

Propriedades termodinâmicas dos íons em solução - cálculo da atividade

Thermodynamic properties of ions in solution - activity calculation

Clenilson da Silva Sousa Junior*

Marisa Nascimento**

Em função da grande interação que ocorre entre os íons em solução, o conceito de concentração se torna inadequado, sendo mais apropriado a termo atividade, pois este conceito leva em consideração o coeficiente de atividade dos íons, que são muito bem estimados em soluções diluídas e têm valores compreendidos entre 0 e 1. A presença de forte interação entre os íons em soluções eletrolíticas faz com que as propriedades termodinâmicas sejam diferentes das soluções não-eletrolíticas, isto é, soluções ideais têm certo afastamento em relação a este conceito. Diferentes modelos são descritos para determinar os coeficientes de atividades em soluções concentradas.

Palavras-chave: Soluções eletrolíticas. Coeficiente de atividade. Atividade.

Due to the interaction between ions in solution, the concept of concentration is inadequate. Thus, the term activity is a more appropriate concept, as it takes into account the activity coefficient of ions, which are very well estimated in dilute solutions, and has values between 0 and 1. The presence of strong interaction between ions in electrolyte solutions causes the thermodynamic properties to be different from non-electrolyte solutions, that is, optimal solutions have a certain deviation from that concept. Different models are described to determine the activity coefficients in concentrated solutions.

Key words: Electrolytic solution. Activity coefficient. Activity.

Introdução

As moléculas e os íons, quando unidos, formam uma solução aquosa em que interagem uns com os outros de diversas formas. Na medida em que essas interações ocorrem, observam-se mudanças no comportamento das soluções, resultando numa maior importância no estudo da química das interações em meio aquoso. Em geral, os íons e as moléculas dos solutos são solvatados pela água, ocorrendo interações entre íons de cargas opostas e entre íons e moléculas neutras. Existem duas maneiras para descrever o comportamento, ou associação, entre íon-íon ou íon-molécula (BURKIN, 2009):

* Mestre e doutorando em Engenharia Química pela UFRJ e professor de Química Analítica do IFRJ.

** Doutora em Engenharia Metalúrgica pela UFRJ e pesquisadora pelo CETEM.

- a) Todas as formas modernas para a explicação dos fenômenos de interação iônica evoluíram a partir da teoria de Debye-Hückel (1923). Essa teoria só é aplicável para soluções de eletrólitos diluídos, baseada no modelo no qual os íons eram considerados simplesmente como partículas carregadas, porém sem tamanho definido. A energia de Gibbs para o sistema era calculada considerando as interações eletrostáticas entre os íons e os seus vizinhos mais próximos.
- b) Considerar as interações como equilíbrios e descrever a extensão em que elas ocorrem, por meio de constantes de equilíbrio determinadas experimentalmente. A energia de Gibbs do sistema controla os valores dessas constantes. Neste método, as espécies são tratadas como espécies químicas e os produtos de associação são, muitas vezes, uma espécie complexa, isto é, um complexo químico.

Equilíbrio químico

Quando o sistema está em estado de equilíbrio, isto quer dizer que o sistema está em estado de “descanso”, os processos dinâmicos ocorrem continuamente para qualquer processo e, assim, as velocidades no sentido direto e inverso tomam-se semelhantes, às que asseguram que a composição total do sistema não se altera. A primeira¹ e segunda² leis da termodinâmica indicam que um sistema tende a caminhar para um estado de mínima energia e máxima entropia e estas condições devem ser, portanto, satisfeitas para um sistema atingir o equilíbrio.

Na termodinâmica, a energia livre ou energia de Gibbs (G), é definida somente em termos de funções de estado³, portanto G é uma função de estado. De um modo similar à variação entropia, a variação da energia livre de Gibbs deve ser zero para qualquer processo em equilíbrio, em um sistema de composição constante sob condições isotérmicas e isobáricas.

$$dG = 0 \quad (1)$$

¹ A primeira lei da termodinâmica é a lei de conservação da energia, na qual se observa a equivalência entre trabalho e calor. Esta lei enuncia que a energia total transferida para um sistema é igual à variação da sua energia interna (ΔU).

² A segunda lei da termodinâmica ou segundo princípio da termodinâmica expressa, de uma forma clara, que a quantidade de entropia de qualquer sistema isolado termodinamicamente tende a aumentar com o tempo, até alcançar um valor máximo.

³ Função de estado de um sistema é aquela série de circunstâncias nas quais todas as propriedades do sistema possuem valores fixos e reprodutíveis. As variáveis de estado ou funções de estado descrevem o estado de um sistema termodinâmico. As variáveis de estado referem-se apenas ao estado momentâneo do sistema e não podem descrever a sua evolução no tempo. São exemplos de funções de estado: pressão (p), temperatura (T), volume (V), entalpia (H), energia interna (U), energia livre de Gibbs (G), entropia (S) e energia livre de Helmholtz (A).

Em todos os processos, somente variações de G são usadas e não o seu valor absoluto, e para reações que ocorrem à temperatura constante (T), a variação de energia livre pode ser definida em termos de entalpia (H) e entropia (S), de acordo com a Equação 2 (BALL, 2005).

$$G \equiv H - TS \quad (2)$$

Utilizando o dG infinitesimal, obtém-se a Equação 3:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (3)$$

Como consequência do fato de que um sistema, sob temperatura e pressão constantes, tem a tendência de evoluir no sentido de minimizar a energia livre de Gibbs, a variação desta energia (dG) é um valor que indica o sentido espontâneo de uma reação, de acordo com:

- $dGr = 0$ o sistema está em equilíbrio;
- $dGr < 0$ o processo é espontâneo;
- $dGr > 0$ o processo não é espontâneo.

Ao analisar a expressão de G , em função de T , P e n_j , sendo T a temperatura, P a pressão, n o número de moles e j o índice da substância em questão, G se torna uma função de T , P e n_j , e sua diferencial total pode ser representada segundo a Equação 4 (SMITH et al., 2007).

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (4)$$

A energia livre de uma determinada reação (Equação 5), está relacionada com a energia livre molar dos reagentes e dos produtos pela expressão 6.



$$\Delta G_r = \sum nG_m(\text{produtos}) - \sum nG_m(\text{reagentes}) \quad (6)$$

sendo n é coeficiente estequiométrico da reação equilibrada. A energia livre de Gibbs para um componente i pode ser expressa em termos de atividade segundo a Equação 7:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^0 + RT \ln a_i \quad (7)$$

A atividade (a) pode ser substituída pelo termo Q , chamado quociente da reação, sendo representado pela razão entre a atividade dos produtos e atividade dos reagentes (HARRIS, 2008).

$$Q_i = \frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \quad (8)$$

Assim, substituindo a Equação 8 na Equação 7, obtém-se:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^0 + RT \ln Q_i \quad (9)$$

Para um sistema em equilíbrio, as concentrações das espécies têm seus valores de equilíbrio, e Q tem um valor especial que é conhecido com constante de equilíbrio (K_{eq}) da reação. A constante de equilíbrio tem a mesma forma do quociente de equilíbrio, porém todas as atividades são referentes ao equilíbrio reacional. A expressão para constante de equilíbrio é representada segundo a Equação 10.

$$K_{eq} = \frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \quad (10)$$

Embora o equilíbrio da maioria das reações químicas esteja muito deslocado para o lado direito ou para o lado esquerdo da reação, o verdadeiro equilíbrio pode ser calculado. A constante de equilíbrio (K_{eq}) pode ser obtida quando se aplica a lei da ação das massas⁴, segundo a Equação 11.

$$k_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (11)$$

No sistema em equilíbrio termodinâmico, isto é, quando ΔG_r se iguala a zero, a constante de equilíbrio é igual ao quociente de equilíbrio. Sendo assim, a Equação 9 pode ser transformada na seguinte Equação:

$$0 = \Delta G_i^0 + RT \ln K_{eq} \quad (12)$$

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (13)$$

Atividade Iônica

Equilíbrios químicos são descritos em termos das atividades termodinâmicas das espécies que participam nas reações químicas. Estas atividades dependem, mas

⁴ É um modelo matemático que explica o comportamento de soluções em equilíbrio dinâmico, relacionado à composição de uma mistura numa reação em equilíbrio.

geralmente, não são iguais, às concentrações da espécie por causa de desvios do comportamento ideal do sistema. Estes desvios são a origem da energia de Gibbs das soluções, e todas as correções estão todas incluídas em um único coeficiente, o chamado coeficiente de atividade. A unidade mais óbvia, quimicamente, para satisfazer a quantidade de cada espécie na solução em estudo, é a fração molar (x_i), que é a relação entre o número de mols do componente i e o número total de mols de todos os componentes presentes (SAMSON et al., 1999).

$$x_i = n_i / \sum_j n_j \quad (14)$$

Quando se trabalha com soluções, na prática, é conveniente expressar os valores das concentrações das espécies em molaridade ($mol.L^{-1}$), ou seja, o número de mols do soluto por volume, em Litros, do solvente. Isto é uma vantagem pelo fato de não incluir o valor da concentração da água, isto é, a molaridade da água, pois só são contabilizados os valores relativos aos solutos presentes na solução. Este fato só se torna válido quando não ocorre variação de temperatura e pressão fora dos valores da CNTP. Quando a composição da escala se torna independente destes fatores, considera-se, no estudo da termodinâmica das soluções, a escala de molalidade (Molal), que representa a quantidade do soluto, em mols, kilograma de solvente (BURKIN, 2009).

No caso da água existe a seguinte situação: $1000/18,0152 = 55,51$ gramas. $mols^{-1}$ de água em 1Kg deste solvente. Sendo assim, a fração molar do único soluto deverá ser:

$$x_i = m_i / (m_i + 55,51) \quad (15)$$

Potencial Químico

Em uma transformação a T e P constantes, o valor de dG pode ser representado de acordo com a Equação 16.

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \right] \quad (16)$$

Segundo Pitzer (1981), o potencial é uma das quantidades mais importantes na termodinâmica das soluções dos sistemas multicomponentes, indicando a tendência de uma substância ser transferida de uma fase para outra ou de participar de uma reação química. Em termos qualitativos, chama-se isto de “tendência de escape”, enquanto o potencial quantitativo é denominado de “potencial químico”.

O potencial químico (μ) pode ser definido como uma variação de energia livre de Gibbs em relação ao número de moles de um componente do sistema, a temperatura

e pressão constante, como podem ser representadas pelas Equações 17 e 18, sendo dn_j moles adicionados ao sistema e considerando $i \neq j$ (GRASSI, 2005).

$$\mu_i = \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \right] \quad (17)$$

$$dG = \mu_i dn_i \quad (18)$$

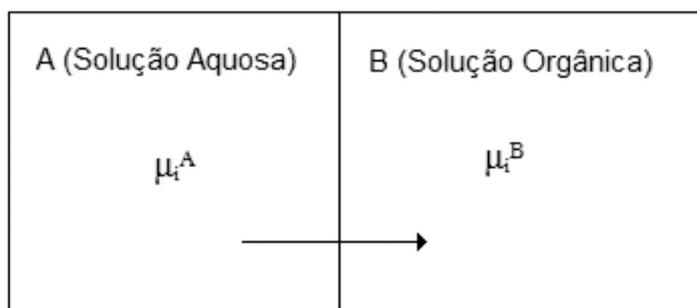


Figura 1 – Migração de dn_i mols da substância i da porção A para porção B .
Fonte: Ferreira, 2009.

A Figura 1 exemplifica um sistema hipoteticamente dividido em duas partes, A e B , sendo que da porção A , fase aquosa, migram dn_i moles da substância i para a porção B , fase orgânica. Portanto, na porção A ocorre um decréscimo de $dG_A = \mu_i^A (-dn_i)$, na energia de livre de Gibbs em relação à substância i . Ao mesmo tempo na porção B ocorre um acréscimo de G na forma de $dG_B = \mu_i^B (dn_i)$ (FERREIRA, 2009).

Pode-se observar que o potencial químico é uma propriedade intensiva⁵, que é a razão entre duas variáveis extensivas do sistema. O fato do μ ser uma propriedade intensiva é extremamente importante, pois uma propriedade intensiva tem o mesmo valor em qualquer parte do sistema, quando este se encontra em equilíbrio.

Com esse conceito de potencial químico para sistemas de duas ou mais fases, a energia livre de Gibbs total do sistema pode ser apresentada na Equação 19.

$$dG = dG^A + dG^B \rightarrow dG = -\mu_i^A dn_i + \mu_i^B dn_i = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i \quad (19)$$

De acordo com Pitzer e Mayorga (1973), para que um processo seja espontâneo, a variação de energia de Gibbs deve ser negativa ($dG < 0$), portanto, $\mu_i^A > \mu_i^B$. Sendo assim, pode-se concluir que i escoar da porção de maior valor para a de menor valor de

⁵ As propriedades dos sistemas são apresentadas como sendo extensivas se elas dependem da quantidade de matéria do sistema, isto é, volume, massa, e intensivas quando elas não dependem da quantidade de matéria do sistema, como no caso da densidade, concentração, temperatura, pressão.

potencial químico até que o potencial químico de i nas duas porções se iguale, isto é, $\mu_i^A = \mu_i^B$, consequentemente, atingindo o equilíbrio ($dG = 0$).

No equilíbrio de sistema bifásico de uma mesma substância pura, o potencial químico das substâncias A e B pode ser escrita como a igualdade das energias livres de Gibbs, segundo a Equação 20.

$$G_A = G_B \quad (20)$$

No caso de soluções diluídas de eletrólitos em água, é assumido que a atividade da água é igual a 1. Este fato não é correto em termos termodinâmicos e pode ocasionar erros nos cálculos. Em geral, quando uma solução está em equilíbrio com o seu vapor, o potencial químico de cada componente da solução pode ser igual ao potencial de cada componente no seu vapor.

$$\mu_i^{\text{solução}} = \mu_i^{\text{vapor}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (21)$$

em que p_i é a fugacidade de i sobre a solução. Isto pode ser tomado como sendo a pressão parcial de vapor de i , se as soluções obedecem à Lei de Raoult⁶.

Todas as soluções muito diluídas têm o comportamento ideal e, em soluções concentradas, os desvios da idealidade são permitidos pela multiplicação da fração molar pelo coeficiente de atividade (LEE et al., 2001).

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (22)$$

sendo p_i^0 a pressão de vapor do componente i puro à temperatura da solução, sendo assim, a expressão 21 torna-se:

$$\mu_i^{\text{solução}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0 + RT \ln x_i \quad (23)$$

Em seguida, a diferencial da Equação 23 é:

$$d\mu_i = RT d \ln x_i \quad (24)$$

A expressão analítica do potencial químico de um componente numa mistura é:

$$\mu_i(T, p, c) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln[a_i(T, p, c)] \quad (25)$$

em que o potencial químico padrão ($\mu_i^0(T, p)$) de um componente em uma mistura líquida é definido como o potencial químico deste componente nas mesmas condições de temperatura, pressão em estado de agregação da mistura. Sua atividade por $a_i = \gamma_i(T, p, c)[i]$, sendo $\gamma_i(T, p, c)$ o coeficiente de atividade do componente i na mistura, o

⁶ A Lei de Raoult estabelece que a pressão de vapor do solvente de uma solução diluída é igual à pressão de vapor do solvente puro, multiplicada pela fração molar do solvente na solução.

qual varia com a temperatura, a pressão e a composição.

Substituindo-se a expressão analítica do potencial químico na Equação 25 e reagrupando-se os termos logarítmicos do lado esquerdo, obtém-se:

$$\sum_i \nu_i \ln[a_{i,eq}(T, p, c)] = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) \quad (26)$$

O somatório do lado direito desta última equação é a energia de Gibbs padrão de reação. Aplicando-se as propriedades da função logarítmica, obtém-se:

$$\ln\left(\prod_i [a_{i,eq}(T, p, c)]^{\nu_i}\right) = -\frac{\Delta G^0(T, p)}{RT} \quad (27)$$

O produtório no argumento do logaritmo é conhecido com constante termodinâmica de equilíbrio da reação e é, na verdade, um quociente, uma vez que ν tem valores negativos para reagentes. Sendo a constante de equilíbrio conhecida com a letra K, tem-se a seguinte Equação:

$$K(T, p) = \prod_i [a_{i,eq}(T, p, c)]^{\nu_i} = e^{-\frac{\Delta G^0(T, p)}{RT}} \quad (28)$$

A atividade é uma grandeza adimensional e assim se reflete na constante de equilíbrio. Na Equação 28, é observado que as atividades dos componentes dependem da concentração da mistura, e assim, o quociente de atividades não varia com a concentração, pois a exponencial do lado direito da Equação é constante a uma determinada temperatura e pressão. Assim, para uma determinada reação ocorrendo à temperatura e pressão constante o valor de K_{eq} é fixo e independe das quantidades de reagentes na mistura.

Atividade das soluções

As interações entre os íons são tão intensas que a substituição das atividades pelas molaridades só é válida em soluções muito diluídas, isto é, concentração total dos íons menor que 10^{-3} mol.Kg⁻¹. Em trabalhos de precisão, é indispensável operar com as próprias atividades. Uma atenção especial deve ser dedicada para as atividades dos íons em solução, especialmente para a abordagem da eletroquímica (LENZI et al., 2009).

Sendo μ^+ , o potencial químico de um cátion monovalente M⁺ e, μ^- o potencial químico de um ânion monovalente X, a energia de Gibbs total dos íons numa solução eletricamente neutra é igual à soma dessas grandezas parciais molares. A energia livre de Gibbs molar de uma solução ideal pode ser observada pela Equação 29.

$$G_{mideal} = \mu_{+ideal} + \mu_{-ideal} \quad (29)$$

Entretanto, para uma solução real de M^+ e X^- , com molalidades iguais à Equação 29 pode ser representada pela Equação 16 (KUSIK; MEISSNER, 1974).

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_{+ideal} + \mu_{-ideal} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_{mideal} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \quad (30)$$

Num eletrólito 1:1, como por exemplo, uma solução de NaCl (Na^+ e Cl^-), o coeficiente de atividade médio (equação 31) é definido pela média geométrica dos coeficientes de cada um dos íon em solução. As equações que exprimem os potenciais químicos de cada um dos íons (cátion e ânion), pode ser representado nas Equações 32 e 33.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad (31)$$

$$\mu_+ = \mu_{+ideal} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (32)$$

$$\mu_- = \mu_{-ideal} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (33)$$

Supondo que em um composto cuja fórmula seja M_pX_q que se dissolve dando uma solução com p cátions e q ânions por fórmula unitária, a energia de Gibbs molar dos íons é igual à soma das energias de Gibbs parciais molares, de acordo com a Equação 34 (FORREST; HUGHES, 1975).

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_{mideal} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \quad (34)$$

Para este tipo de substância, o coeficiente médio de atividade pode ser definido segundo a Equação 35, sendo $s = p + q$.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \cdot \gamma_-^q)^{1/s} \quad (35)$$

Para cada um dos íons, pode-se escrever a equação do potencial químico como:

$$\mu_i = \mu_{iideal} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (36)$$

A atividade ou concentração efetiva é uma ferramenta importante para contabilizar os efeitos de soluções eletrolíticas sobre os equilíbrios químicos e, está relacionada com o potencial químico (μ) de uma espécie em solução da seguinte forma:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (37)$$

sendo μ o potencial químico (μ_0) o potencial químico padrão, R o constante universal dos gases, T é a temperatura em Kelvin e a atividade.

O efeito da força iônica sobre o equilíbrio químico é quantitativamente descrito com o auxílio do conceito de atividade, simplificada pela Equação 38.

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad (38)$$

em que a_i é a atividade do íon (mol.L^{-1}), c_i é a concentração do íon (mol.L^{-1}) e γ é o coeficiente de atividade (adimensional).

Sob condições de temperatura e pressão constante, a Equação 8 pode ser representada em termos de constante de equilíbrio da seguinte maneira:

$$K_{eq} = \frac{(a_{C,eq})^c \cdot (a_{D,eq})^d}{(a_{A,eq})^a \cdot (a_{B,eq})^b} = \frac{(\gamma_{C,eq}[C]_{eq})^c \cdot (\gamma_{D,eq}[D]_{eq})^d}{(\gamma_{A,eq}[A]_{eq})^a \cdot (\gamma_{B,eq}[B]_{eq})^b} \quad (39)$$

Dessa forma, se a mistura reacional exibir comportamento ideal⁷, os coeficientes de atividade serão unitários e a constante de equilíbrio será dada pela Equação 40.

$$K_{eq} = K_c = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b} \quad (40)$$

Entretanto, se a mistura reacional exibir comportamento real, caso de soluções concentradas, os valores dos coeficientes de atividade serão diferentes de 1 e dependerão das concentrações no equilíbrio. Nesses casos, o quociente de concentração não corresponde à constante termodinâmica de equilíbrio. Se, no estado padrão, uma solução com molalidade⁸ $b_0 = 1 \text{ mol/Kg}$, na qual os íons se comportarão idealmente, a atividade se relacionará com a molalidade (b) como:

$$a = \gamma \cdot (b / b_0) \quad (41)$$

Em baixas concentrações, ou seja, γ tende a 1 e a tende a b/b_0 , quando b tende a 0, a solução se comporta idealmente, quer dizer, γ é igual a 1 (Harris, 2008).

O coeficiente de atividade γ , portanto, a atividade dos íons varia com a força iônica de forma que a substituição da concentração (c_i) pela atividade (a_i) em qualquer expressão de equilíbrio independe da força iônica.

Os coeficientes de atividade apresentam as seguintes propriedades (SKOOG et al., 2008):

➤ O coeficiente de atividade de uma molécula não carregada é

⁷ É costume definir a solução ideal como aquela que obedece à Lei de Raoult para quaisquer concentrações de seus componentes.

⁸ Molalidade ou concentração molal é a relação entre o número de mol do soluto (n_1) e a massa do solvente (m_2), em quilogramas (kg) e não pode ser expressa em outra unidade.

aproximadamente igual à unidade, independentemente da força iônica;

- Em soluções que não são muito concentradas, o coeficiente de atividade para uma dada espécie é independente da natureza do eletrólito e depende apenas da força iônica;
- A certa força iônica, os coeficientes de atividade de íons de mesma carga são aproximadamente iguais. Pequenas variações observadas podem ser relacionadas com o diâmetro efetivo dos íons hidratados;
- O coeficiente de atividade de um determinado íon descreve seu comportamento efetivo em todos os equilíbrios nos quais ele participa.

Correção da atividade do solvente

Uma forma alternativa de lidar com os desvios da idealidade que é frequentemente utilizada para o solvente é a utilização da equação do coeficiente osmótico de Bjerrum (Φ).

$$\mu_i^{\text{solução}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0 + \phi RT \ln x_i \quad (42)$$

O coeficiente de atividade é a quantidade na qual a pressão de vapor do solvente, quando multiplicado pela pressão de vapor da solução ideal, obtém a pressão de vapor da solução real da mesma concentração. Esse conceito é muito utilizado em físico-química, geralmente quando se estuda a elevação do ponto de ebulição, a diminuição do ponto de congelamento e a diminuição da pressão osmótica de líquidos em relação à concentração dos solutos. O coeficiente osmótico molal é definido como:

$$\ln a_s = -\frac{vmW_s}{1000}\phi \quad (43)$$

em que a_s é a atividade do solvente e W_s é o peso molecular do solvente, m é a molalidade do soluto e, no caso de se tratar de um eletrólito, v é o número de íons produzidos quando uma unidade de fórmula dela se dissocia na solução. No caso da água temos:

$$\ln a_w = -\frac{18.0152vm}{1000}\phi \quad (44)$$

Como um exemplo, a 25°C, uma solução 2 molal de cloreto de potássio tem uma atividade de 0,9364, v é igual a 2 e m igual a 2 de modo que:

$$\ln 0,9364 = -0,06571 = -0,07206\phi$$
$$\phi = 0,9121$$

Se a solução contém mais de um soluto, a equação para $\ln a_w$ pode ser usada se o termo vm for substituído pelo somatório de todos os solutos presentes.

A atividade do solvente pode ser determinada medindo-se a pressão de vapor inicial sobre a solução e comparando-se com o valor da pressão de vapor ideal da solução de mesma concentração. No passado, era realizado experimentalmente o método isobárico, no qual as soluções salinas a serem estudadas eram deixadas para entrar em equilíbrio com as soluções das substâncias de referência para que os valores exatos dos coeficientes fossem conhecidos através de uma ampla gama de concentrações. Substâncias de referência mais usadas são: NaCl, KCl, CaCl₂, H₂SO₄ e para monoelétrólitos, sacarose (BURKIN, 2009).

Conhecidas quantidades dessas substâncias são colocadas em recipientes, em soluções de concentrações adequadas e são deixadas em temperatura constante para que sirvam como soluções salinas úteis para investigações de efeitos comparativos. O coeficiente osmótico ou coeficiente de atividade da água pode ser usado para calcular a atividade dos solutos por meio de uma variedade analítica ou por métodos gráficos.

Conclusão

A junção de moléculas e íons compõe uma solução aquosa em que interagem uns com os outros de diversas formas. Em geral, íons e moléculas provenientes de um soluto são solvatados pela água e, a interação ocorre entre espécies de cargas opostas e entre moléculas e íons. A presença de forte interação entre os íons em soluções eletrolíticas faz com que as propriedades termodinâmicas sejam diferentes das soluções não-eletrolíticas, isto é, soluções ideais têm certo afastamento em relação a este conceito e sendo assim, o cálculo da atividade dos solutos e/ou espécies presentes em solução leva em conta os desvios em relação ao comportamento ideal, corrigindo o valor da concentração das soluções.

Referências

BALL, D. W. *Físico-Química*. São Paulo: Thomson, 2007. v.1.

BURKIN, A. R. *Chemical Hydrometallurgy: Theory and principles*. London, UK: Imperial College Press, 2009.

FERREIRA, I. L. S. *Modelagem da extração de níquel em meio sulfúrico por D2EHPA*. 2009. 123p. Trabalho final (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2009.

FORREST, C.; HUGHES, M. A. The modeling of equilibrium data for the liquid-liquid extraction of metals. *Hydrometallurgy*, v. 1, p. 25-37, 1975.

GRASSI, E. L. *Estudo da incrustação em saturador de cloreto de sódio em umidade de produção de cloro-soda*. 2005. 231p. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, São Paulo, SP, 2005.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

KUSIK, C. L.; MEISSNER, H. P. Calculating activity coefficients in hydrometallurgy – a review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 2, p.105-115, 1974.

LEE, M. S.; AHN, J. G.; SON, S. H. Modeling of solvent extraction of zinc from sulphate solutions with D2EHPA. *Materials Transactions*, v. 42, p. 248-2552, 2001.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. *Introdução à Química da Água: Ciência, vida e sobrevivência*. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

PITZER, K. S. *Thermodynamics*. 3ª ed. Editora New York, USA: McGraw-Hill, 1981.

PITZER, K. S.; MAYORGA, G. Thermodynamics of electrolytes, II: Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, p. 2300-2308, 1973.

SAMSON, E.; LEMAIRE, G.; MARCHAND, J.; BEAUDOIN, J. J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science*, v. 15, p. 285-293, 1999.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos da Química Analítica*. 8ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7ª ed. São Paulo: LTC, 2007.

Artigo recebido em: 21 abr.2011

Aceito para publicação em: 25 jul.2011

