



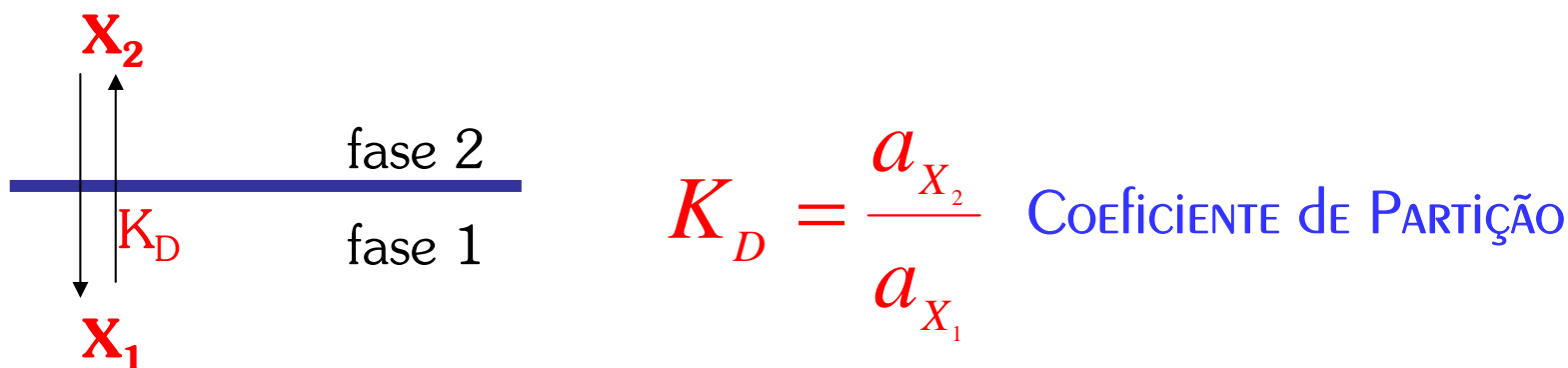
Capítulo VIII

Equilíbrio de Distribuição

Analytical Chemistry - Robert V. Dils
D. Van Nostrand, ISBN 0-442-22158-4

As várias técnicas de extração e cromatografia de partição, envolvem a partição dos solutos entre dois líquidos imiscíveis.

Soluto X – soluto solúvel em duas fases imiscíveis.



Para soluções diluídas em que a força iónica é baixa, temos:

$$K_D = \frac{[X]_2}{[X]_1}$$

- [X] baixa nas 2 fases
- a mesma forma molecular nas 2 fases
- fase 1 e fase 2 imiscíveis

Não existe convenção para K_D . No entanto, é habitual representar na forma:

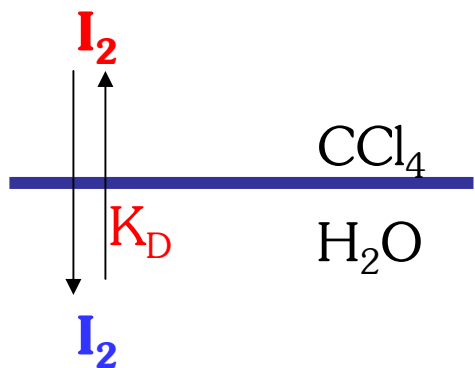
$$K_D = \frac{[X]_{org}}{[X]_{aq}} \quad \text{COEFICIENTE DE PARTIÇÃO}$$

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO – K_D

Exemplo 1:

50 ml de uma solução aquosa de I_2 é agitada com 20 ml de tetracloreto de carbono até se atingir o equilíbrio. A concentração inicial de I_2 na fase aquosa é de 1.97×10^{-2} M e após o equilíbrio a concentração na fase aquosa desceu para 5.30×10^{-4} M. Calcule o coeficiente de partição para I_2 entre tetracloreto de carbono e água.

Equilíbrio de distribuição:



$$K_D = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O}}$$

n° de mmoles iniciais (fase aquosa) = $1.92 \times 10^{-2} \times 50 = 0.985$

n° de mmoles finais (fase aquosa) = $5.3 \times 10^{-4} \times 50 = 0.0265$

n° de mmoles transferidas para fase orgânica = $0.985 - 0.0265 = 0.9585$

$$K_D = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O}} = \frac{0.9585/20}{0.0265/50} = 90.6$$

Exemplo 2:

75 ml de uma solução aquosa que contem 0.0853g de I_2 é agitada com 25 ml de tetracloreto de carbono. Após o equilíbrio, qual a percentagem de I_2 foi removida da fase aquosa?

$$K_D = 90.6 \quad \text{MM } (I_2) = 253.8$$

$$[I_2]_{CCl_4} = \frac{\frac{X \text{ gramas}}{253.8 \text{ gramas/mole}}}{0.025 \text{ l}} \quad [I_2]_{H_2O} = \frac{0.0853 - X \text{ gramas}}{253.8 \text{ gramas/mole}} \cdot 0.075 \text{ l}$$

$$K_D = \frac{\frac{\frac{X \text{ gramas}}{253.8 \text{ gramas/mole}}}{0.025 \text{ l}}}{\frac{0.0853 - X \text{ gramas}}{253.8 \text{ gramas/mole}} \cdot 0.075 \text{ l}}$$

$$K_D = \frac{\frac{X \text{ gramas}}{0.025}}{\frac{0.0853 - X \text{ gramas}}{0.075}}$$

$$K_D = \frac{0.0750X}{2.12 \times 10^{-3} - 0.0250X}$$

$X = 0.192/2.34 = 0.0821$ gramas de I_2 na fase orgânica

% remoção = $(0.0821/0.0853) \times 100 = \mathbf{96.3 \%}$

96.3 % do I_2 que se encontrava na fase aquosa foi transferido para a fase orgânica.

Exemplo 3:

Que volume de tetracloreto de carbono é necessário para extrair 99.9% de I_2 de 80 ml de uma solução aquosa de I_2 0.0363 M.

$$K_D = 90.6$$

$$n^\circ \text{ mmoles } I_2 \text{ iniciais na fase aq.} = 0.0363 \text{ M} \times 80 \text{ ml} = 2.904$$

$$n^\circ \text{ mmoles } I_2 \text{ no equilíbrio na fase orgânica} = 0.999 \times 2.904 = 2.9011$$

$$n^\circ \text{ mmoles } I_2 \text{ no equilíbrio na fase aq.} = 2.914 - 2.9011 = 0.0029$$

$$K_D = \frac{2.9011 / \text{vol}}{0.0029 / 80} \longrightarrow \text{vol} = 883 \text{ ml}$$

RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO

A expressão do coeficiente de partição descreve o equilíbrio, apenas no caso em que existe a mesma espécie molecular em ambas as fases. Se esta espécie estiver envolvida numa reacção adicional, *numa ou em ambas as fases*, a razão entre todas as formas dessa espécie numa fase em relação a todas outras na outra fase, não é numericamente igual ao **coeficiente de partição** e, além disso, não é um valor constante; depende das condições reaccionais.

Experimentalmente é muito mais fácil quantificar a concentração total, C , de um soluto num líquido, do que determinar a concentração da espécie molecular.

RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO $D = \frac{\text{concentração total de X na fase 2}}{\text{concentração total de X na fase 1}}$

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} \quad \text{RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO}$$

A razão entre K_D e D é idêntica à existente entre K_{est} e K'_{est} .

$D = K_D$ quando X não está envolvido em reacções adicionais

$D \neq K_D$ quando X existe em várias formas, numa ou em ambas as fases.

RELAÇÕES ENTRE D E K_D

Equilíbrio ácido-base

HA



orgânica

aquosa

$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$



K_a

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}}$$

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + \frac{[HA]_{aq} K_a}{[H^+]}}$$

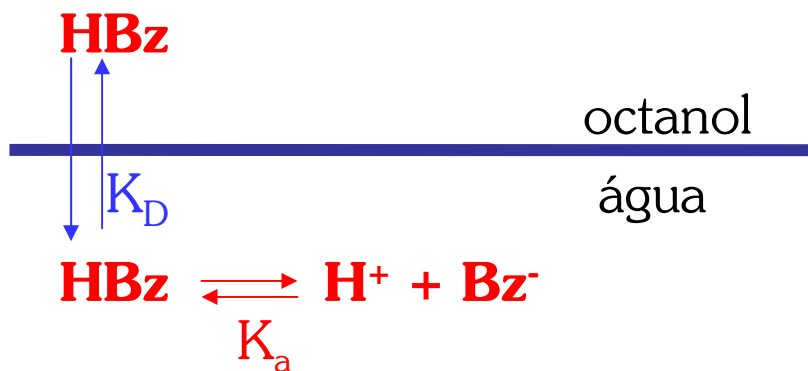
$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]_{aq}} \right)}$$

K_D

$$D = \frac{K_D [H^+]_{aq}}{[H^+]_{aq} + K_a}$$

Exemplo 1:

O *coeficiente de partição* do ácido benzóico entre 1-octanol e água é de 1.88. Calcule o valor da *razão de distribuição* do ácido benzoico entre estes dois solventes a pH=6.0.



$$K_D = \frac{[HBz]_{oct}}{[HBz]_{aq}} = 1.88 \quad K_a = \frac{[H^+][Bz^-]}{[HBz]} = 6.32 \times 10^{-5}$$

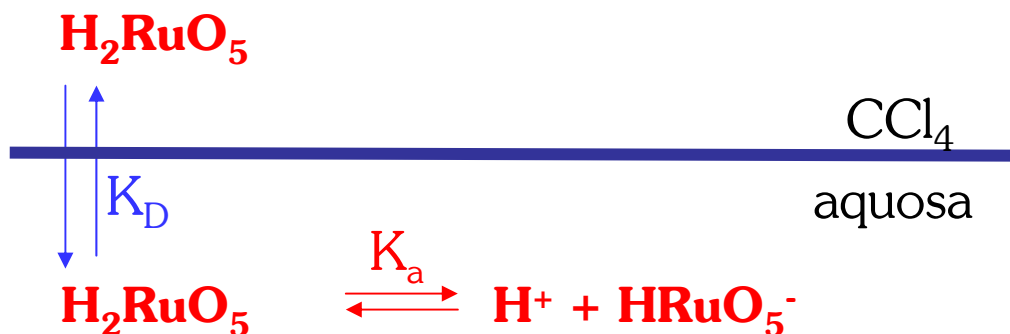
$$D = \frac{K_D [H^+]_{aq}}{[H^+]_{aq} + K_a}$$

$$D = \frac{(1.88)(1.00 \times 10^{-6})}{(1.00 \times 10^{-6}) + (6.32 \times 10^{-5})}$$

$$D = 0.0293$$

Exemplo 2:

O coeficiente de partição (água/tetracloroeto de carbono) do ácido ruténico é de 58.4 para soluções ácidas e neutras. Numa solução de 1.00×10^{-2} M de NaOH, o valor da razão de distribuição é de 7.90. Calcule o valor da constante de dissociação para o ácido ruténico, H_2RuO_5 .



$$K_D = \frac{[H_2RuO_5]_{CCl_4}}{[H_2RuO_5]_{aq}} = 58.4 \quad D = \frac{[H_2RuO_5]_{CCl_4}}{[H_2RuO_5]_{aq} + [HRuO_5^-]_{aq}}$$

Em soluções neutras e ácidas, H_2RuO_5 não se dissocia, razão pela qual a razão de distribuição é constante nestas condições. Portanto:

$$D = K_D = 58.4$$

Considerando apenas a 1ª dissociação, temos:

$$D = \frac{K_D [H^+]_{aq}}{[H^+]_{aq} + K_a}$$

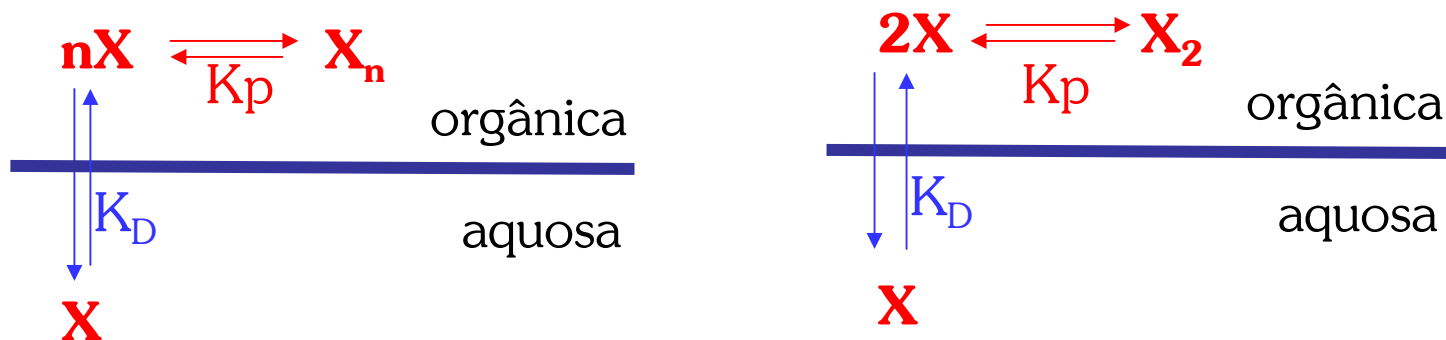
$$[H^+] = 1.00 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$D = \frac{(58.4)(1.00 \times 10^{-12})}{(1.00 \times 10^{-12}) + K_a} = 7.90$$

$$K_a = 6.40 \times 10^{-12}$$

Polimerização na fase orgânica

A constante dielétrica dos líquidos orgânicos é menor do que a da água. Assim, alguns compostos apolares têm tendência a polimerizar nos solventes orgânicos.



$$K_D = \frac{[X]_{org}}{[X]_{aq}}$$

$$K_p = \frac{[X_2]_{org}}{[X]_{org}^2}$$

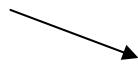
$$D = \frac{[X]_{org} + 2[X_2]_{org}}{[X]_{aq}}$$

$$D = \frac{[X]_{org} + 2K_p [X]_{org}^2}{[X]_{aq}}$$

$$D = \frac{[X]_{org} (1 + 2K_p [X]_{org})}{[X]_{aq}}$$

K_D

$$D = K_D + 2K_p K_D [X]_{org}$$



é mais fácil determinar $[X]_{aq}$

Logo:

$$D = K_D + 2K_p K_D \cdot K_D [X]_{aq}$$

$$D = K_D + 2K_p K_D^2 [X]_{aq}$$

$$D > K_D$$

Formação de iões complexos na fase aquosa

M



orgânica

aquosa



$$K_D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad K_{est} = \frac{[MX_n]}{[M][X]^n}$$

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq} + [MX_n]_{aq}}$$

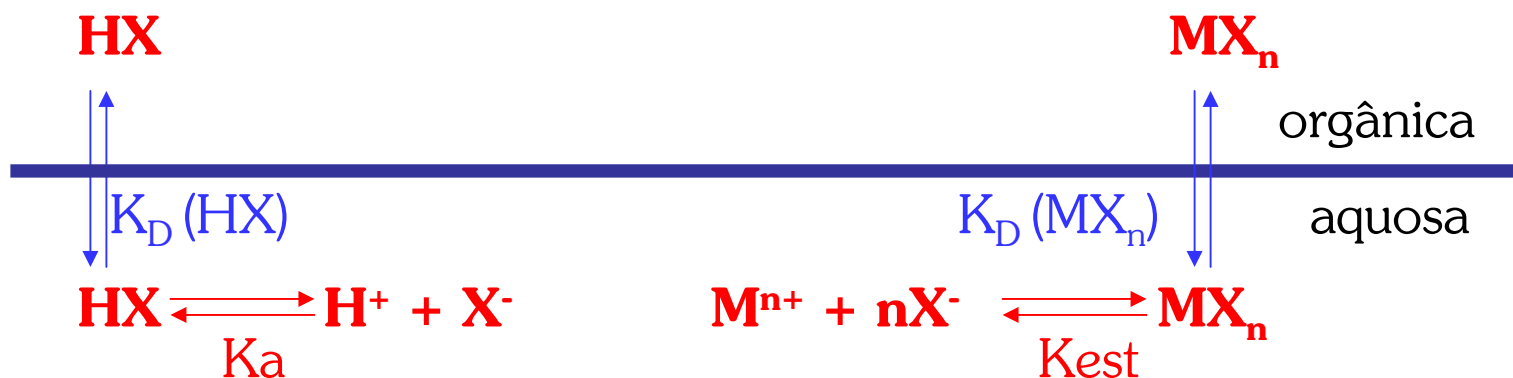
$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq} + K_{est} [M][X]^n}$$

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq} (1 + K_{est} [X]^n)}$$

K_D

$$D = \frac{K_D}{1 + K_{est} [X]^n}$$

Distribuição de quelatos metálicos



$$D = \frac{C_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{aq})}} = \frac{[\text{MX}_n]_{\text{org}}}{[\text{MX}_n]_{\text{aq}} + [\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}}$$

$$K_D(\text{HX}) = \frac{[\text{HX}]_{\text{org}}}{[\text{HX}]_{\text{aq}}}$$

$$K_D(\text{MX}_n) = \frac{[\text{MX}_n]_{\text{org}}}{[\text{MX}_n]_{\text{aq}}}$$

$$K_{est} = \frac{[MX_n]}{[M^{n+}][X^-]^n} \quad K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

resolvendo K_{est} em relação a $[M^{n+}]$ e substituindo na equação da *razão da distribuição*:

$$D = \frac{[MX_n]_{org}}{[MX_n]_{aq} + \frac{[MX_n]_{aq}}{K_{est} [X^-]^n}}$$

resolvendo K_a em relação a $[X^-]$ e substituindo na equação da *razão da distribuição*:

$$D = \frac{[MX_n]_{org}}{[MX_n]_{aq} + \frac{[MX_n]_{aq}}{K_{est} \left(\frac{K_a [HX]_{aq}}{[H^+]} \right)^n}}$$

Simplificação da equação da razão de distribuição:

➤ a maioria dos quelatos metálicos, têm K_{est} muito elevadas. Assim, podemos considerar que em solução o íon metálico existe todo na forma de quelato metálico.

➤ o quelato metálico ao ser uma espécie neutra terá grande tendência para ser extraído para a fase orgânica. Na fase aquosa, podemos considerar que $[MX_n]_{aq} \lll [M^{n+}]_{aq}$, o que significa que o 1º termo no denominador da razão de distribuição poderá ser desprezado:

$$D = \frac{[MX_n]_{org} K_D (MX)}{[MX_n]_{aq} K_{est} \left(\frac{K_a [HX]}{[H^+]} \right)^n}$$

$$D = K_D (MX) \cdot K_{est} \cdot K_a^n \frac{[HX]_{aq}}{[H^+]^n}$$

a determinação de [HX] não é fácil na f. aquosa

$$D = \frac{K_D(MX) \cdot K_{est} \cdot K_a^n [HX]_{org}^n}{K_D(HX) [H^+]}$$