

## 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.

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

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

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

### ➤ 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  $\gamma_+ \gamma_- \rightarrow$  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:

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

$$\text{Assim, } G_m = 1 \cdot \mu_+ + 1 \cdot \mu_- = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} + \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$= G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \gamma_{\pm} = G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}^2$$

$$= G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \text{ (mesmo resultado anterior)}$$

É possível mostrar a validade do conceito para um eletrólito genérico  $M_p X_q$ , com a definição geral  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$ . Neste caso,

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

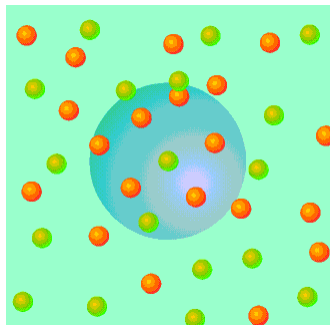
$$= G_m^{\text{ideal}} + pRT \ln \gamma_{\pm} + qRT \ln \gamma_{\pm} = G_m^{\text{ideal}} + (p+q)RT \ln \gamma_{\pm}$$

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

### ➤ A lei limite de Debye-Hückel

Interações eletrostáticas são a fonte de não-idealidade das soluções de eletrólitos.

Modelo da organização de uma solução:



→ A **atmosfera iônica** imediata em torno de um dado íon é um conjunto de contra-íons de carga oposta → energia potencial do íon é abaixada pela interação eletrostática →  $G_m - G_m^{\text{ideal}} < 0 \rightarrow \gamma_{\pm} < 1$ .

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

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:

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

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

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

Considerando a carga inicialmente diluída no espaço vazio, o trabalho para se transportar uma carga  $dq$  de um ponto com potencial elétrico nulo a um ponto com potencial  $\phi$  é  $dw = \phi dq$ .

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):

$$\phi_{atmos} = -\frac{QI^{1/2}}{C} \quad \rightarrow \quad dw = -\frac{QI^{1/2}}{C} dq$$

$I$  é a força iônica da solução, que representa uma “concentração de carga” da solução:  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i / b^o)$

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

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

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

Para carregar um mol de um eletrólito com fórmula  $M_p X_q$ :

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

Cálculo de  $\gamma_{\pm}$ :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{G_m - G_m^{ideal}}{RT(p+q)} = \frac{W_{\max, extra}}{RT(p+q)} = \frac{-(pz_+^2 + qz_-^2)(I^{1/2}/C'')}{RT(p+q)}$$

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

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

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

Fator mais importante para a força iônica é o número de carga do íon  $z_i$ . A lei é estritamente obedecida para  $b$  tendendo a zero.

Constante  $A$  (0,509 para água a 25°C) depende da permissividade elétrica do solvente.

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

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

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

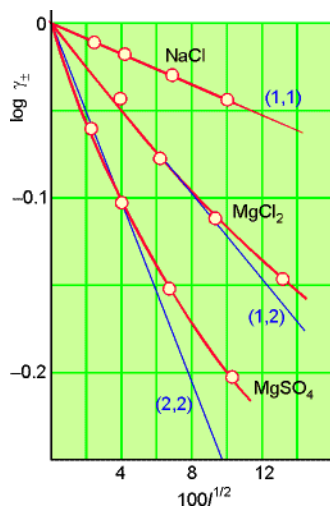
$$\rightarrow \gamma_{\pm} = 0,920$$

Relação geral  $I \times b$

	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  $b$ , na qual os íons são M<sup>3+</sup> e X<sup>2-</sup>, é  $15b/b^\circ$

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 MgSO<sub>4</sub>.

Atkins e de Paula, 7ª edição, exercício 10.9 (a):

Calcule as massas de (a) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e, separadamente, de (b) NaCl, quando o sal é adicionado a uma solução de KNO<sub>3</sub> (aq) 0,150 molal (mol kg<sup>-1</sup>), contendo 500 g do solvente, para elevar a força iônica a 0,250.

Atkins e de Paula, 7ª edição, exercício 10.12 (a):

Estime o coeficiente médio de atividade iônica, e a atividade de uma solução que é 0,010 molal de CaCl<sub>2</sub>(aq) e 0,030 molal de NaF(aq).

Influência da força iônica na solubilidade de um sal:

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

Constante de equilíbrio:

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

$\text{sol.}$  = concentração de equilíbrio do AgCl (solubilidade)

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

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

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

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

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.

$$\begin{aligned} \text{Nova } I: \quad I &= \frac{1}{2} \left( z_K^2 \left( \frac{b_K}{b^\circ} \right) + z_{\text{SO}_4}^2 \left( \frac{b_{\text{SO}_4}}{b^\circ} \right) + z_{\text{Ag}}^2 \left( \frac{b_{\text{Ag}}}{b^\circ} \right) + z_{\text{Cl}}^2 \left( \frac{b_{\text{Cl}}}{b^\circ} \right) \right) \\ &= I_{\text{K}_2\text{SO}_4} + I_{\text{AgCl}} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

➤ Lei de Debye-Hückel generalizada

Para forças iônicas elevadas, coeficientes de atividade médios podem ser estimados pela lei de Debye-Hückel generalizada (na versão para cálculo de  $\gamma$  para um íon individual):

$$\log \gamma_{\pm,i} = -\frac{z_i^2 A I^{1/2}}{1 + a_i B I^{1/2}} \quad B = 3,281 \times 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$$

$a$  = raio efetivo do íon hidratado

	Raio iônico (pm)	$a$ (pm)
F <sup>-</sup>	136	350
I <sup>-</sup>	216	300

Lei generalizada é válida até no máximo 0,1 mol kg<sup>-1</sup>