

**DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DO PRODUTO  
DE SOLUBILIDADE DO ACETATO MERCUROSO,  
COM A VARIAÇÃO DA FORÇA IÔNICA,  
EM MEIO AQUOSO**

Mercedes de MORAES\*  
Leonardo PEZZA\*\*  
Cristo Bladimiro MELIOS\*  
Manuel MOLINA\*\*\*  
Helena Redigolo PEZZA\*  
Adriana Martins PERES\*  
Ana Cristina VILLAFRANCA\*  
João CARLONI FILHO\*

■ **RESUMO:** No presente trabalho foi investigado o comportamento da constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) do acetato mercurioso, com a variação da força iônica ( $I$ ) do meio, ajustada entre 0,300–3,000 mol/L com  $\text{NaClO}_4$ , em solução aquosa, a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ . A determinação dos valores de  $pK_{ps}$  do acetato mercurioso foi conduzida potenciometricamente, em duplicata, usando os eletrodos de segunda espécie  $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2|\text{Grafite}$ , sensíveis ao íon acetato (ambos construídos em nosso laboratório e aplicados para determinação da dependência dos coeficientes de atividade do íon acetato com a força iônica, em meio aquoso, contra um eletrodo de referência  $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^-$  0,010 mol/L (1 ajustada), separados por uma ponte salina contendo  $\text{NaClO}_4$  na mesma  $I$ . Através dos valores médios do potencial normal e dos potenciais formais do eletrodo indicador foi possível estimar os valores de  $pK_{ps}$  para cada valor de força iônica preestabelecida, conforme resultados descritos a seguir [ $pK_{ps}(I)$ ]:  $9,49 \pm 0,08$  (0,000);  $9,51 \pm 0,08$  (0,300);  $9,53 \pm 0,08$  (0,500);  $9,54 \pm 0,08$  (0,700);  $9,55 \pm 0,09$  (0,900);  $9,57 \pm 0,09$  (1,200);  $9,59 \pm 0,10$  (1,500);  $9,61 \pm 0,10$  (1,800);  $9,63 \pm 0,10$  (2,100);  $9,65 \pm 0,11$  (2,400);  $9,67 \pm 0,11$  (2,700) e  $9,69 \pm 0,12$  (3,000). Os resultados indicam que, com o aumento da força iônica, os valores de  $pK_{ps}$  aumentam, ou seja, os valores de  $K_{ps}$  diminuem, de modo que o acetato mercurioso se torna cada vez mais insolúvel devido a influência do efeito salino do perclorato de sódio existente na solução, para ajuste da força iônica.

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Constante do produto de solubilidade; acetato mercurioso; potenciométrica; força iônica; eletrodo de segunda espécie.

\* Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP – 14800-900 – Araraquara – SP – Brasil.

\*\* Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química – UNESP – 14800-900 – Araraquara – SP – Brasil.

\*\*\* Departamento de Química – Centro Tecnológico – Universidade Federal do Maranhão – 65080-040 – São Luís – MA – Brasil.



A constante de equilíbrio para uma reação que possa ser potencialmente empregada numa titulação de precipitação pode ser, aproximadamente, deduzida do valor da constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ). O  $K_{ps}$  relaciona-se especificamente ao equilíbrio que é estabelecido entre um sólido iônico escassamente solúvel e seus íons numa solução saturada do sólido.

Os produtos de solubilidade são, geralmente, determinados através de medidas de solubilidade do sólido iônico, no meio de interesse. Tal procedimento não é muito conveniente, uma vez que envolve etapas de filtração e centrifugação.<sup>12</sup>

Um outro método comumente usado na determinação dos valores de  $K_{ps}$  envolve o emprego de titulações potenciométricas de precipitação, o qual, embora mais preciso que o anteriormente descrito, também apresenta limitações.<sup>6, 9</sup>

Na literatura existem grandes divergências nos valores obtidos de  $K_{ps}$ , para um determinado composto (numa dada temperatura), as quais podem ser atribuídas aos diferentes métodos, bem como às diferentes condições de força iônica e composição do meio empregadas.<sup>7, 8</sup>

No presente trabalho, foi investigado o comportamento da constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso ( $Hg_2Ac_2$ ), com a variação da força iônica ( $I$ ) do meio, ajustada entre 0,300–3,000 mol/L com  $NaClO_4$ , em solução aquosa, a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$ . A determinação dos valores de  $pK_{ps}$  do acetato mercurioso foi conduzida potenciometricamente, em duplicata, utilizando eletrodos de segunda espécie do tipo  $Pt | Hg | Hg_2Ac_2$  e  $Pt | Hg | Hg_2Ac_2 | Grafite$ , os quais são sensíveis ao íon acetato ( $Ac$ ). Tais eletrodos foram anteriormente construídos em nosso laboratório e aplicados para a determinação da dependência dos coeficientes de atividade do íon acetato com a força iônica, em meio de  $NaClO_4$  aquoso.<sup>10, 11</sup>

As características intrínsecas desses eletrodos de segunda espécie tomam-nos bastante apropriados para a determinação das constantes do produto de solubilidade do acetato mercurioso.<sup>5</sup>

## Material e métodos

### Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica. As soluções foram preparadas com água destilada, deionizada e previamente fervida e, quando necessário, padronizadas. Todas as operações foram realizadas em sala climatizada a  $(25 \pm 1)^\circ C$ , onde se encontram instalados os equipamentos de medida. Tanto o mercúrio quanto as soluções de acetato mercurioso, ácido acético-acetato de sódio, perclorato de sódio, hidróxido de sódio e ácido clorídrico empregadas foram preparados segundo procedimento anteriormente descrito.<sup>10</sup>

(1) Eletrodo de  $Pt | Hg | Hg_2Ac_2$ ; preparado e condicionado segundo procedimento já descrito.<sup>10</sup>

Eletrodo de  $Pt | Hg | Hg_2Ac_2 | Grafite$ : a preparação do sensor, a sua imobilização em pastilha prensada de grafite, bem como o condicionamento do eletrodo, já foram devidamente descritos.<sup>1</sup>

### Dispositivo experimental

As medidas potenciométricas foram realizadas mediante o uso do titulador automático "Titroprocessor Metrohm", mod. 670 (com precisão de  $\pm 0,1$  mV), acoplado a buretas de pistão automáticas "Metrohm", mod. 665 (com precisão de  $\pm 0,001$  ml), utilizando-se as seguintes células potenciométricas termostatazadas através de um banho circulador MK 70 a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$ :



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



onde:  $x$  varia no intervalo de  $5,832 \times 10^{-3}$  a  $1,341 \times 10^{-1}$  mol/L.

Foram realizados diversos experimentos no intervalo de força iônica de 0,300 a 3,000 mol/L. A solução de medida foi previamente saturada com acetato mercurioso.

Foi utilizado o eletrodo de referência  $Ag | AgCl$  comercial de procedência "Metrohm", nº 6.0726.100, de dupla junção líquida (associado a uma ponte salina vertical). Durante a realização dos experimentos não foi observado fluxo de íons cloreto desse eletrodo para as soluções da ponte salina e de medida.

Procedimento de cálculo: a força eletromotriz ( $E_{\text{cel}}$ ) das células acima descritas pode ser dada por:



$$E_{\text{cel.}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_j \quad (1)$$

onde:

$E_{\text{ind.}}$  = potencial do eletrodo indicador;

$E_{\text{ref.}}$  = potencial do eletrodo de referência = 340,5 mV, nas condições experimentais;

$E_j$  = potencial de junção líquida (considerado  $\cong$  zero);

ou, por:

$$E_{\text{cel.}} = (E_L^{\circ})_o - S \log a_L, \quad (1a)$$

onde:

$a_L = \gamma_L \cdot [L]$ ;  $\gamma_L$  = coeficiente molar de atividade do íon L = Acetato (Ac);

$[L]$  = concentração do íon L (mol/L);

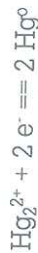
$S$  = inclinação da curva de calibração (coeficiente de Nernst);

$(E^{\circ})_o = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Lm}|\text{Hg}} - E_{\text{ref.}} + E_j$ , sendo:

$E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Lm}|\text{Hg}}$  = potencial normal do eletrodo indicador;

$E_j$  = potencial de junção líquida (considerado desprezível).

Considerando-se a meia-reação:



$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}} = 790 \text{ mV},$$

o potencial do eletrodo indicador, a 25°C, pode ser dado pela equação de Nernst:

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}} + 59,16/2 \log [\text{Hg}_2^{2+}] \quad (2)$$

Entretanto, existe o seguinte equilíbrio nas superfícies dos eletrodos de segunda espécie Pt | Hg | Hg<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub> e Pt | Hg | Hg<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub> | Grafite:



onde a constante do produto de solubilidade é dada por:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ac}]^2 \quad (3)$$

Isolando-se a  $[\text{Hg}_2^{2+}]$  da equação (3), obtém-se:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = K_{\text{ps}} / [\text{Ac}]^2 \quad (4)$$

Substituindo-se a equação (4) na equação (2), tem-se:

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}} + 59,16/2 \log (K_{\text{ps}}/[\text{Ac}]^2) \quad (5)$$

A equação (5) pode ser desmembrada:

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}} + 59,16/2 \log K_{\text{ps}} - 59,16 \log [\text{Ac}] \quad (6)$$

Considerando-se o potencial formal dos eletrodos indicadores de segunda espécie, acima mencionados, como:

$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Ac}_2|\text{Hg}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}} + 59,16/2 \log K_{\text{ps}} \quad (7)$$

Substituindo-se a equação (7) na (6), tem-se a equação de sua curva de calibração:

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Ac}_2|\text{Hg}} - 59,16 \log [\text{Ac}] \quad (8)$$

O valor de  $\log K_{\text{ps}}$  (e, portanto, de  $K_{\text{ps}}$ ) obtém-se rearranjando a equação (7):

$$\log K_{\text{ps}} = 2[(E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Ac}_2|\text{Hg}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}})/59,16] \quad (9)$$

Através das curvas de calibração experimentais, é possível estimar o valor do potencial formal do eletrodo indicador empregando-se as equações (1) e (8). Os valores do  $K_{\text{ps}}$  foram obtidos a partir do  $E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Ac}_2|\text{Hg}}$  e do  $E^{\circ}$  do sistema Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> | Hg (790 mV), utilizando a equação (9).

## Resultados e discussão

As relações matemáticas anteriormente obtidas entre os potenciais formais das células potenciométricas utilizadas e a força iônica são:<sup>10, 11</sup>

$$E^{\circ}_{\text{Ac}} = 166,4 - 2,287 \text{ I} \quad (10)$$

$$E^{\circ}_{\text{Ac}} = 170,9 - 1,532 \text{ I} \quad (11)$$

A Tabela 1 apresenta os resultados dos potenciais formais derivados através do emprego das equações (10) e (11), além dos valores de  $pK_{\text{ps}}$  termodinâmicos e condicionais, para as diversas forças iônicas apresentadas.

Comparando-se os resultados obtidos com os dois eletrodos utilizados, observa-se uma pequena variação entre os valores de  $E^{\circ}_{\text{Ac}}$  e  $pK_{\text{ps}}$ , que pode ser atribuída à natureza dos sensores empregados. Tendo em conta este aspecto, pode-se considerar que os resultados ora descritos são concordantes para cada valor de força iônica estudada.

Observa-se pelos dados da Tabela 1, que a seqüência dos valores de  $pK_{\text{ps}}$  obtidos para cada eletrodo, assim como o valor médio, aumenta com a força iônica do meio, mostrando que o NaClO<sub>4</sub> provoca uma diminuição da solubilidade do acetato mercu-



ioso; em outras palavras, o  $\text{NaClO}_4$  provoca o conhecido efeito<sup>2</sup> salting out sobre o acetato mercurioso, em solução aquosa.

Tabela 1 - Valores obtidos de  $E^{\circ}_{\text{Ac}}$  e  $pK_{\text{ps}}$  para o intervalo de I estabelecido

I (mol/L)	Sensor não imobilizado, equação (10)		Sensor imobilizado, equação (11)		$pK_{\text{ps}}$ médio
	$E^{\circ}_{\text{Ac}}$	$pK_{\text{ps}}$	$E^{\circ}_{\text{Ac}}$	$pK_{\text{ps}}$	
0,000	166,4	9,57*	170,9	9,42*	9,49 ± 0,08
0,300	165,7	9,59	170,4	9,44	9,51 ± 0,08
0,500	165,3	9,61	170,1	9,45	9,53 ± 0,08
0,700	164,8	9,62	169,8	9,46	9,54 ± 0,08
0,900	164,3	9,64	169,5	9,47	9,55 ± 0,09
1,200	163,7	9,66	169,1	9,48	9,57 ± 0,09
1,500	163,0	9,69	168,6	9,50	9,59 ± 0,10
1,800	162,3	9,71	168,1	9,51	9,61 ± 0,10
2,100	161,6	9,73	167,7	9,53	9,63 ± 0,10
2,400	160,9	9,76	167,2	9,54	9,65 ± 0,11
2,700	160,2	9,78	166,8	9,56	9,67 ± 0,11
3,000	159,5	9,80	166,3	9,57	9,69 ± 0,12

\* Valor termodinâmico da constante do produto de solubilidade =  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$ .

A Tabela 2 apresenta os valores de  $pK_{\text{ps}}$  obtidos no presente trabalho e os correspondentes valores registrados na literatura.

Tabela 2 - Comparação dos resultados de  $pK_{\text{ps}}$  obtidos com os descritos na literatura

$pK_{\text{ps}}$ (25°C)	Condição	Referência
9,49 ± 0,08*	I = 0	presente trabalho
10,74*	I = 0	3
9,64*	I = 0	4
14,7	não estabelecida	7
10,5	não estabelecida	8

\* Valores termodinâmicos da constante do produto de solubilidade =  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$ .

Como pode ser observado na Tabela 2, existem diferenças entre os valores de  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$  obtidos neste trabalho e os descritos na literatura.

Essas diferenças nos valores de  $K_{\text{ps}}$  também são observadas para outros compostos, quando diferentes fontes da literatura são consultadas.<sup>7,8</sup>

A explicação para tais observações é que, muitas vezes, os valores de  $pK_{\text{ps}}$  são determinados por diferentes métodos, bem como em diferentes condições de força iônica e composição do meio. Algumas vezes, as condições empregadas nem são mencionadas.

Quando se comparam os valores de  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$  determinados neste trabalho com o valor obtido por Covington et al.<sup>4</sup> sob condições bem definidas, nota-se uma razoável concordância.

Assim, os valores de  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$  encontrados neste trabalho mostram-se bem mais confiáveis do que a maioria dos valores descritos na literatura. Isso se deve ao controle rigoroso das condições de temperatura e força iônica, que permite uma extrapolação confiável dos valores de  $E^{\circ}_{\text{Ac}}$  para I=0 e, conseqüentemente, um cálculo mais fidedigno de  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$ . Além disso, a utilização de eletrodos de segunda espécie, os quais são mais apropriados para a determinação de  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$  e apresentam menos inconvenientes que outros métodos utilizados, confere maior credibilidade aos valores de  $pK_{\text{ps}}^{\circ}$  aqui determinados.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, pelo auxílio financeiro, e ao CNPq e CAPES, pelas bolsas de estudo concedidas.

MORAES, M. de et al. Determination of solubility product of mercurous acetate at various ionic strengths in aqueous medium. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v.21, p.133-140, 1996.

■ **ABSTRACT:** The conditionals ( $K_{\text{ps}}$ ) and thermodynamics ( $K_{\text{ps}}^{\circ}$ ) solubility products of mercurous acetate have been determined, in aqueous solution, at 25°C and ionic strength (I) comprised between 0,300 and 3,000 mol/L ( $\text{NaClO}_4$ ). The investigation was carried out potentiometrically by using a second class electrodes which responds to acetate ions. The values obtained for  $[pK_{\text{ps}}(I)]$  were: 9,49±0,08 (0,000); 9,51±0,08 (0,300); 9,53±0,08 (0,500); 9,54±0,08 (0,700); 9,55±0,09 (0,900); 9,57±0,09 (1,200); 9,59±0,10 (1,500); 9,61±0,10 (1,800); 9,63±0,10 (2,100); 9,65±0,11 (2,400); 9,67±0,11 (2,700) e 9,69±0,12 (3,000).

■ **KEYWORDS:** Solubility products; mercurous acetate; potentiometry; ionic strength; acetate second class electrodes.

## Referências bibliográficas

- 1 AMARAL, J. C. S. *Construção e investigação de eletrodos de segunda espécie, sensíveis a carboxilatos*. Araraquara, 1991. 70p. Monografia (Iniciação Científica) – Instituto de Química do Campus de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.
- 2 BOCKRIS, J. O' M., EGAN, H. *Trans. Faraday Soc.*, v.44, p.151-9, 1948.
- 3 CHAUCHARD, J., GAUTHIER, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p.2635-9, 1966.
- 4 COVINGTON, A. K., TALUKDAR, P. K., THIRSK, H. R. *Trans. Faraday Soc.*, v.60, p.412-6, 1964.
- 5 KENNEDY, J. H. *Analytical Chemistry Principles*. 2.ed. New York: Saunders, 1990. p.501-19.
- 6 LINGANE, J. J. *Anal. Chem.*, v.40, p.935-9, 1968.
- 7 LINKE, W. F. *Solubilities. Inorganic and Metal - Organic Compounds*. New York: Van Nostrand, 1958. p.1-1304.
- 8 MEITES, L. *Handbook of Analytical Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1963. p.1-19.
- 9 MOORE, D. C., DAVIES, G. *Anal. Chem.*, v.17, p.2477-9, 1975.
- 10 MORAES, M. de, MOLINA, M., MELIOS, C. B., TOGNOLLI, J. O., PEZZA, L. *Quím. Nova*, v.17, n.1, p.35-7, 1994.
- 11 PERES, A. M., MONTEIRO, V. F., CAVALHEIRO, A. A., MORAES, M. de, MOLINA, M. Aplicação do eletrodo Pt|Hg<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>|Grafite, com sensor imobilizado, para o reestudo da dependência do coeficiente de atividade do íon acetato com a força iônica, em meio aquoso. In: JORNADA CIENTÍFICA, 6, 1994, Araraquara. Resumos... Araraquara: IO/CAR., UNESP, 1994. p.17.
- 12 SERJENT, E. P. *Potentiometry and potentiometric titrations*. New York: Wiley, 1984. p.618.

Recebido em 16.2.1996.

Aceito em 27.3.1996.