



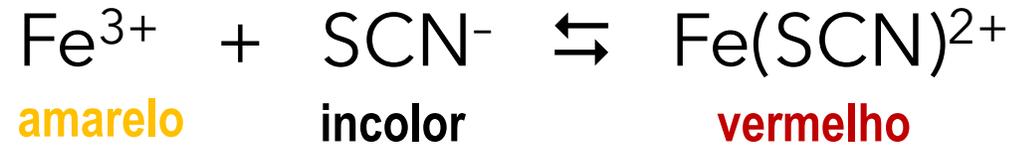
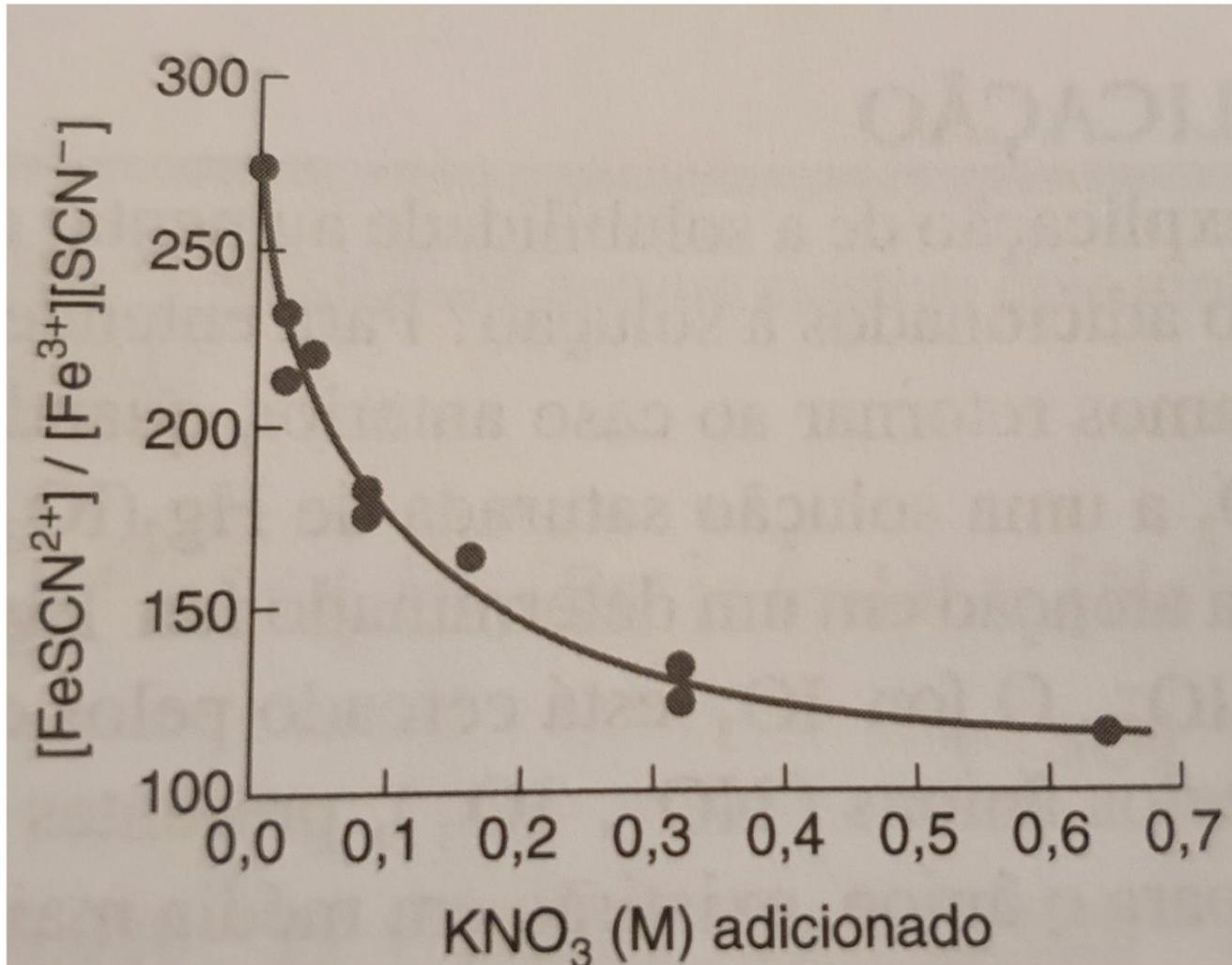
Eletrólitos vs Equilíbrio Químico

Química Analítica Avançada

Márcia A M S da Veiga

Depto de Química – FFCLRP – USP

Agosto de 2020

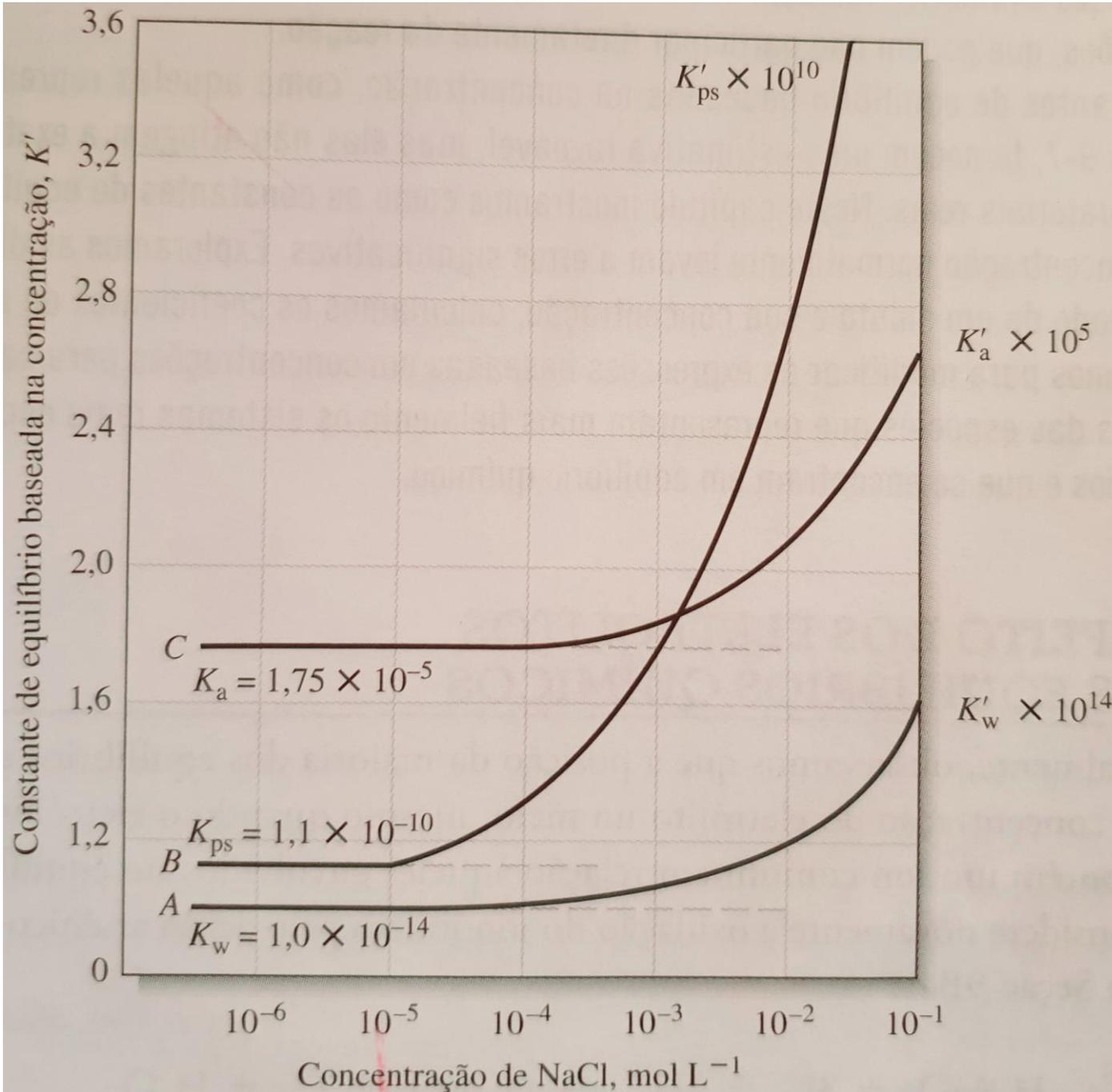


$$K = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^{-}]}$$

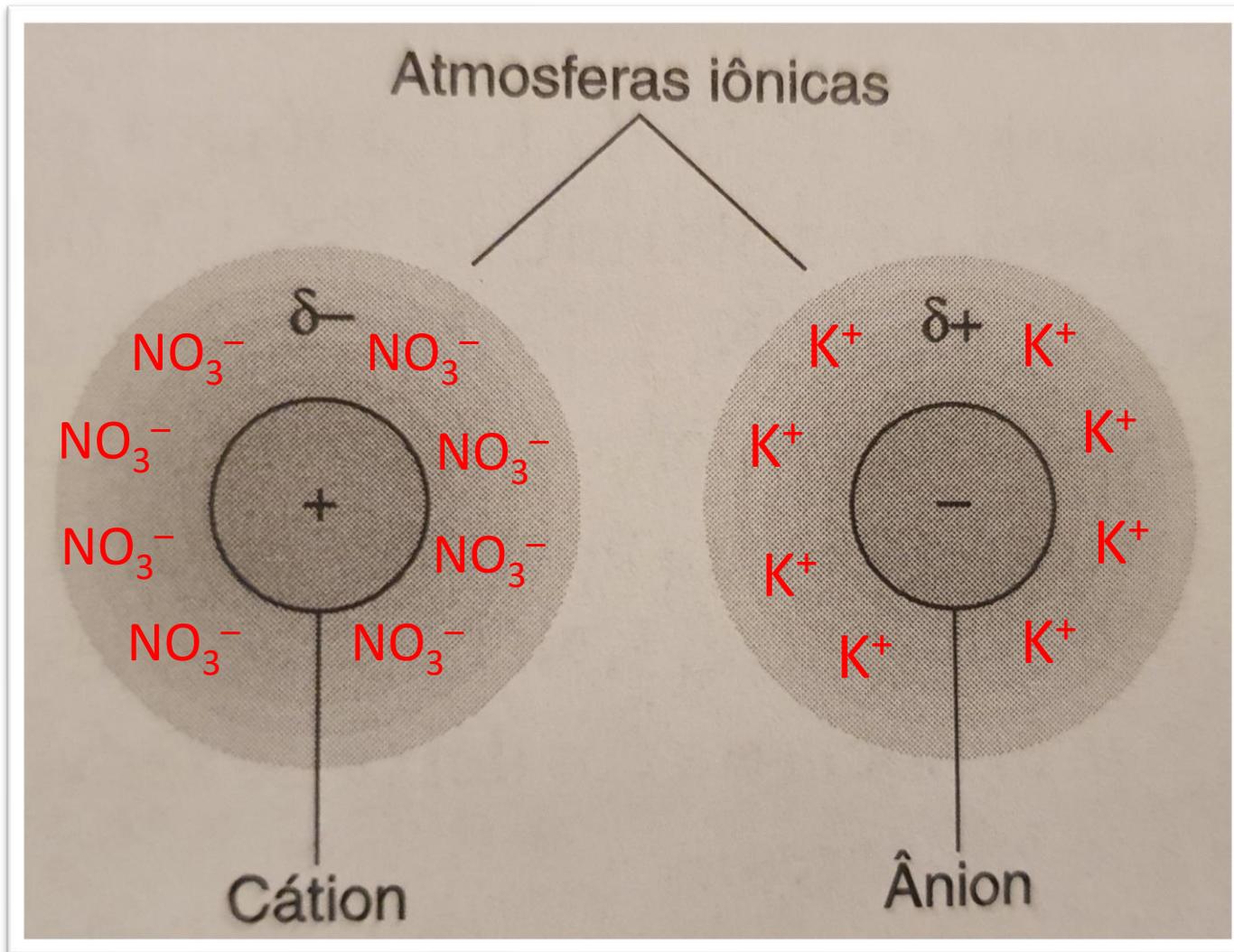
Constantes de equilíbrios baseadas nas concentrações

X

Constantes termodinâmicas



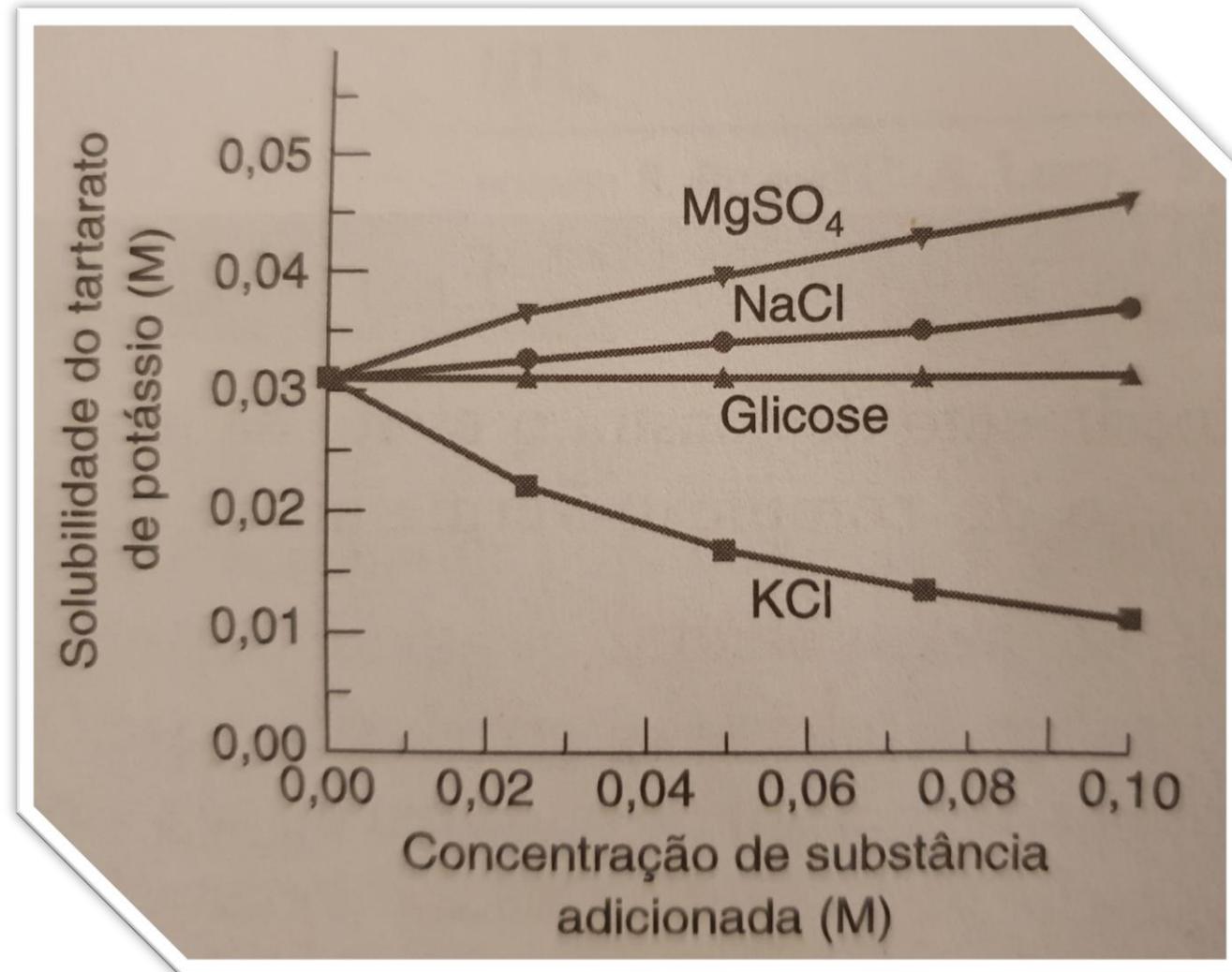
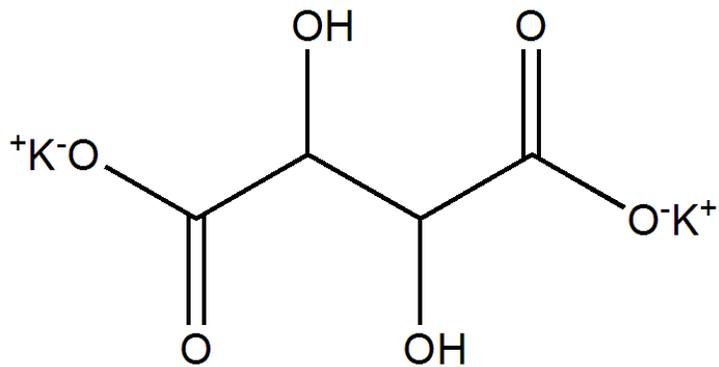
[Katsushika Hokusai](#),



Quanto maior a força iônica de uma solução, maior será a carga na atmosfera iônica.

Consequência: a atração entre o ânion e o cátion diminui.

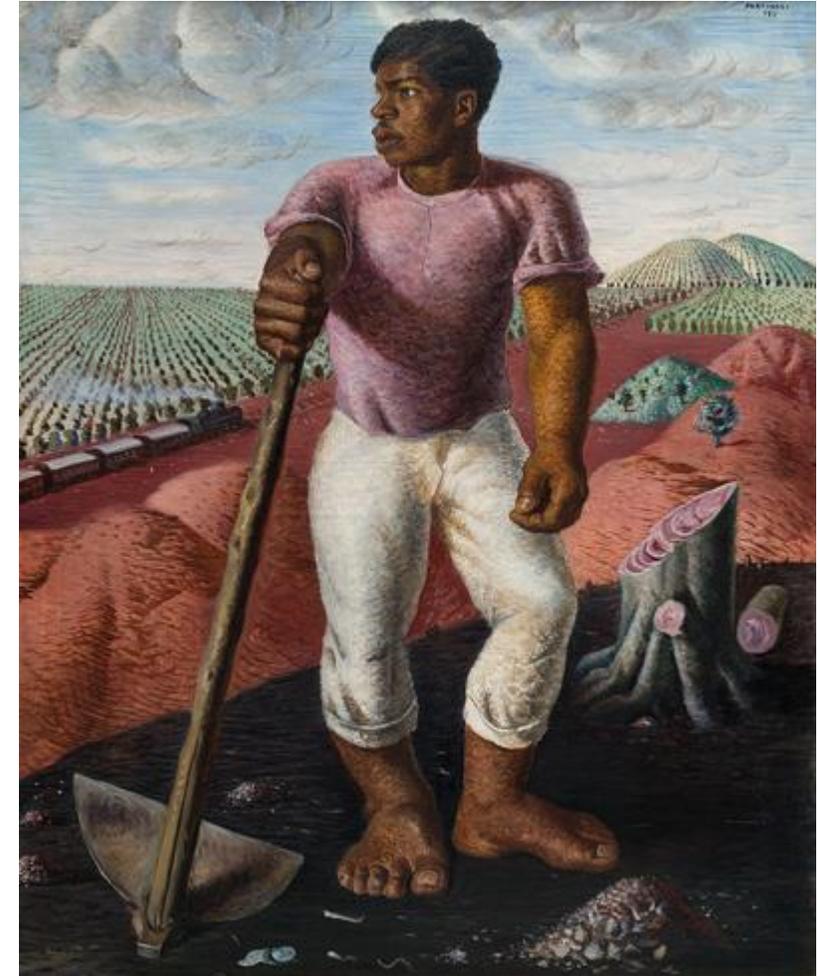
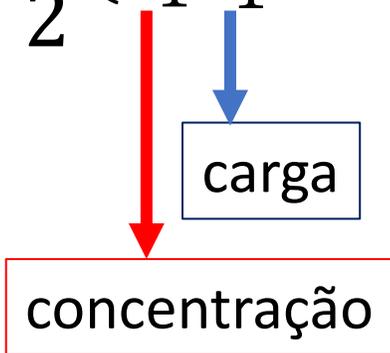
Efeito das cargas iônicas



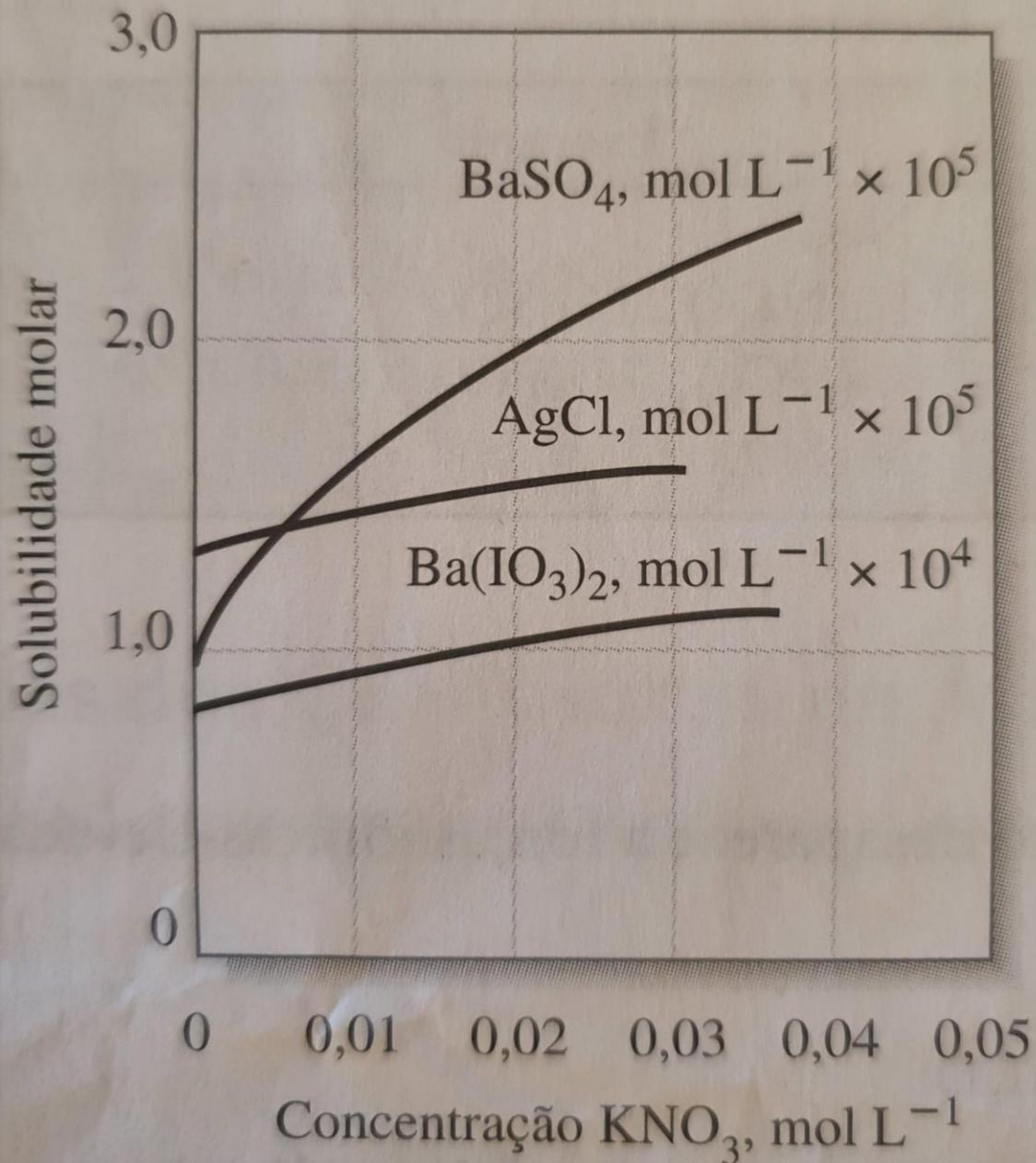
Força iônica (μ)

- É a medida da concentração total de íons em solução. Quanto mais carregado for um íon, maior será sua participação no cálculo da força iônica.

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$



Di Cavalcanti



A grandeza do efeito de eletrólitos é altamente dependente das cargas dos participantes de um equilíbrio



Bartolomé Esteban Murillo

Efeito da carga na força iônica

Tipo de eletrólito	Exemplo	Força iônica
1:1	NaCl	C
1:2	Ba(NO ₃) ₂ , Na ₂ SO ₄	3c
1:3	Al(NO ₃) ₃ , Na ₃ PO ₄	6c
2:2	MgSO ₄	4c

Obs.: sais com íons de carga ≥ 2 não se dissociam totalmente em íons em água

Coeficientes de atividade

$$a_x = [X]\gamma_x$$

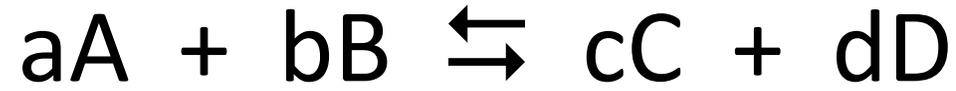
a_x é a atividade da espécie X

[X] a concentração molar

γ_x é uma grandeza adimensional chamada **coeficiente de atividade**



Jules Breton



$$K = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c \times [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a \times [B]^b \gamma_B^b}$$



Em soluções muito diluídas, nas quais a força iônica é mínima, essa efetividade torna-se constante e o coeficiente de atividade é igual à unidade.

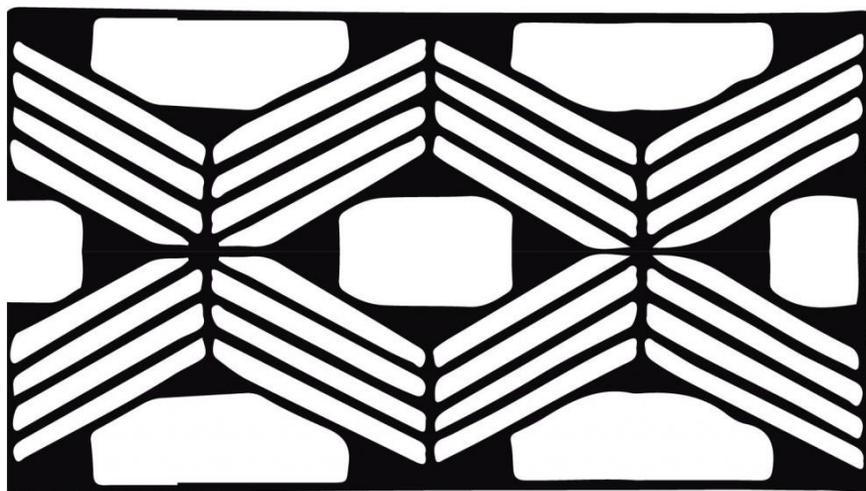
$$\mu \rightarrow 0, \gamma \rightarrow 1, a_x \rightarrow [X]$$

O coeficiente de atividade de uma molécula não carregada é aproximadamente igual à unidade, não importando o nível da força iônica.

Em soluções que não são muito concentradas, o coeficiente de atividade para uma dada espécie é independente da natureza do eletrólito e depende apenas da força iônica. $\mu \leq 0,1 \text{ mol/L}$

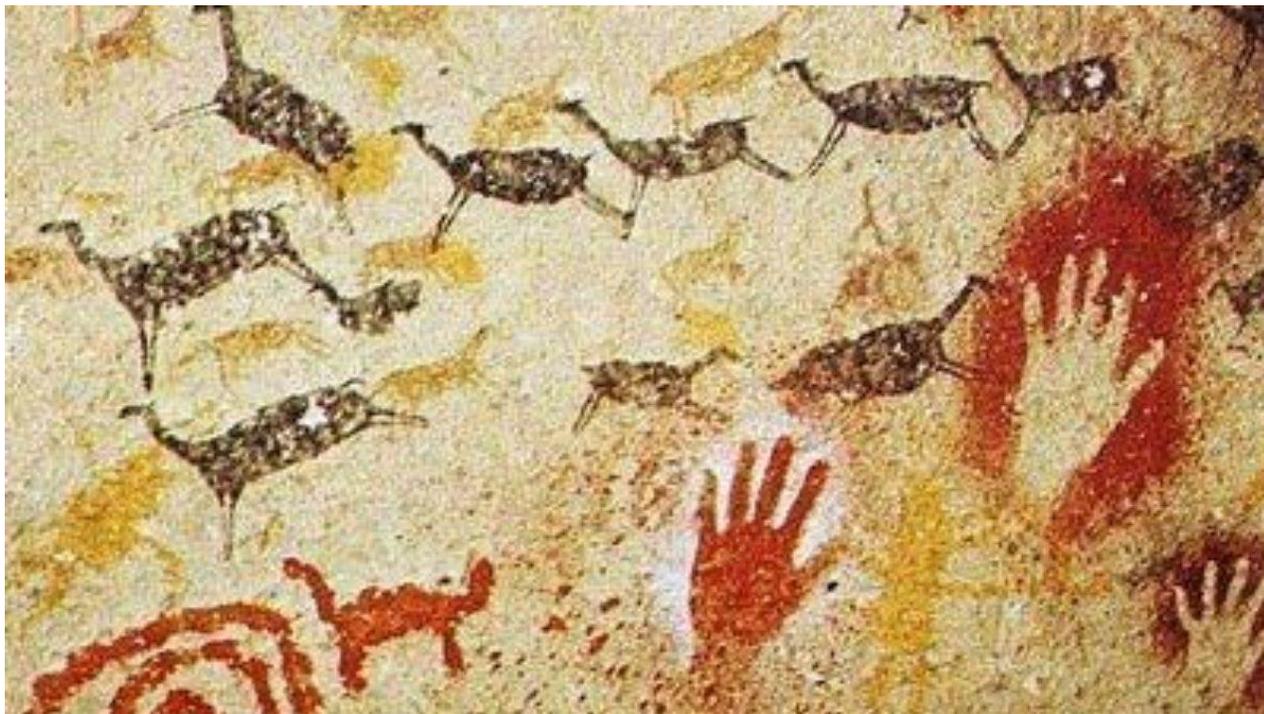
A uma certa força iônica os coeficientes de atividade de íons de mesma carga são aproximadamente iguais. Pequenas variações dentre os íons de mesma carga podem ser correlacionadas com os diâmetros efetivos dos íons hidratados.

$$\mu = 0,1 \text{ mol/L} \quad \gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{NH}_4^+} = \gamma_{\text{Tl}^+}$$

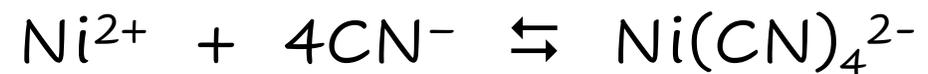
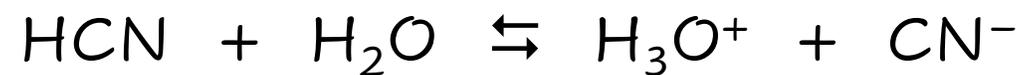


Etnia Xingu

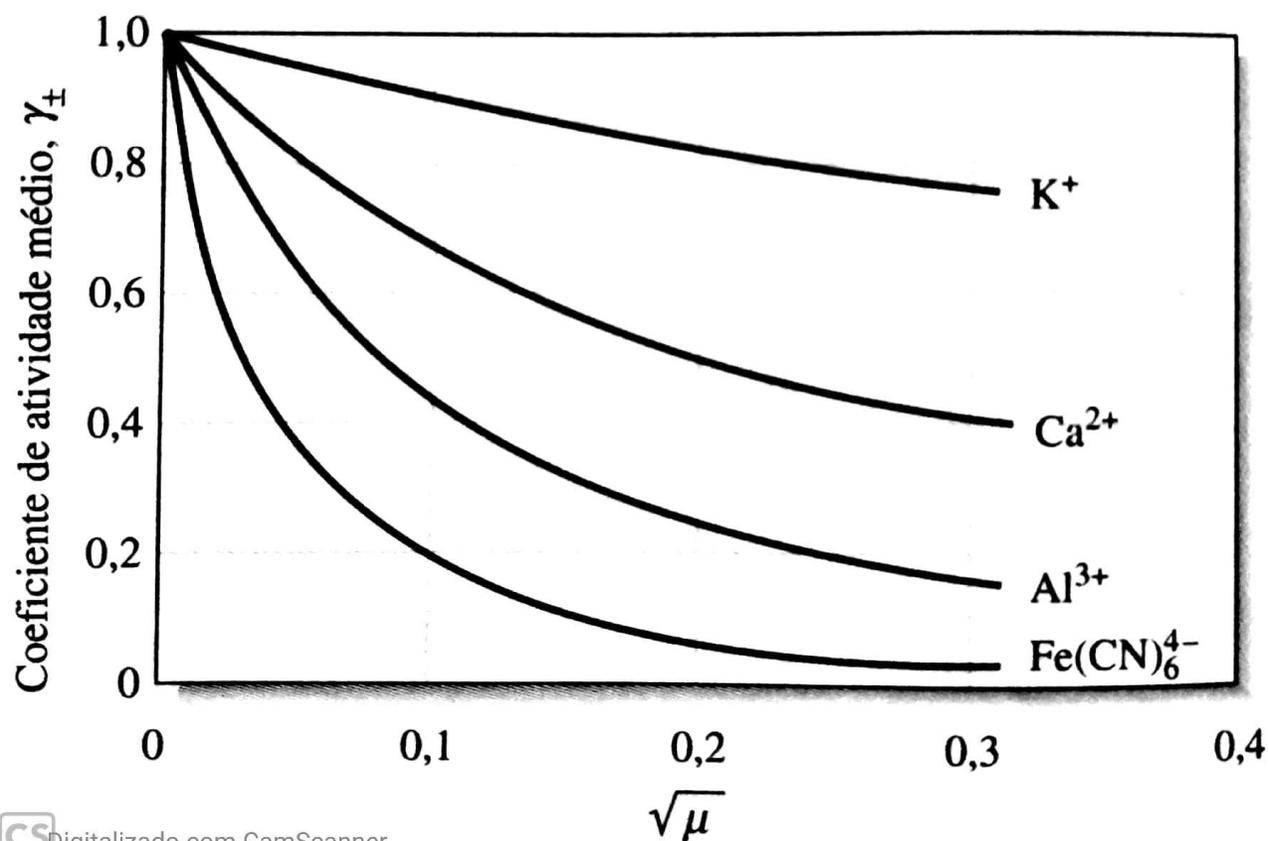
O γ de um determinado íon descreve seu comportamento efetivo em todos os equilíbrios que ele participa.



Arte rupestre, PI



✓ Para uma determinada força iônica, o coeficiente de atividade de um íon diminui mais drasticamente à medida que a carga da espécie aumenta.



Andy Warhol.

A equação de Debye-Hückel

$$-\log \gamma_x = \frac{0,51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \alpha_x \sqrt{\mu}}$$

- γ_x = coeficiente de atividade da espécie X
- Z_x = carga da espécie X
- μ = força iônica da solução
- α_x = diâmetro efetivo do íon hidratado X



Peter Debye



Erich Hückel

A eq. De Debye-Hückel fornece resultados razoáveis quando $\mu \leq 0,1 \text{ M}$

Coeficientes de Atividade para Íons a 25°C

Íon	Coeficiente de Atividade a Forças Iônicas Indicadas					
	$\alpha_X, \text{ nm}$	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	0,9	0,967	0,934	0,913	0,85	0,83
$\text{Li}^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	0,6	0,966	0,930	0,907	0,83	0,80
$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HSO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{OAc}^-$	0,4–0,45	0,965	0,927	0,902	0,82	0,77
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{SCN}^-, \text{HS}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_3^-, \text{MnO}_4^-$	0,35	0,965	0,926	0,900	0,81	0,76
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{HCOO}^-$	0,3	0,965	0,925	0,899	0,81	0,75
$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+$	0,25	0,965	0,925	0,897	0,80	0,75
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	0,8	0,872	0,756	0,690	0,52	0,44
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ftalato}^{2-}$	0,6	0,870	0,748	0,676	0,48	0,40
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$	0,5	0,869	0,743	0,668	0,46	0,38
$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,45	0,868	0,741	0,665	0,45	0,36
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{Cr}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	0,40	0,867	0,738	0,661	0,44	0,35
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$	0,9	0,737	0,540	0,443	0,24	0,18
$\text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,4	0,726	0,505	0,394	0,16	0,095
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	1,1	0,587	0,348	0,252	0,10	0,063
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,5	0,569	0,305	0,200	0,047	0,020

Fonte: Reimpresso (adaptado) com permissão de J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 59, p. 1675, 1937, DOI: 10.1021/ja01288a032. Copyright 1937 da American Chemical Society.

Coeficiente de atividade médio

Não existe um meio experimental para determinar a atividade e o coeficiente de atividade de uma espécie iônica individual. O fato se deve a impossibilidade de isolar uma dada espécie iônica; a solução de um eletrólito envolve mais de uma espécie iônica. Entretanto, a atividade de um eletrólito como um todo pode ser determinada.

Para um dado eletrólito univalente:

$$a = a_+ \times a_- = a_{\pm}^2$$

Se considerarmos um eletrólito M_xA_y



$$a = a_+^x \times a_-^y = a_{\pm}^{x+y}$$

Substituindo pela expressão da atividade

$$a_x = [X]\gamma_x$$

$$a_c = C\gamma$$

$$a = (xC\gamma_+)^x \times (yC\gamma_-)^y$$

$$a = x^x y^y (C\gamma_{\pm})^{x+y}$$

$$\gamma_{\pm}^{x+y} = \gamma_+^x \times \gamma_-^y$$

$$\text{Se } x = y = 1$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \times \gamma_-$$