Determinação de Coeficientes de Actividade de soluções electrolíticas pelas relações de Debye-Hückel

— alguns comentários

M.F. Camões^a
L.M. Abrantes^a

O modelo de Debye-Hückel para soluções electrolíticas pretende justificar o afastamento a um comportamento ideal; baseia-se num tratamento estatístico de sistemas onde se consideram determinado tipo de interações, advenientes das forças iónicas. Apesar das suas limitações intrínsecas, é de aplicação generalizada, sendo matéria corrente dos programas curriculares. Vencidas as dificuldades de carácter matemático, inerentes à formulação teórica, o estudante é, usualmente, conduzido a relações que possibilitam o cálculo de coeficientes de actividade iónicas médios*.

O presente trabalho tem como objectivo realçar alguns aspectos importantes, geralmente omissos na exposição do assunto, sem os quais os valores obtidos são passíveis de interpretação indevida.

Considerando, por simplicidade, uma solução binária, os potenciais químicos do solvente, μ_s , e do soluto, μ_x , são expressos em função das respectivas actividades, a_s e a_x ,

$$\mu_s = \mu_s^\ominus + RT \ln a_s = \mu_s^\ominus + RT \ln f_s x_s \quad (1)$$

$$\mu_x = \mu_x^\ominus + RT \ln a_x = \mu_x^\ominus + RT \ln f_x x_s \quad (2)$$

onde $\mu^\ominus$ representa o potencial químico do estado padrão, x a concentração em fracção molar e f o factor correctivo, coeficiente de actividade. Este traduz o afastamento da solução real do caso de idealidade

$$\mu - \mu^\ominus = RT \ln f, \quad (3)$$

onde $\mu^\ominus$ é o potencial químico da situação ideal. Recorrendo às escalas práticas de concentração, molar, m , e molar, c , (por razões bem conhecidas deve privilegiar-se a primeira), a relação (2) é, respectivamente, expressa por

$$\mu_s = \mu_{m,s}^\ominus + RT \ln \gamma_s m_s \quad (4)$$

ou

$$\mu_s = \mu_{c,s}^\ominus + RT \ln \gamma_s C_s \quad (5)$$

onde $\mu_{m,s}^\ominus$ e $\mu_{c,s}^\ominus$ são os potenciais dos estados padrão, γ_s e γ_c os coeficientes de actividade do soluto nas respectivas escalas.

No caso dum electrólito $M_{\delta^+} X_{\delta^-}$ em solução, o potencial químico do soluto, μ_x , advém da aditividade dos potenciais relativos às espécies iónicas i, j ,

$$\mu_x = \mu_{i^+} + \mu_{j^-} \quad (6)$$

conduzindo à relação

$$\mu_x = \mu_x^\ominus + \nu RT \ln \vartheta_{\pm} f_{\pm} x \quad (7)$$

ou, nas escalas práticas, removendo por simplicidade o índice s ,

$$\mu = \mu^\ominus + \nu RT \ln \vartheta_{\pm} \gamma_{\pm} m \quad (8)$$

$$\mu = \mu^\ominus + \nu RT \ln \vartheta_{\pm} \gamma_{\pm} c \quad (9)$$

obtidas através da introdução das grandezas médias

$$\vartheta_{\pm} = (\vartheta_+ \vartheta_-)^{1/\nu} \quad (10)$$

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (11)$$

e de

$$\vartheta = \vartheta_+ + \vartheta_- \quad (12)$$

Os coeficientes de actividade podem ser determinados por via experimental, recorrendo a qualquer técnica que, em princípio, meça directa ou indirectamente o potencial químico, seja do soluto, seja do solvente, face ao inter-relacionamento existente pela equação de Gibbs-Duhem

$$X_s d\mu_s + x_s d\mu_x = 0 \quad (13)$$

Naturalmente, em casos concretos, a opção experimental recai sobre o método que propicie a maior simplicidade e rigor, condicionada pela solubilidade do electrólito, gama de concentração, natureza do solvente, temperatura e pressão do sistema.

Pela sua importância, como forma independente de avaliar a actividade do soluto e como complemento da informação obtida através de medidas isopiésticas do solvente, dentro das determinações directas destaca-se a Potenciometria — implicando a existência de eléctrodo reversível adequado.

O sistema mais rigoroso é

$$\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+_{(m)} \text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag} \quad (14)$$

obtendo-se o coeficiente de actividade através da medição da f.e.m., E , da célula (14),

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\pm}^2 \quad (15)$$

A reprodutibilidade dos resultados é da ordem de $\pm 0,02$ mV, a que corresponde um erro de 2 na 4.^a casa decimal de $\log \gamma_{\pm}$, i.é., $\pm 0,05\%$ em $\gamma_{\pm}$. Este rigor é, no entanto, condicionado pelo da preparação das soluções

* A teoria permite o cálculo de coeficientes individuais. No entanto, a compatibilização com a realidade experimental justifica o critério aceite

^a CECUL, Faculdade de Ciências de Lisboa

e do conhecimento das suas concentrações, temperatura e ruído do equipamento. Outros sistemas fornecem valores de E menos rigorosos. Mesmo com uma aproximação de ± 1 mV obtém-se o coeficiente de actividade com um erro de $\pm 2,5\%$, muitas vezes suficiente para testar aspectos teóricos e, com certeza, melhor aproximação que considerar $\gamma_{\pm} = 1$, isto é, um comportamento ideal.

Nos métodos indirectos, a técnica isopiética, baseada em diferenças da pressão de vapor no solvente (água), é a mais vulgarizada. O coeficiente de actividade do solvente é calculado a partir do coeficiente osmótico, ϕ ,

$$\phi = -\frac{55,51 \ln a_s}{\sum_i \nu_i m_i} \quad (16)$$

A principal vantagem reside no facto duma pequena diferença da actividade do solvente — a que corresponde, porém, uma diferença muito superior para o soluto — ser significativamente ampliada nos correspondentes valores de ϕ , como se exemplifica na Tabela 1.

TABELA 1
Actividade e Coeficiente Osmótico da Água
Solução aquosa 1 mol kg⁻¹ Na Cl, a 25°C

Solução	a_s	ϕ
Real	0,9668	0,936
Ideal ($a_s = x_s$)	0,9652	0,982

A obtenção de valores por via experimental para o maior número possível de soluções é altamente desejável. No entanto, tal tarefa é dificultada, ou mesmo impossibilitada, face a questões processuais ou limitação temporal.

Assim, o desenvolvimento dum modelo matemático lógico e amplamente testado é indispensável, quer como meio de confirmação quer para avaliar/prever valores de sistemas não testados.

Nesse âmbito, embora limitado na simplicidade postular [1], o modelo de Debye-Hückel equaciona o desvio da realidade gerado pelas forças iónicas, através do cálculo do trabalho, W , necessário para carregar electricamente o equivalente sistema ideal, mantendo a mesma distribuição. Com base num raciocínio formalmente electrostático, usa a lei da distribuição de Boltzmann para determinar a distribuição média da carga na vizinhança de um ião. Recorrendo a necessárias simplificações matemáticas e aproximações de natureza física que obrigam a assumir um carácter de extrema diluição para a solução, obtém-se

$$\Delta\mu = \mu - \mu^0 = W = L \int_{\infty}^{\infty} \Psi(o) dq, \quad (17)$$

onde $\Psi(o)$ representa o potencial produzido num ião de referência pelos restantes presentes na solução.

Atendendo a (3),

$$\ln f = \frac{W}{RT} \quad (18)$$

que por dedução matemática [1] conduz a

$$\log f_i = -\frac{A Z_i^2 I^{1/2}}{1 + B a_i I^{1/2}}, \quad (19)$$

onde i denota uma espécie iónica de carga $Z_i e$.

A equação (19) converte-se na usual expressão de utilização prática, com validade razoável até $I = 0,1$

$$\log f_{\pm} = -Z_{\pm} | Z_{\pm} | \frac{A I^{1/2}}{1 + B a_i I^{1/2}} \quad (20)$$

Para soluções fortemente diluídas, $B a_i I^{1/2} \ll 1$ ($I \leq 10^{-3}$), tem-se a conhecida lei limite

$$\log f_{\pm} = -Z_{\pm} | Z_{\pm} | A I^{1/2} \quad (21)$$

Deve colocar-se a questão: são as constantes A e B independentes da escala de concentrações adoptada para o cálculo da força iónica I ?

A Tabela 2 mostra que não, chamando a atenção para a coerência com a relação $c \approx \rho m$, válida em soluções muito diluídas. A Tabela 3 concretiza e exemplifica a inferência.

TABELA 2
Cálculo de A e B nas escalas práticas de concentração

Molal (m)	Molar (c)
$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$	$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$
$A = \frac{1,825 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \sqrt{qS}$	$A = \frac{1,825 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$
$B = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}} \sqrt{qS}$	$B = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}}$

TABELA 3
Constantes da equação de Debye-Hückel a várias temperaturas [2]

t°/C	A		B	
	conc/mol dm ⁻³	conc/mol kg ⁻¹	conc/mol dm ⁻³	conc/mol kg ⁻¹
15	0.5002	0.5000	0.3267	0.3266
25	0.5092	0.5085	0.3286	0.3281
35	0.5190	0.5175	0.3307	0.3297
45	0.5296	0.5270	0.3330	0.3314
55	0.5410	0.5371	0.3353	0.3329
65	0.5534	0.5480	0.3379	0.3346
75	0.5668	0.5596	0.3406	0.3363
85	0.5814	0.5722	0.3434	0.3380
95	0.5972	0.5857	0.3466	0.3399

Mas, mais importante é realçar a incorrecção, vulgarmente verificada, de considerar o coeficiente de actividade calculado por (20) ou (21) como o correspondente à escala utilizada na determinação de I , isto é

$$m \triangleq \gamma_{\pm}$$

$$c \triangleq \gamma_{\pm}$$

o que é obviamente *incorrecto* pois, independentemente da escala usada para a força iónica (e respectivas constantes A e B), o coeficiente de actividade *obtido* será sempre o correspondente à fracção molar $f_{\pm}$.

Com efeito, a teoria determina a variação do potencial químico referente às interacções ião-ião relativamente à solução ideal.

Exemplificando para a escala molal

$$\mu = \mu_m^0 + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m}{m_0} \quad (22)$$

onde $m_0 = 1$ mol kg⁻¹.

Uma vez que $\gamma_{\pm} = f_{\pm} x_s$ [3]

$$\mu = \mu_m^0 + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} f_{\pm} x_s \frac{m}{m_0} \quad (23)$$

sendo

$$\mu^{\circ} = \mu_m^{\circ} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} x_S \frac{m}{m_0} \quad (24)$$

$$\mu - \mu^{\circ} = \vartheta RT \ln f_{\pm} \quad (25)$$

A "confusão" [4,5] advém de, nas escalas práticas, se considerar como potencial químico da solução ideal

$$\mu^{\circ} = \mu_m^{\circ} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} m \quad (26)$$

ou

$$\mu^{\circ} = \mu_c^{\circ} + \vartheta RT \ln \vartheta_{\pm} c \quad (27)$$

em vez da expressão correcta, relação (24) ou equivalente para o caso da escala molar.

Embora, na aplicação a soluções muito diluídas — o limite de validade da teoria seja 10^{-2} mol kg⁻¹ — e em solvente aquoso, se obtenha

$$f_{\pm} \approx \gamma_{\pm} \approx y_{\pm} \quad (28)$$

como se exemplifica para um electrólito simétrico com $m = 10^{-2}$ mol kg⁻¹

$$\gamma_{\pm} = f_{\pm} x_S = f_{\pm} \frac{1}{\vartheta m M_S + 1} = 0,9996 f_{\pm} \quad (29)$$

importa explicitar perfeitamente o rigor do conceito, evitando eventuais erros em situações diversas dos casos mais vulgares, nomeadamente:

Determinação correcta do coeficiente de actividade quando se utilizam leis estendidas

$$f_{\pm} = -Z_{+} |Z_{-}| \frac{A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} + C I \quad (30)$$

aplicáveis a soluções mais concentradas

Ex.: NaCl, 1 m, $\gamma_{\pm} = 0,9653 f_{\pm}$

Soluções em solventes orgânicos de elevada massa molecular

Ex.: CH₃CONHCH₃, 0,03 m, $\gamma_{\pm} = 0,9959 f_{\pm}$

Uso de modelos mais sofisticados aplicáveis a casos particulares e cobrindo concentrações elevadas

Ex.: Electrólito simétrico, meio aquoso, $m = 2$, $\gamma_{\pm} = 0,9328 f_{\pm}$

Referências

- [1] J.O'M. Bockris e A.K.N. Reddy, «Modern Electrochemistry», Plenum, 3.^a ed. (1972)
- [2] G. Kortum, «Treatise on Electrochemistry», Elsevier, Amsterdam, 2.^a ed. (1965)
- [3] Luisa M.D.A. Abrantes e M. Filomena G.F.C. Camões, «Soluções Iónicas: Sobre os Conceitos de Estado Padrão e Potencial Padrão de Eléctrodo», Submetido à Rev. Port. Quím.
- [4] J.P. Morel, J. Chem. Educ., 57, 246 (1980)
- [5] G. Jaucso e D.V. Feuby, J. Chem. Educ., 60, 382 (1983)

SOPOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE SERVIÇO ESCOLHA - EFICIÊNCIA

PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!

Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12 - 1.º
TEL. (01) 259 44 62 - 259 46 15

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

Jasco®

O HPLC INTELIGENTE

O ÚNICO SISTEMA MODULAR DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICÁCIA QUE LHE PODE OFERECER:

- Bomba controlada a microprocessador, totalmente programável, com possibilidade de formação de sistemas de baixa e alta pressão, da adaptação a técnicas analíticas e preparativas.
- Grande variedade de detectores (UV-VIS, Fluorimétrico, Índice de Refracção, Electroquímico).
- Possibilidade de automatização total com controlador e injector automático.

O SISTEMA QUE CRESCE COM AS SUAS NECESSIDADES!

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

R. Camões, 835 • 4000 PORTO
- 40 25 05 • Telex 22177 ELNOR P
R. Sarmento de Beires, 38-B • 1000 LISBOA
- 80 54 45 • Fax 80 59 48

ELNOR

EQUIPAMENTOS TÉCNICOS E DE LABORATÓRIO S.A.