



Apontamentos da aula nº10

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

AUA N°10

Química - Inicial

Sumário

V - Termodinâmica dos Iões e do Transporte de Electões

1) Soluções Electrolíticas

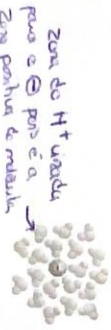
- Visão molecular de uma solução electrolítica
- Termodinâmica de iões em solução
- Entalpia, entropia e energia de Gibbs de formação de iões em solução
- Actividade iónica
- Teoria de Debye-Hückel de electrolitos
- Efeito "salting-in" e "salting-out"
- Propriedades Coligativas de Soluções Electrolíticas
- Efeito de Donnan

Ref (1), Cap. 7, pg. 271 - 294

Como interagem os iões com as moléculas de água?

A água é um bom solvente para compostos iónicos porque é uma molécula polar e portanto pode estabilizar os iões através de interacções ião - dipolo que resulta na hidratação dos iões

Geralmente iões mais pequenos são mais eficazmente hidratados que iões maiores. Os iões mais pequenos apresentam uma carga mais concentrada o que leva a uma maior interacção electrostática com as moléculas de água



A água presente na esfera de hidratação e a água presente na solução tem propriedades diferentes

e a concentração livre conforme o sistema



$\oplus$ pequeno $\uparrow$ interação
íons $\uparrow$ carga
pequenos e
carga efetiva
grande

O nº de hidratação de um ião é diretamente proporcional à carga do ião e inversamente proporcional ao seu tamanho

1) Soluções Electrolíticas

Visão molecular de uma solução electrolítica

Porque se dissolve o NaCl em água e não se dissolve em benzeno?



As interacções ião - dipolo entre os iões dissolvidos e as moléculas de água podem afectar uma série de propriedades da água

Iões pequenos e/ou multivalentes como Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , OH^- e F^- são normalmente denominados iões estruturantes

Iões monovalentes grandes como K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- e ClO_4^- são normalmente denominados iões não estruturantes

O ratio efectivo dos iões hidratados em solução pode ser apreciavelmente maior que o seu ratio iónico

Como interagem os iões entre eles?

De acordo com a Lei de Coulomb a força (F) entre Na^+ e Cl^- no vácuo é dada por:

carga efectiva do Na^+

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

onde q_1 e q_2 são as cargas dos iões

É a paratrabilidade no vácuo / constante

Não meio polar como a água as moléculas dipolares orientam-se de modo a que sua parte positiva esteja em contacto com as cargas negativas e a sua parte negativa em contacto com as cargas positivas. Este arranjo reduz a carga efectiva nos centros de carga negativa e positiva de um factor de $1/\epsilon$ onde ϵ é a constante dielétrica do meio. Assim num meio que não o vácuo a equação anterior toma a forma:

Passa a ter a parâmetros do meio (ϵ) e do vácuo (ϵ_0)

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2}$$

O valor de ϵ da constante dielétrica da água é o que reduz as forças atractivas entre os íons de Na^+ e Cl^- e permite a sua separação em solução

↓ ϵ ↑ Força atractiva
↓ F ↑ Absorção de energia de hidratação de H_2O

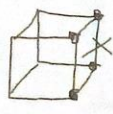
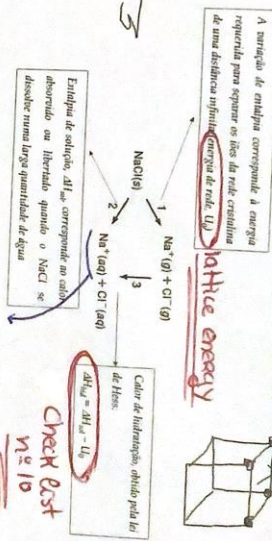
Ligand	Distance Constant, ϵ
$NaCl$	78.5
KCl	73.6
$LiCl$	70.8
$CaCl_2$	63.7
$MgCl_2$	60.2
$AlCl_3$	56.5
$FeCl_3$	53.4
$CrCl_3$	50.9
$CoCl_2$	48.7
$NiCl_2$	46.5
$ZnCl_2$	44.3
$CuCl_2$	42.1
$PbCl_2$	38.3
$AgCl$	36.7
$HgCl_2$	34.3
$CdCl_2$	32.7
$SnCl_4$	29.7
$GeCl_4$	26.7
$SiCl_4$	25.7
CH_3Cl	9.1
CH_2Cl_2	9.1
$CHCl_3$	9.1
CCl_4	9.1

Na presença de benzene a força iónica é ↑
menor parâmetro de hidratação
cargas opostas na presença de benzene
↓ absorção de energia de hidratação de H_2O , pois o ϵ da água é maior
↓ ϵ ↓ F ↓ ΔH_{hid} ↓
menor a absorção de energia de hidratação de H_2O

A constante dielétrica do solvente também determina a estrutura dos íons em solução, se se encontram livres ou não. Outro factor que também contribui é a energia térmica ou cinética.

Termodinâmica de íons em solução

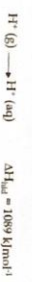
A dissolução do NaCl a pressão constante pode ser representada por



Resultado de 2 passos:
1. dissolução
2. hidratação



A entalpia de hidratação obtida desta forma resulta dos dois íons juntos, mas frequentemente queremos saber o seu valor para os íons individualmente. Na realidade não podemos estudar os íons separadamente, mas o valor de entalpia de hidratação para cada um deles pode ser obtido recorrendo ao valor de entalpia de formação do processo.



Usando este valor como ponto de partida, podemos determinar ΔH_{hid} para diversos aníons como por exemplo F^- , Cl^- , Br^- (de valores para HF , HCl , HBr) e diversos cátions a partir dos seus halogénios alcalinos

Os valores de ΔH_{hid} são maiores (+ negativos) para íons mais pequenos em comparação com íons maiores com a mesma carga. Íons multivalentes induzem o mesmo tipo de comportamento

A entropia de hidratação (ΔS_{hid}) também um valor negativo, uma vez que um processo de hidratação resulta num aumento de ordem das moléculas de água em torno dos íons

Ion	ΔH_{hid}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{hid}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Ion	ΔH_{hid}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{hid}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
H^+	-1089	0	Li^+	-520	-136
Li^+	-520	-136	Na^+	-405	-103
Na^+	-405	-103	K^+	-321	-83
K^+	-321	-83	Rb^+	-296	-74
Rb^+	-296	-74	Ca^{2+}	-1650	-213
Ca^{2+}	-1650	-213	Mg^{2+}	-1800	-262
Mg^{2+}	-1800	-262	Al^{3+}	-4660	-630
Al^{3+}	-4660	-630	Fe^{3+}	-4980	-670
Fe^{3+}	-4980	-670	Cr^{3+}	-4040	-560
Cr^{3+}	-4040	-560	Co^{2+}	-2000	-106
Co^{2+}	-2000	-106	Ni^{2+}	-2100	-107
Ni^{2+}	-2100	-107	Zn^{2+}	-2040	-107
Zn^{2+}	-2040	-107	Cd^{2+}	-1830	-100
Cd^{2+}	-1830	-100	Hg^{2+}	-1650	-90
Hg^{2+}	-1650	-90	Ag^+	-105	-17
Ag^+	-105	-17	Au^+	-169	-16
Au^+	-169	-16			

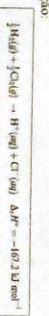
Entropia de solução resulta de duas contribuições

processo de hidratação ($\Delta S < 0$)
aumento de entropia devido a quebra do sólido em íons $\rightarrow \Delta S$

O sinal da entropia de solução depende da magnitude destas duas facções

Entalpia, entropia e energia de Gibbs de formação de íons em solução

Uma vez que os íons não podem ser estudados separadamente, não é possível medir directamente a entalpia de formação para um íon individual. Esta limitação é ultrapassada considerando $\Delta H_f^\circ(H^+(aq)) = 0$ e avaliando a ΔH_f° dos outros íons relativamente a este.



A entalpia molar padrão de reacção é dada por:

$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H^+(aq)) + \Delta_f H^\circ(Cl^-(aq)) - (\frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(H_2(g)) + \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(Cl_2(g)))$

Logo

$$\Delta_r F^\circ = \Delta_r F^\circ(\text{aq})$$

Ou

$$\Delta_r F^\circ(\text{CT}(\text{aq})) = -167.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Uma vez determinado o valor de $\Delta_r F^\circ(\text{CT}(\text{aq}))$ podemos determinar $\Delta_r F^\circ$ da reacção:



Da qual determinamos o valor de $\Delta_r F^\circ(\text{Na}^+(\text{aq}))$ e assim sucessivamente

A energia de Gibbs molar padrão de iões e entropia molar padrão de iões a 298 K

podem ser obtida de forma similar considerando igual a zero os valores de $\Delta_r G^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ e $S^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$

Podemos fazer estas associações pelo facto de se tratar de iões de estudo

2) Actividade iónica

Como escrever o potencial químico para electrólitos em solução?

Para uma solução ideal de NaCl o potencial químico é dado por:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \quad (1)$$

Apesar de não pudermos ver estudados individualmente os potenciais químicos dos catiões e aniões podem ser representados respectivamente por:

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^\circ + RT \ln a_{\text{Na}^+}$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^\circ + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

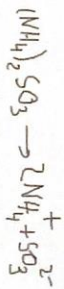
A equação (1) pode então ser reescrita como:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^\circ + RT \ln a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

onde

$$\mu_{\text{NaCl}}^\circ = \mu_{\text{Na}^+}^\circ + \mu_{\text{Cl}^-}^\circ$$

check list n°10
o caso do comportamento ideal em soluções iónicas são atribuído à interação de ião com a sua atmosfera



Reacção da zona do 2

Estado padrão $\rightarrow$ 1 mol

Para soluções aquosas o estado padrão a 298 K é um estado hipotético definido como uma solução ideal de molalidade unitária a pressão de um bar e na qual a actividade do soluto (ião) é igual a 1

Table 8.3
Thermodynamic Data for Aqueous Ions at 1 bar and 298 K

	$\Delta_r F^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
H^+	0	0	0
Li^+	-293.3	-293.3	14.3
Na^+	-237.2	-237.2	60.25
K^+	-238.4	-238.4	102.5
NH_4^+	-238.4	-238.4	113.1
Ca^{2+}	-551.8	-551.8	132.9
Pb^{2+}	-47.9	-47.9	132.9
Zn^{2+}	-152.4	-152.4	112.1
Fe^{3+}	-47.7	-47.7	138.1
OH^-	-237.2	-237.2	-10.9
F^-	-136.1	-136.1	15.8
Cl^-	-131.2	-131.2	56.5
Br^-	-120.9	-120.9	80.71
I^-	-51.9	-51.9	109.27
CO_3^{2-}	-684.3	-684.3	-51.14
NO_3^-	-36.6	-118.5	146.4
PO_4^{3-}	-1284.1	-1028.6	-217.6

Tabela os valores são relativos

Em geral um sal de fórmula M_xX_y dissocia-se da seguinte forma:



O potencial químico é dado por:

$$\mu = x\mu_{\text{M}^{n+}} + y\mu_{\text{X}^{m-}}$$

onde

$$\mu_{\text{M}^{n+}} = \mu_{\text{M}^{n+}}^\circ + RT \ln m_{\text{M}^{n+}}$$

$$\mu_{\text{X}^{m-}} = \mu_{\text{X}^{m-}}^\circ + RT \ln m_{\text{X}^{m-}}$$

As molalidades do catião e do anião estão relacionadas com a molalidade do sal originalmente dissolvido em solução, m , da seguinte forma:

$$m_{\text{M}^{n+}} = x \cdot m$$

Substituindo as expressões de $\mu_{\text{M}^{n+}}$ e $\mu_{\text{X}^{m-}}$ na equação (2):

$$\mu = (x\mu_{\text{M}^{n+}}^\circ + y\mu_{\text{X}^{m-}}^\circ) + RT \ln m_{\text{M}^{n+}}^x m_{\text{X}^{m-}}^y \quad (3)$$

Define-se molalidade iónica média ($m_{\pm}$) como a média geométrica das molalidades iónicas individuais

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

check Est n=10

Onde $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ficando a equação (3) como:

$$\mu = (\nu_+ \mu_+^{\nu_+} + \nu_- \mu_-^{\nu_-}) / (\nu RT \ln m_{\pm})$$

Soma dos cátions e anions

A molalidade iónica média pode também ser expressa em termos da molalidade da solução, m .
Porque $m_+ = \nu_+ m$ e $m_- = \nu_- m$, temos:

$$m_{\pm} = [(\nu_+ m)^{\nu_+} (\nu_- m)^{\nu_-}]^{1/\nu} = m [(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}]$$

1/n=10 de cátions / anions

A actividade iónica média e a molalidade iónica média são relacionadas pelo coeficiente de actividade iónico médio, $\gamma_{\pm}$.

onde

$$\gamma_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

check Est n=10

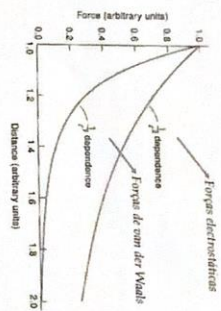
O potencial químico de uma solução electrolítica não ideal é dado por:

$$\begin{aligned} \mu &= (\nu_+ \mu_+^{\nu_+} + \nu_- \mu_-^{\nu_-}) + \nu RT \ln a_{\pm} \\ &= (\nu_+ \mu_+^{\nu_+} + \nu_- \mu_-^{\nu_-}) + RT \ln a_{\pm}^{\nu} \\ &= (\nu_+ \mu_+^{\nu_+} + \nu_- \mu_-^{\nu_-}) + RT \ln a \end{aligned}$$

onde a actividade do electrolito, a , se relaciona com a sua actividade iónica média por:

$$a = a_{\pm}^{\nu}$$

Verifica-se que a maior parte das soluções electrolíticas se comportam de uma forma não ideal



Comparação da dependência da distância de diferentes forças atractivas

Assim na maioria dos casos devemos substituir a molalidade por actividade. Por analogia com a molalidade iónica média podemos definir actividade iónica média, $a_{\pm}$.

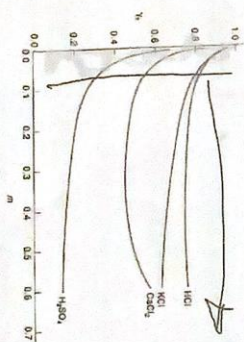
$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

onde a_+ e a_- são as actividades do cátion e anio respectivamente

Com iões $\oplus$ e $\ominus$ idênticos / pto que devemos usar a diluição em vez da molalidade (cátions e anio)

Para concentrações muito baixas, $\gamma_{\pm}$ aproxima-se da unidade para todos os tipos de electrolitos

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_{\pm} = 1$$



A variação de $\gamma_{\pm}$ com a concentração para soluções diluídas pode ser explicado pela teoria de Debye-Hückel

Teoria de Debye-Huckel de electrolitos

A teoria de Debye - Huckel permite-nos calcular o valor de $\gamma_{\pm}$ a partir de propriedades da solução

coeficiente da actividade iónica

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\circ}}$$

Relação da actividade c/ a molalidade

molal

Pressupostos da teoria

- Os electrolitos encontram-se completamente dissociados em solução $\rightarrow$ separam-se completamente
- As soluções são diluídas com uma concentração de 0.01 m ou menor $\rightarrow$ gama baixa de cT
- em média cada ião encontra-se rodeado por iões de carga oposta, formando uma atmosfera iónica



20,01 molal já não são considerados diluídos

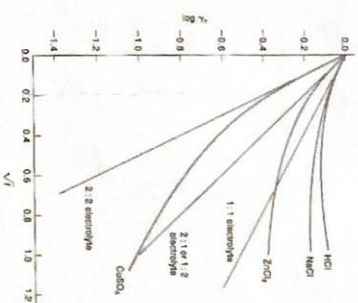
A equação (5) pode ser usada para determinar o coeficiente de actividade iónico de cations e anions

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 z_{\pm}^2 \sqrt{I}$$

$$\gamma = \gamma_{\pm} x + b$$

A lei limite de Debye - Huckel funciona bem para soluções supersaturadas

pelo da idealidade < 0,01 molal



Baseando-se nestes pressupostos Debye e Huckel calcularam o potencial eléctrico médio. Se cada ião causado pelos outros iões na sua atmosfera iónica, a energia de Colby não foi então relacionada com o seu coeficiente de actividade. Dado que tanto $\gamma_{\pm}$ como $\gamma_{\pm}$ não podem ser medidos directamente, o resultado final vem expresso em termos do coeficiente de actividade iónico médio do electrolito.

coeficiente de actividade iónica

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{1.824 \times 10^6}{(z_{\pm}^2)^{1/2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

solução (mole) aquosa

A quantidade denominada força iónica é definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

A não idealidade observada nas soluções electrolíticas depende mais da concentração total de cargas presentes do que da natureza química das espécies iónicas

Uma vez que a maior parte dos estudos são realizados em água a 298 K ($\epsilon = 78.54$, $\rho = 298$ K) a equação (4) toma a forma:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 z_{\pm}^2 \sqrt{I}$$

Lei limite de Debye - Huckel

Check ext n=10
Solução aquosa a T=298 K

Efeito salting-in e salting-out

A lei limite de Debye - Huckel pode ser aplicada no estudo de solubilidade de proteínas. Conhecemos por investigar o efeito da força iónica na solubilidade de um composto inorgânico, por exemplo o AgCl. O seu equilíbrio de solubilidade é:



O produto de solubilidade termodinâmico para o processo K_{sp}° é dado por:

$$K_{sp}^{\circ} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

check ext n=10

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \text{ and } a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

check ext n=10

$$K_{sp} = \gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{Ag}^+} m_{\text{Cl}^-}$$

Onde $K_{sp} = m_{\text{Ag}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-}$ é o produto de solubilidade aparente

Uma vez que:

$$\gamma_{\pm} a_{\pm} = \gamma_{\pm}^2$$

Podemos escrever:

$$K_{sp} = \gamma_{\pm}^2 K_{sp}$$

Aplicando logaritmos de ambos os lados e rearranjando obtemos:

$$-\log \gamma_{\pm} = \log \left(\frac{K_{sp}}{K_{sp}} \right)^{1/2} = 0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

solubilidade
aparente

O produto de solubilidade pode ser directamente relacionado com a solubilidade. Para um electrólito 1:1

$$(K_{sp})^{1/2} = S \quad \text{and} \quad (K_{sp})^{1/2} = S^*$$

One S S^* são respectivamente a solubilidade aparente e termodinâmica em mol. l^{-1} . Por fim obtemos a equação:

$$\log \frac{S}{S^*} = 0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (6)$$

[] baixar
de $\rightarrow$ o salting-in

O aumento de solubilidade causado pelo aumento da força iónica é denominado efeito salting-in

A equação (6) é apenas válida até um certo valor de força iónica, acima deste valor tem de ser substituída pela expressão:

$$\log \frac{S}{S^*} = -CK^* I \quad (7)$$

onde K^* é uma constante positiva cujo valor depende da natureza do soluto e do electrólito presente. Quanto $>$ a molécula de soluto $>$ o valor de K^* .

A equação (7) diz-nos que a razão de solubilidades nesta região de alta força iónica diminui com I .

A diminuição de solubilidade causado pelo aumento da força iónica é denominado efeito salting-out

moléculas m⁺
graves $\rightarrow$ o K^*
[] alto de $\rightarrow$ o salting-out e
a solubilidade passa a diminuir

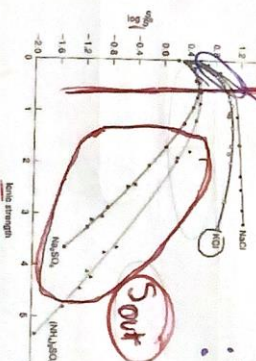
CALHA

Combinando as equações (6) e (7) obtemos:

$$\log \frac{S}{S^*} = 0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} - K^* I$$

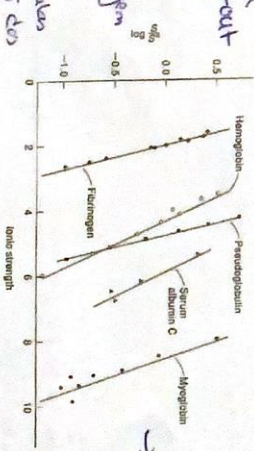
Válida na gama total de força iónica

Representação de $\log(S/S^*)$ para a hemoglobina de canário em presença de ácidos



Check Est n.º 10

Representação de $\log(S/S^*)$ em presença de salina após a análise para diferentes proteínas



$\rightarrow$ precipitação
favorecida em
pontos

salt-out

3) Propriedades Coligativas de Soluções Electrolíticas

dependem da quantidade de partículas (n), mas não da sua natureza (propriedades)

As propriedades coligativas de um eletrólito em solução são influenciadas pelo n° de iões presentes em solução

O factor de van't Hoff, i , quantifica esta influência:

$$i = \frac{\text{actual number of particles in solution at equilibrium}}{\text{number of particles in solution before dissociation}}$$

Se uma solução conter N unidades de um eletrólito, e se α o grau de dissociação

$$M_0, X_0 = n_+ M^+ + n_- X^-$$

$$N(1 - \alpha) = n_+ x + n_- x$$

24

As equações usadas para determinar as propriedades coligativas das soluções de não eletrólitos para serem aplicadas a eletrólitos têm de ser transformadas da seguinte forma:

$$\Delta T = K_f(m)$$

→ $\Delta T = K_f(im)$
 multiplica-se pelo i , que tem a ver com o número de iões na solução

o a pressão osmótica tem ↑ elevação osmótica (?)

26

Haverá $N(1-\alpha)$ unidades não dissociadas e $(N_+ \alpha + N_- \alpha)$ ou $N\alpha$ iões na solução em equilíbrio, onde $v = v_+ + v_-$. O factor de van't Hoff vem então escrito da seguinte forma:

$$i = \frac{N(1 - \alpha) + N\alpha v}{N} = 1 - \alpha + \alpha v$$

e

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$

→ considera o grau de dissociação

considera-se a não existência de pares iónicos em solução

25

3) Propriedades Coligativas de Soluções Electrolíticas

afecta através da membrana



Efeito de Donnan

O efeito de Donnan descreve, na presença de um eletrólito macromolecular num dos lados da membrana, a distribuição no equilíbrio de pequenos iões nos dois lados da membrana que é permeável a estes iões e impermeável aos iões macromoleculares

check list
 $n \approx 10$

Suponhamos que uma célula é separada em duas partes por uma membrana semipermeável que permite a difusão de água e pequenos iões mas não das moléculas de proteína. Consideremos os seguintes três casos:

27

Passos comuns $\rightarrow$ π depois dos **características** da molécula; é uma propriedade **coativa**

• usada para determinar a massa molar de moléculas

1º Caso: A solução de proteína é colocada no compartimento da esquerda. A água é colocada no compartimento da direita. Assumimos que as moléculas de proteína são neutras. Se a concentração da solução de proteína igual a c (mol/L). Então a pressão osmótica será dada por:

$$\pi = cRT$$

• Dado expresso podemos determinar a massa molar da proteína



2º Caso: Neste caso a proteína é um unido do sal de sódio, NaP, que assumimos ser um eletrólito. Assim, a solução de proteína de concentração c é colocada no compartimento da esquerda. A água pura no compartimento da direita. Para manter a **eletro-neutralidade** os íons sódio se mantêm no compartimento da esquerda. A pressão osmótica vai ser dada por:

$$\pi = (c + c)RT = 2cRT$$

• Uma vez que $\pi = \frac{2cRT}{M}$ a massa molar determinada neste caso será 1/2 do valor real de massa molar



nao passa para o outro lado pelo principio da eletro-negatividade

Check Est 10

$$(H^+ + 2RT \ln a_{H^+})_{NaCl} = (H^+ + 2RT \ln a_{H^+})_{NaCl}$$

Porque o potencial padrão é o mesmo dos dois lados, temos:

$$a_{H^+} = (a_{H^+})_{NaCl} = (a_{H^+})_{NaCl}$$

$$a_{H^+} = (a_{H^+})_{NaCl} = (a_{H^+})_{NaCl}$$

$$a_{H^+} = (a_{H^+})_{NaCl} = (a_{H^+})_{NaCl}$$

$$(Na^+)(Cl^-) = (Na^+)(Cl^-)$$

$$(Na^+)(Cl^-) = (Na^+)(Cl^-)$$

$$(c+x)(c-x) = (c-x)(c-x)$$

$$x = \frac{b^2}{c^2 + 2b}$$

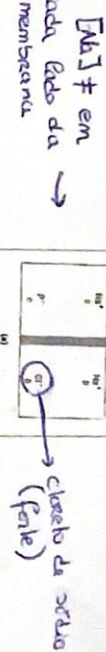
A quantidade de NaCl, x , que se difunde da direita para a esquerda é inversamente proporcional a $[P]$, e no compartimento da esquerda

Nas soluções eletrolíticas

$\rightarrow$ balance de massa

Balance de carga $\rightarrow$ para não termos membranas **permeáveis**

3º Caso: Consideramos um arranjo similar ao caso 2 mas com solução de NaCl no compartimento da direita



Não há uma determinada quantidade x (mol/L) de NaCl e Cl⁻ difunde-se através da membrana a partir do compartimento da direita para o da esquerda criando o **efeito de salinidade**



EQUILIBRIO

ALMA UM EXERCÍCIO DESTES

Antes os lados da membrana têm de estar eletricamente neutros em cada compartimento o n° de cátions deve igualar o n° de ânions. A condição de equilíbrio permite **igualar o potencial químico** do NaCl nos dois compartimentos:

$$\mu_{NaCl} = \mu_{NaCl}$$

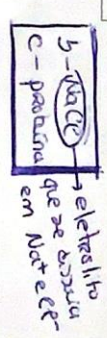
Check Est 10

A energia de Gibbs é determinada pelo potencial eletro

Assim a **pressão osmótica** da solução de proteína é determinada pelo **diferença entre o n° de partículas no compartimento da esquerda e o n° de partículas no compartimento da direita**

$$\pi = \frac{(c+x) - (c-x)}{RT} = \frac{2x}{RT}$$

$$\pi = \frac{(2x) - (2x)}{RT} = \frac{(2x^2 + 2b^2)}{RT}$$



$$\pi = \frac{(2x^2 + 2b^2)}{RT}$$

$$\pi = \frac{(2x^2 + 2b^2)}{RT}$$

$$\pi = \frac{(2x^2 + 2b^2)}{RT}$$

com portar-se como se a proteína não estivesse

$$\pi = \frac{(2x^2 + 2b^2)}{RT} \Leftrightarrow \frac{(2x^2 + 2b^2)}{RT} \Leftrightarrow cRT$$

Outra forma de eliminar o efeito de Donnan é **selecionar um pH** no qual a proteína não tenha carga

Check Est 10