1/2} + 0,148 I + 0,0971 I^{3/2})$;

(b) $E_{\text{Cu}}^0 = 134,2 + 29,47 (-1,290 I^{1/2} + 0,931 I)$;

(c) $E_{\text{Ac}}^0 = 166,4 - 61,8 (0,0378 I)$

Ecl. Quím, São Paulo, 15: 17-22, 1990.

PEZZA, L. *et alii* - Potentiometric investigation on ionic equilibria. Mathematical dependence between activity coefficients of species equilibrium and ionic strength: the Cu(II)-acetate system in aqueous medium. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 15:17-22, 1990.

ABSTRACT: *The activity coefficients associated with the H_3O^+ , Cu^{+2} and $H_3CCO_2^-$ ions have been determined at 25 °C and ionic strengths (I) comprised between 0.10 and 3.00 M, adjusted by adding $NaClO_4$. The investigation was carried out potentiometrically by using H_3O^+ and Cu^{+2} ion-selective electrodes as well as a second kind electrode which responds to $H_3CCO_2^-$. It was found that the activity coefficients (γ_x) can be assessed through the following equations for H_3O^+ (γ_H); Cu^{+2} (γ_{Cu}) and $H_3CCO_2^-$ (γ_{Ac}) ions: $\log \gamma_H = -0.263I^{1/2} + 0.148I + 0.0977I^{3/2}$; $\log \gamma_{Cu} = -1.290I^{1/2} + 0.931I$; $\log \gamma_{Ac} = 0.0378I$.*

KEY-WORDS: *single activity coefficient; ionic strength; mixture of electrolytes.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOLINA, M. & MÉLIOS, C.B. - *Química Nova*, 11, 291 (1978).
2. UEMASU, I. & UMEZAWA, Y. - *Anal. Chem.*, 55, 386 (1983).
3. CAPONE, S.; DE ROBERTIS, A.; DE STEFANO, C.; SAMMARTANO, S. & SCARCELLA, R. - *Talanta*, 34, 593 (1987).
4. MOLINA, M.; MÉLIOS, C.; TOGNOLLI, J.O.; LUCHIARI, L.C. & JAFELICCI Jr, M. - *J. Electroanal. Chem.*, 105, 237 (1979).
5. GORDON, J. E. - *The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions*, Wiley, New York, 1975, p. 36.
6. MOLINA, M. - Tendências e perspectivas no estudo de equilíbrios em solução, *Conferência Plenária no IV Encontro Nacional de Química Analítica*, São Paulo, SP, 1987.
7. Programa estatístico STATGRAPHICS, versão 2.7, SERIAL STG 27 5-IC.
8. HARNED, H.S. & OWEN, B.B. - *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3ª ed., Reinhold, New York, 1958, p. 531 e 591.

Recebido em 27.04.90
Aceito em 07.06.90