

PROPRIEDADES DE ÍONS EM SOLUÇÃO

Prof. Harley P. Martins filho

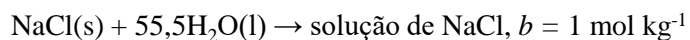
- Propriedades termodinâmicas de substâncias em solução

I. Entalpias de formação de substâncias em solução

Formação de solução de 1 mol de NaCl em 1 kg (55,5 mols) de água ($b = 1 \text{ mol kg}^{-1}$):



Medida indireta da entalpia do processo através da entalpia de solução de um mol de NaCl em 1 kg de água:



$$\Delta H^\circ_{\text{solução}} = \Delta H_f^\circ(\text{solução de NaCl}, b = 1) - 55,5\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{s})$$

(1)

→ Medida de $\Delta H^\circ_{\text{solução}}$, juntamente com valores tabelados de $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ e $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{s})$, permite determinar $\Delta H_f^\circ(\text{solução de NaCl}, b = 1)$

Tratamento alternativo convencional: expressar $\Delta H_f^\circ(\text{sol. de NaCl}, b = 1)$ como uma composição de contribuições:

$$\Delta H_f^\circ(\text{sol. de NaCl}, b = 1) = 1 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{aq}, b = 1) + 55,5 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{sol. de NaCl}, b = 1) - 55,5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{aq}, b = 1)$$

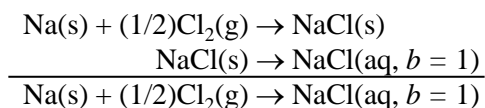
$$\rightarrow \text{Equação (1): } \Delta H^\circ_{\text{solução}} = \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{aq}, b = 1) - \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{s})$$

A entalpia de solução assim definida corresponde formalmente ao processo de solução $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{aq}, b = 1)$,

aonde não se considera explicitamente a transformação sofrida pela água no processo de solução. O $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{aq}, b = 1)$ assim definido é uma **propriedade molar aparente**, que inclui os efeitos da transformação do solvente no processo considerado e é a quantidade tabelada convencionalmente como a entalpia de formação da solução de eletrólitos. Pode-se determiná-la invertendo-se a equação acima para $\Delta H^\circ_{\text{solução}}$:

$$\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{aq}, b = 1) = \Delta H^\circ_{\text{solução}} + \Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{s})$$

Interpretando esta equação como uma aplicação da lei de Hess, a formação do $\text{NaCl}(\text{aq}, b = 1)$ é a soma do processo de solução do NaCl com a formação do $\text{NaCl}(\text{s})$:



II. Capacidades caloríficas de substâncias em solução

Solução de 1 mol de HCl dissolvido em 1 kg de água: Valor medido para $C_p^\circ(\text{solução})$ é 4042,25 J K⁻¹.

Mas definimos que $C_p^\circ(\text{solução}) = n_{\text{HCl}}C_{p,m}^\circ(\text{HCl, aq, } b = 1) + n_{\text{H}_2\text{O}}C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O, l})$

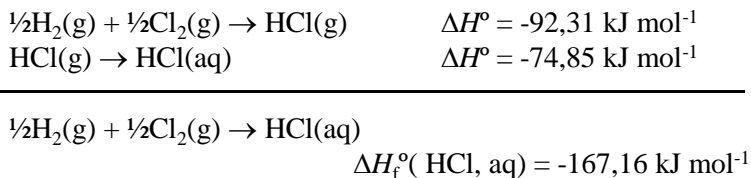
$$\rightarrow C_{p,m}^\circ(\text{HCl, aq, } b = 1) = (4042,25 - 55,5 \cdot 75,291)/1 = -136,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Esta é a **capacidade calorífica molar aparente** do HCl(aq), que não tem sentido físico como quantidade independente da solução com água, mas que pode ser usada para calcular ΔC_p de reações que envolvam HCl(aq).

• Propriedades termodinâmicas de íons em solução

I. Funções termodinâmicas de formação

Segundo o exposto acima, podemos determinar a entalpia de formação do HCl(aq):



Queremos definir as propriedades termodinâmicas de formação dos íons isolados:



de modo que para uma propriedade X , $\Delta X_f^\circ(\text{HCl}, \text{aq}) = \Delta X_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta X_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$, onde X pode ser H , S , G , C_p etc. Para a entalpia, por exemplo,

$$\Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{aq}) = \Delta H_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Mas o valor experimental de $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}(\text{aq}))$ não permite determinar as duas entalpias de formação dos íons.

Convenção: $\Delta H_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$, em todas as temperaturas

$$\rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

As entalpias de formação de outros íons são então determinadas sucessivamente.

Exemplo:



$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq}) &= \Delta H_f^\circ(\text{AgCl}, \text{aq}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) \\ &= -61,58 - (-167,16) \\ &= 105,58 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

De modo análogo, define-se capacidades caloríficas para íons em solução em função das capacidades caloríficas molares aparentes das soluções:

$$C_{p,m}(\text{HCl}, \text{aq}) = C_{p,m}(\text{H}^+, \text{aq}) + C_{p,m}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -136,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Convenção: $C_{p,m}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$, em todas as temperaturas

$$\rightarrow C_{p,m}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -136,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

➤ Energias de Gibbs de íons em solução

Convenção: $\Delta G_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$, **em todas as temperaturas**

Exemplo: $\Delta G_f^\circ(\text{HCl}, \text{aq}) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\rightarrow \Delta G_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) &= \Delta G_f^\circ(\text{HCl}, \text{aq}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) \\ &= -131,23 - 0 \\ &= -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

➤ Entropias de íons em solução

Exemplo: $\Delta S_f^\circ(\text{HCl}, \text{aq}) = (\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ)/T = -120,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\rightarrow -120,4 &= S_m^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + S_m^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) - (\frac{1}{2}S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2}S_m^\circ(\text{Cl}_2, \text{g})) \\ &= S_m^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + S_m^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) - 176,877\end{aligned}$$

Convenção: $S_m^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$, **em todas as temperaturas**

$$\begin{aligned}\rightarrow -120,4 &= 0 + S_m^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) - 176,877 \\ \rightarrow S_m^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) &= 56,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

→ Como entropias são relativas à do íon H^+ , íons com entropia mais baixa que a do H^+ terão entropia **negativa**

$$\begin{aligned}S_m^\circ(\text{sol. de MgSO}_4, b=1) &= 1 \cdot S_m^\circ(\text{Mg}^{2+}, \text{aq}) + 1 \cdot S_m^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{aq}) \\ &\quad + 55,5 \cdot S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= (-138,1 + 20,1) + 55,5 \cdot 69,91 \\ &= -118,0 + 3880,0\end{aligned}$$

→ O MgSO_4 contribui no sentido de abaixar a entropia da solução. A entropia molar aparente de um íon é determinada pela sua capacidade de organizar o sistema, solvatando-se com moléculas de água. Íons menores e com carga mais alta (Mg^{2+}) tenderão portanto a contribuir para um abaixamento da entropia da solução.