

ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DA DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE DO ÍON ACETATO E DO ÁCIDO ACÉTICO COM A FORÇA IÔNICA, EM MEIO AQUOSO

Mercedes de Moraes, Manuel Molina, Cristo B. Melios, João O. Tognolli

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - C. P. 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Leonardo Pezza

Departamento de Química - IBILCE - UNESP - 15054-000 - São José do Rio Preto - SP

Recebido em 14/5/93

The individual molar activity coefficients associated with the acetate ion (γ_{Ac}) and acetic acid (γ_{HAc}) have been determined, in aqueous solution, at 25°C and ionic strength (I) comprised between ca 0.3 and 2M (NaClO₄). The investigation was carried out potentiometrically by using a second class electrode which responds to acetate ions. It was found that these activity coefficients can be assessed through the following equations: $\log \gamma_{Ac} = (0.0370 \pm 0.0001) I$; $\log \gamma_{HAc} = (0.136 \pm 0.005) I^{1/2}$.

Keywords: salt effect; activity coefficients; acetate second class electrode.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho está inserido numa linha de pesquisa envolvendo estudos de equilíbrios em solução que visa encontrar relações matemáticas entre as constantes de formação de sistemas constituídos por ligantes e íons metálicos de interesse prático (biológico, geológico, ambiental, etc.) e a força iônica do meio, em solução aquosa¹. Dentro dessa linha, torna-se necessário determinar a dependência dos coeficientes molares de atividade de todas as espécies envolvidas nos equilíbrios, com a força iônica do meio, com a finalidade de adquirir dados que permitam a interconversão de valores de constantes de formação de um determinado sistema de uma força iônica para qualquer outra, dentro do intervalo experimental estudado.

Alguns pesquisadores têm empregado eletrodos íon-seletivos para avaliar coeficientes de atividade de certos íons²⁻⁴. Sais de ácidos monocarboxílicos constituem alguns dos ligantes de interesse na referida linha de pesquisa. No presente trabalho estabelecem-se relações matemáticas para a dependência dos coeficientes de atividade do íon acetato (γ_{Ac}) e do ácido acético (γ_{HAc}) com a força iônica do meio (empregando-se perclorato de sódio como eletrólito inerte), através de um estudo potenciométrico realizado com um eletrodo de segunda classe, sensível ao íon acetato, construído e calibrado em nosso laboratório. O referido eletrodo foi estudado anteriormente por alguns autores⁵⁻⁹; entretanto, até agora nunca foi utilizado para avaliação dos valores dos coeficientes de atividade do íon acetato e do ácido acético.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Materiais e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica. As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada e, quando necessário, padronizadas. Todas as operações foram realizadas em sala climatizada a (25±1)°C, onde encontram-se instalados os equipamentos de medida.

Acetato mercurioso

Foi preparado a partir de uma solução de nitrato mercurioso em meio de ácido nítrico diluído (aproximadamente 0,3M) e

de excesso de uma solução tampão de ácido acético-acetato de sódio na proporção ao redor de 1:1. O sal obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado e seco em dessecador a vácuo (contendo sílica gel como secante), até peso constante.

Mercúrio

Foi tratado sucessivamente com ácido nítrico 5%, água deionizada, hidróxido de sódio 3%, água deionizada, ácido nítrico 3%, água deionizada, seco com papel de filtro e destilado.

Solução de perclorato de sódio

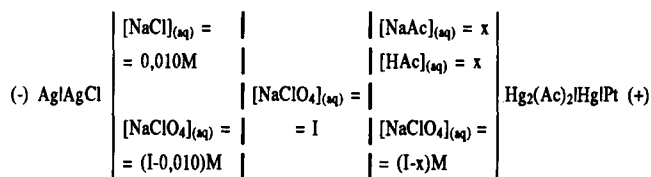
Foi preparada solução concentrada ao redor de 6M e padronizada, em triplicata, por gravimetria, secando-se 1,000ml da solução a 110-115°C, até peso constante.

Solução tampão de ácido acético-acetato de sódio

Foi preparada misturando-se igual quantidade de moles dos dois reagentes (0,2 mol/L de cada reagente na mistura) e a força iônica foi ajustada com solução de perclorato de sódio padronizada. A porção ácida do tampão foi padronizada com solução de hidróxido de sódio previamente padronizada, e a de acetato de sódio com solução de ácido clorídrico, também previamente padronizada.

b) Dispositivo experimental

As medidas potenciométricas foram realizadas mediante o uso do titulador automático "Titroprocessor Metrohm", mod. 670 (com precisão de ±0,1mV), acoplado a buretas de pistão automáticas "Metrohm", mod. 665 (com precisão de ±0,001ml), utilizando-se a seguinte célula potenciométrica termostatizada (25,0±0,1)°C:



onde: x varia no intervalo de $6,330 \times 10^{-2}$ a $1,194 \times 10^{-1}\text{M}$.

Foram realizadas diversas experiências cobrindo o intervalo experimental de força iônica de 0,30 a 2,00M.

O eletrodo de referência utilizado é do tipo Ag | AgCl de procedência Metrohm, nº 6.0726.100 (associado a uma ponte salina vertical).

A pasta Hg | Hg₂(Ac)₂ foi preparada misturando-se intimamente pequena quantidade de mercúrio metálico com suficiente excesso de acetato mercurioso. Utilizaram-se sempre utensílios de vidro.

A solução de medida foi previamente saturada com acetato mercurioso.

c) Procedimento de cálculo

A força eletromotriz (E) da célula acima descrita pode ser expressa como sendo:

$$E = (E_{Ac}^{o'})_o - S \log a_{Ac} + E_j \quad (1)$$

onde:

a_{Ac} = atividade do íon acetato (mol/L)

S = pendente da equação de Nernst (mV/dec); valor teórico = $2,303RT/F = 59,16$ mV/dec, a 25°C

$(E_{Ac}^{o'})_o = E_{Hg | Hg_2(Ac)_2} - E_{ref}$

E_j = potencial de junção líquida = $X_{Ac} [Ac]$, mV

X_{Ac} = constante de proporcionalidade (mV.mol⁻¹.L)

[Ac] = concentração molar em Ac⁻ (mol/L)

A equação (1) pode ser desmembrada:

$$E = (E_{Ac}^{o'})_o - S \log y_{Ac} - S \log [Ac] + X_{Ac}[Ac] \quad (2)$$

Considerando-se:

$$E_{Ac}^{o'} = (E_{Ac}^{o'})_o - S \log y_{Ac} \quad (3)$$

tem-se:

$$E = E_{Ac}^{o'} - S \log [Ac] + X_{Ac}[Ac] \quad (4)$$

Assim, admitindo-se que $\log y_{Ac}$ é constante quando a força iônica se mantém constante, os parâmetros $E_{Ac}^{o'}$, S e X_{Ac} podem ser determinados por regressão linear¹⁰ a partir de dados experimentais (E, $\log [Ac]$).

A expressão genérica utilizada neste trabalho para relacionar $\log y_i$ com a força iônica, válida para mistura de eletrólitos e não eletrólitos, é^{1,11,12}:

$$\phi_i = \log y_i = A_i I^{1/2} + B_i I + C_i I^{3/2} + \dots \quad (5)$$

onde A_i , B_i , C_i ... são parâmetros empíricos.

Combinando-se as equações (3) e (5), tem-se:

$$E_{Ac}^{o'} = (E_{Ac}^{o'})_o - S(A_i I^{1/2} + B_i I + C_i I^{3/2} + \dots) \quad (6)$$

Dispondo-se de suficientes pares de valores ($E_{Ac}^{o'}$, I), e já conhecido o valor de S, podem ser determinados os parâmetros envolvidos na equação (6): ($E_{Ac}^{o'})_o$ e A_i , B_i , etc., o que significa a obtenção da relação entre $\log y_i$ e I.

Para o equilíbrio de protonação $H^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc$, a correspondente constante termodinâmica pode ser definida como sendo

$$T_{KH} = K_H \frac{Y_{HAc}}{Y_H \cdot Y_{Ac}} \quad (7)$$

onde K_H é a constante estequiométrica de protonação correspondente a um determinado valor de I (condicional).

Considerando-se^{1,3}:

$$\phi_H = A_H I^{1/2} + B_H I + C_H I^{3/2} + \dots \quad (8)$$

e

$$\phi_{HAc} = A_{HAc} I^{1/2} + B_{HAc} I + C_{HAc} I^{3/2} \dots \quad (9)$$

e combinando as equações (5) a (9), obteremos:

$$Y = \log K_H - \phi_H - \phi_{Ac} = \log T_{KH} - \phi_{HAc} \dots \quad (10)$$

Os valores de Y (para cada I) podem ser obtidos partindo de determinações independentes de $\log K_H$, de ϕ_H (relação previamente estudada²) e de ϕ_{Ac} . Assim, a partir de suficientes pares (Y, I), poderemos obter $\log T_{KH}$ e os parâmetros da dependência entre $\log Y_{HAc}$ e I, (ϕ_{HAc}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não foi possível a determinação de valores de E_j com a equação (4), a partir de dados experimentais; os erros experimentais que afetam o termo $S \log [Ac]$ são suficientemente altos para mascarar a influência do termo $X_{Ac}[Ac]$, que é pequeno mesmo

Tabela 1. Dados obtidos para o íon acetato e o ácido acético, a diversos valores de I.

I (M)	(a) y_{Ac} ($\pm 0,01$)	(b) X_{Ac} (mV/mol)	(c) y_{HAc} ($\pm 0,01$)	(d) S (mV/dec)
0,300	1,03	-20,0	1,19	58,7
0,500	1,04	-11,8	1,25	63,3
1,00	1,09	-5,8	1,37	63,0
1,60	1,15	-3,6	1,49	61,7
1,80	1,17	-3,2	1,52	62,3
2,00	1,19	-2,9	1,56	61,8

a valores calculados com a equação (12).

b valores calculados com a equação de Henderson (que para o íon Ac⁻ torna-se: $E_j = 59,2 \log [1 - 0,225[Ac]/I]$), no intervalo de [Ac]: (6-12) . 10⁻²M.

c valores calculados com a equação (14).

d valores calculados com a equação (4), considerando-se E_j desprezível.

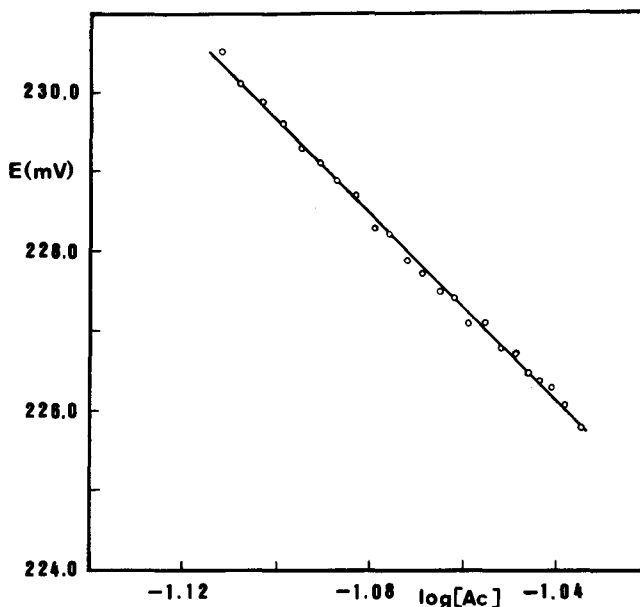


Figura 1. Curva de calibração do eletrodo Hg | Hg₂(Ac)₂ (I = 0,30M). Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E = 165,1 - 58,7 \log [Ac]$.

para os menores valores de I, como pode ser comprovado analisando a Figura 1 e os dados contidos na Tabela 1.

Na determinação dos parâmetros da equação (6) foram utilizados 36 pares ($E_{Ac}^{\circ'}$, I). Foi encontrada a relação:

$$E_{Ac}^{\circ'} = 166,4 - 2,287I \quad (11)$$

Com a (11), e utilizando-se os valores experimentais de S contidos na Tabela 1, conclui-se que

$$\phi_{Ac} = (0,0370 \pm 0,0001)I \quad (12)$$

A qualidade do ajuste da equação (11) aos dados ($E_{Ac}^{\circ'}$, I) pode ser verificada na Figura 2. O valor do coeficiente de correlação obtido no ajuste da reta aos dados é de 0,95, que deve estar afetado pela incerteza dos valores de S (no limite de resposta nernstiana). Como se pode verificar, a função ϕ_{Ac} não é uma curva de mínimo, como no caso de ϕ_H , ϕ_{Cu} , ϕ_{Cd} e ϕ_{Pb} (trabalho já citado²). Os dados da segunda coluna da Tabela 1 mostram que o efeito salino do eletrólito inerte sobre o coeficiente de atividade do íon acetato é apreciável parecendo sugerir que o efeito do íon ClO_4^- (um forte desordenador da estrutura da água) é predominante, apesar do forte caráter ordenador do íon acetato^{13,14}.

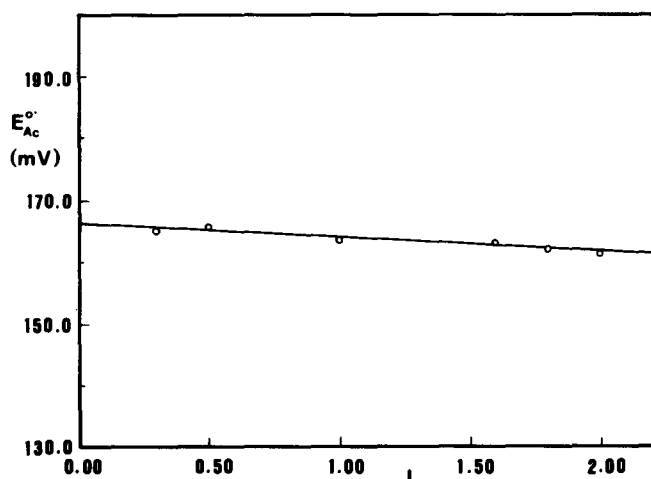


Figura 2. Representação de $E_{Ac}^{\circ'}$ vs I. Círculos = dados experimentais (apenas a sexta parte dos pontos foram representados); curva contínua: obtida com equação (11).

Introduzindo na equação (10) dados de $\log K_H$ do ácido acético, para as forças iônicas estudadas; dados de ϕ_H obtidos com a equação (13), anteriormente obtida²

$$\phi_H = -0,542I^{1/2} + 0,451I \quad (13)$$

e os de ϕ_{Ac} , calculados com a equação (12) obtivemos, para a relação entre o coeficiente de atividade do ácido acético e a força iônica, a equação:

$$\phi_{HAc} = (0,136 \pm 0,005)I^{1/2} \quad (14)$$

com um coeficiente de correlação de 0,997. Os dados de y_{HAc} , na Tabela 1, sugerem uma tendência à desestabilização ("salting out")¹¹ do ácido acético, na presença de perclorato de sódio.

Considerando-se E_j desprezível foi também possível calcular o potencial normal do eletrodo indicador como sendo 507mV. Tendo em conta o controle adequado das condições experimentais definidas no presente trabalho, pode se admitir que esse valor é mais confiável que os que constam da literatura, sempre determinados em condições não definidas de força iônica^{5,6,9}.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o auxílio financeiro concedido pela FAPESP (Proc. nº 87/0368-1) e CAPES-PICD.

REFERÊNCIAS

- Molina, M. e Melios, C. B.; *Quím. Nova*, (1988), 11, 291.
- Pezza, L.; Molina, M.; Moraes, M. de; Melios, C. B. e Tognolli, J. O.; "Ionic Medium Effect on Proton, Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Acetate Activity Coefficients in Aqueous Solution", *J. Sol. Chem.* (submetido); Anais do Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica, Ribeirão Preto, SP, 1990, p. 428, e trabalhos em andamento.
- Uemasu, I. and Umezawa, Y.; *Anal. Chem.*, (1983), 55, 386.
- Capone, S.; De Robertis, A.; De Stefano, C.; Sammartano, S. and Scarcella, R.; *Talanta*, (1987), 34, 593.
- Larson, W. D. and McDougal, F. H.; *J. Phys. Chem.*, (1937), 41, 493.
- Larson, W. D. and Tomsicek, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1939), 61, 65.
- Larson, W. D.; *J. Phys. Chem.*, (1963), 67, 937.
- Covington, A. K.; Talukdar, P. K. and Thirsk, H. R.; *Trans. Faraday Soc.*, (1964), 60, 412.
- Chauchard, J. et Gauthier, J.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966), 2635.
- Programa estatístico "STATGRAPHICS", versão 2.7. série ST 627, 5-1C.
- Gordon, J. E.; "The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions", Wiley, New York, 1975.
- Molina, M.; "Tendências e Perspectivas no Estudo de Equilíbrios em Solução", Conferência Plenária no IV Encontro Nacional de Química Analítica, S. Paulo-SP, setembro de 1987.
- Steigman, J. and Dobrow, J.; *J. Phys. Chem.*, (1968), 72, 3424.
- Frank, H. S.; *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, (1965), 228, 364.

Publicação financiada pela FAPESP