

## II. Atividades iônicas

Potencial químico de um soluto em solução:

$$\mu = \mu^o + RT \ln a$$

$\mu^o$  = potencial químico de uma solução hipotética 1 mol kg<sup>-1</sup> com íons comportando-se idealmente.

$$a = \gamma(m/m^o)$$

$\gamma$  é o **coeficiente de atividade**, que tende a 1 quando  $m$  tende a zero.

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^o + RT \ln \left( \gamma \frac{m}{m^o} \right) = \mu^o + RT \ln \left( \frac{m}{m^o} \right) + RT \ln \gamma \\ &= \mu^{ideal} + RT \ln \gamma \end{aligned}$$

### ➤ Coeficientes de atividade médios

Energia livre de uma solução de um mol de eletrólito uniunivalente MX:

$$\text{Solução ideal: } G_m^{ideal} = \sum n_i \mu_i = 1 \cdot \mu_+^{ideal} + 1 \cdot \mu_-^{ideal}$$

$$\begin{aligned} \text{Solução real: } G_m &= 1 \cdot \mu_+ + 1 \cdot \mu_- = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_+ + \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_- \\ &= G_m^{ideal} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \end{aligned}$$

Mesmo que se possa medir experimentalmente  $G_m - G_m^{ideal}$  (=  $RT \ln \gamma_+ \gamma_-$ ), não há modo experimental de separar o produto  $\gamma_+ \gamma_-$ . → Definimos que a responsabilidade pela não-idealidade é partilhada igualmente pelos dois íons, que ficariam então com um mesmo **coeficiente de atividade médio**:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$$

Nova definição dos potenciais químicos:

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \text{ e } \mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\begin{aligned} \text{Assim, } G_m &= 1 \cdot \mu_+ + 1 \cdot \mu_- = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} + \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \\ &= G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \gamma_{\pm} = G_m^{\text{ideal}} + RT \ln ((\gamma_{\pm})^2) \\ &= G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}^2 \text{ (mesmo resultado anterior)} \end{aligned}$$

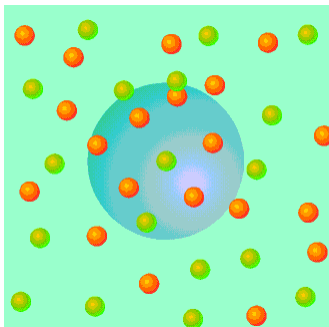
É possível mostrar que o conceito pode ser usado com eletrólitos de estequiometria geral  $M_p X_q$ , com a definição geral  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$ . Neste caso,

$$\begin{aligned} G_m &= p\mu_+ + q\mu_- = p(\mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}) + q(\mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}) \\ &= G_m^{\text{ideal}} + pRT \ln \gamma_{\pm} + qRT \ln \gamma_{\pm} = G_m^{\text{ideal}} + (p + q)RT \ln \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

➤ A lei limite de Debye-Hückel

Pressuposto: interações coulômbicas são a fonte de não-idealidade das soluções de eletrólitos

Modelo da organização de uma solução:



→ Em torno de um dado íon encontra-se sempre uma **atmosfera iônica** que é um conjunto de contra-íons de carga oposta → energia potencial do íon é abaixada pela interação eletrostática

Conforme o exposto na definição dos coeficientes de atividade médios, podemos calcular  $\gamma_{\pm}$  se tivermos a diferença de energia livre entre a situação real e a ideal:

$$G_m - G_m^{\text{ideal}} = (p + q)RT \ln \gamma_{\pm}$$

A  $P$  e  $T$  constantes,  $\Delta G = w_{\text{max,extra}}$ .

Sistema ideal: íons sem carga. Sistema real: íons com carga  $\rightarrow$   $G_m - G_m^{\text{ideal}}$  corresponde ao **trabalho de se carregar eletricamente os íons reversivelmente**.

$$G_m - G_m^{\text{ideal}} = pW_+ + qW_- = (p + q)RT \ln \gamma_{\pm}$$

$W_+$  e  $W_-$  são os trabalhos para carregar um mol de íons positivos e negativos, respectivamente. O trabalho para se transportar uma carga  $dq$  de um ponto com potencial elétrico nulo a um ponto com potencial  $\phi$  é  $dw = dE_V = \phi dq$ .

Potencial elétrico na superfície de uma esfera de raio  $R$  carregada com carga  $Q$ :

$$\phi = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Potencial modificado pela presença da atmosfera iônica da solução ( $C$  reúne várias constantes fundamentais):

$$\phi_{\text{atmos}} = -\frac{QI^{1/2}}{C}$$

$I$  é a força iônica da solução, que representa uma “concentração de carga” da solução:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (m_i / m^o)$$

$\rightarrow$  Trabalho para se carregar um cátion de carga  $z_+e$ :

$$\begin{aligned} w_+ &= \int dw_+ = \int \phi_{\text{atmos}} dq = -\frac{I^{1/2}}{C} \int_0^{z_+e} Q dq = -\frac{I^{1/2}}{C} \left( \frac{1}{2} Q^2 \Big|_0^{z_+e} \right) = -\frac{z_+^2 e^2 I^{1/2}}{2C} \\ &= -\frac{z_+^2 I^{1/2}}{C'} \end{aligned}$$

Para carregar um mol de cátions:  $W_+ = w_+ N_A$

$$\rightarrow pW_+ + qW_- = p \frac{z_+^2 I^{1/2}}{C'} N_A + q \frac{z_-^2 I^{1/2}}{C'} N_A = (pz_+^2 + qz_-^2) \frac{I^{1/2}}{C''}$$

Cálculo de  $\gamma_{\pm}$ :  $pW_+ + qW_- = (pz_+^2 + qz_-^2) \frac{I^{1/2}}{C''} = (p+q)RT \ln \gamma_{\pm}$

$$\rightarrow \ln \gamma_{\pm} = \frac{(pz_+^2 + qz_-^2)}{(p+q)} \frac{1}{C''RT} I^{1/2}$$

Se  $pW_+ + qW_- < 0 \rightarrow \gamma_{\pm} < 1$

Obtém-se daí a **lei limite de Debye-Hückel**:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (m_i / m^\circ)$$

Fator mais importante para a força iônica é o número de carga do íon  $z_i$ .

Lei é estritamente obedecida para  $m$  tendendo a zero. Constante  $A$  depende da permissividade elétrica do solvente (0,509 para água a 25°C).

Exemplo: Estimar coeficiente de atividade médio em uma solução 0,0050 mol kg<sup>-1</sup> de KCl(aq) a 25°C

$$z_+ = 1 \text{ e } z_- = -1 \rightarrow I = \frac{1}{2}(1^2 \cdot 0,0050 + (-1)^2 \cdot 0,0050) = 0,0050$$

$$\rightarrow \log \gamma_{\pm} = -|1(-1)| \cdot 0,509 \cdot (0,0050)^{1/2} = -0,0360$$

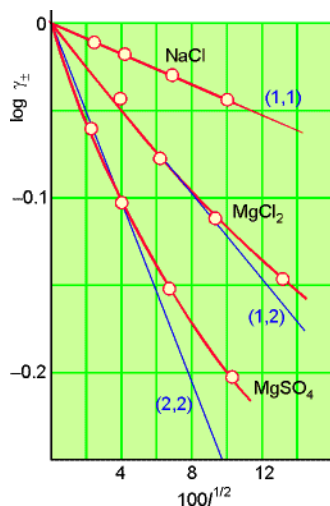
$$\rightarrow \gamma_{\pm} = 0,920$$

Relação geral  $I \times m$

	X <sup>+</sup>	X <sup>2+</sup>	X <sup>3+</sup>	X <sup>4+</sup>
M <sup>+</sup>	1	3	6	10
M <sup>2+</sup>	3	4	15	12
M <sup>3+</sup>	6	15	9	42
M <sup>4+</sup>	10	12	42	16

Por exemplo, a força iônica de uma solução de M<sub>2</sub>X<sub>3</sub> com molalidade  $m$ , na qual os íons são M<sup>3+</sup> e X<sup>2-</sup>, é  $15m/m^\circ$

Comparação de valores experimentais de  $\log \gamma_{\pm}$  com previsão teórica de Debye-Hückel (retas):



→ Lei é válida até  $\pm 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$  para NaCl e  $\pm 0,0004 \text{ mol kg}^{-1}$  para  $\text{MgSO}_4$ .

Influência da força iônica na solubilidade de um sal:

A solubilidade do AgCl em água a  $25^\circ\text{C}$  é de  $1,274 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ . Calcular  $\Delta G^\circ$  para a reação  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$  e a solubilidade do AgCl em  $0,020 \text{ mol kg}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4(aq)$ .

Constante de equilíbrio:

$$K = a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-) = \gamma_{\pm} \left( \frac{m(\text{Ag}^+)}{m^\circ} \right) \gamma_{\pm} \left( \frac{m(\text{Cl}^-)}{m^\circ} \right) = \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{\text{sol.}}{m^\circ} \right)^2$$

sol. = concentração de equilíbrio do AgCl (solubilidade)

Força iônica:  $I = m$  (da tabela  $I \times m$ )  $\rightarrow I = 1,274 \times 10^{-5}$

$$\rightarrow \log \gamma_{\pm} = -0,509(1,274 \times 10^{-5})^{1/2} = -1,82 \times 10^{-3} \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,996$$

$$K = 0,996^2(1,274 \times 10^{-5})^2 = 1,61 \times 10^{-10}$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,314 \cdot 298 \ln(1,61 \times 10^{-10}) = 55,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Em mistura com  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , a força iônica aumenta  $\rightarrow \gamma_{\pm}$  baixa  
 $\rightarrow \text{sol.}$  aumenta para se ajustar ao valor de  $K$ , que é constante.

Concentração do  $\text{K}_2\text{SO}_4$  é muito maior que a do  $\text{AgCl}$   $\rightarrow$  força iônica dos sais misturados é devida praticamente ao  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$$\text{Nova } I = \frac{1}{2}(1^2 \cdot (2 \cdot 0,020) + (-2)^2 \cdot 0,020) = 0,060$$

$$\rightarrow \log \gamma_{\pm} = -0,509(0,060)^{1/2} = -0,12 \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,76$$

$$\text{Solubilidade: } K = \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{\text{sol.}}{m^\circ} \right)^2 \rightarrow \text{sol.}/m^\circ = K^{1/2}/\gamma_{\pm} = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$\rightarrow \text{sol.} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ (mais solúvel agora)}$$

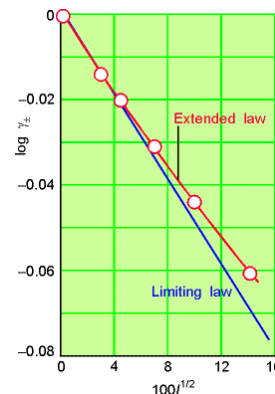
### ➤ Lei de Debye-Hückel generalizada

Para forças iônicas elevadas, coeficientes de atividade médios podem ser estimados pela lei de Debye-Hückel generalizada:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ z_-| A I^{1/2}}{1 + B I^{1/2}}$$

$B$  = parâmetro empírico  
relacionado à distância mínima  
entre os íons

Lei é válida para concentrações  
de no máximo  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$



Leis limite e estendida de Debye-Hückel  
para eletrólito uniunivalente.

- Equilíbrio químico

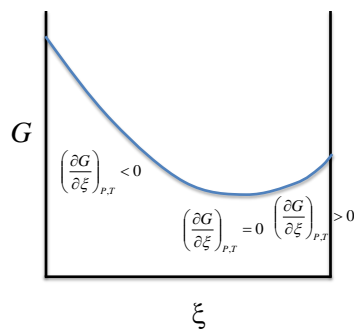
Para cada participante  $i$  de uma reação:

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln a_i$$

Calculando-se como a energia livre do sistema varia conforme a mistura reacional evolui:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \Delta G_r = \Delta G_r^\theta + RT \ln Q$$

Exemplo:  $2A + B \rightarrow 3C + (1/2)D$



$\xi$  = grau de avanço da reação  
 $Q$  = quociente da reação

$$Q = \frac{a_C^3 a_D^{1/2}}{a_A^2 a_B}$$

Equilíbrio:  $\Delta G_r = 0 \rightarrow Q = K \rightarrow \Delta G_r^\theta = -RT \ln K$