Química Analítica Básica:

Equilíbrios Iônicos em Solução Aquosa

João Carlos de Andrade^{1*}

dandrade@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Setembro de 2009

Palavras-Chaves

Equilíbrios
Eletrólitos
Atividade
Coeficiente de Atividade
Força Iônica
Debye-Hückel
Cinética
Termodinâmica

Resumo

Obedecendo à lei fundamental da natureza que diz: “um sistema físico ou químico sempre tende a provocar uma mudança irreversível de algum estado de não-equilíbrio inicial, para um estado de equilíbrio final”, as reações químicas podem ser definidas como processos em que diferentes substâncias interagem entre si, ocorrendo um rearranjo de átomos que acaba alterando completamente as características iniciais das substâncias envolvidas, tendendo a uma situação de equilíbrio. Neste artigo mostram-se, concisamente, os aspectos cinéticos e termodinâmicos dos estados de equilíbrio em solução aquosa.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução

A observação de simples evidências, tais como a liberação de gases, a alteração de cor, a formação de precipitado, a liberação ou absorção de energia na forma de calor, a liberação de eletricidade ou luz, etc, permite diferenciar os estados final e inicial de um sistema.

Geralmente os componentes da reação (neste caso, os solutos) precisam de um meio reacional (o solvente) para interagir e, como a maior parte das reações químicas mais comuns usadas em laboratório ocorre em solução aquosa (os solutos estão dissolvidos no solvente água),

estas serão os únicos tipos a serem consideradas nesse texto. As interações entre os solutos e a água (solvente) são processos complexos, que envolvem a liberação ou absorção de calor e mudanças no ambiente do soluto e na estrutura e propriedades do solvente. Assim, os processos de dissolução e de solvatação podem ser considerados primariamente como reações químicas.

Cada espécie iônica é rodeada por camadas de moléculas de solvente (solvatação), firmemente ligadas por forças do tipo íon-dipolo², altamente orientadas, para formar a Camada de Hidratação Primária. Zonas subsequentes, de caráter eletrostático (referente ao íon central), são

¹ O autor agradece a colaboração de Alessandra Franchi Barbosa na preparação dos diagramas.

² As forças íon-dipolo são forças de atração eletrostáticas entre íons e moléculas que possuam dipolo elétrico. Os cátions atraem as partes negativas das moléculas polares (neutras) e os ânions as partes positivas.

* Autor para contato

Figura 1. Diagrama bi-dimensional simplificado indicando várias camadas de hidratação de cátions e ânions em solução aquosa. A representação gráfica não está em escala

formadas continuamente. Quanto maior a distância do íon central, menor a intensidade destas interações.

A viscosidade é uma das propriedades das soluções mais afetadas pela dissolução de um soluto. Por exemplo, considerem-se soluções diluídas, de mesma concentração, de NaCl, LiCl, KCl e RbCl, com viscosidades V_1 , V_2 , V_3 e V_4 , respectivamente. Sabe-se que $V_1 > V_{H_2O}$, $V_2 > V_1$, $V_3 \leq V_{H_2O}$ e $V_4 < V_3$. Quando o íon induz o efeito de construção de estruturas tipo água (do inglês, *WSM: water structure maker*) ocorre o aumento da viscosidade do meio em relação à da água pura. Quando o íon tem o efeito de quebra destas estruturas (do inglês, *WSB: water structure breaker*), a viscosidade diminui. De um modo geral, quanto maior a densidade de carga do íon, maior o efeito WSM.

As reações químicas são descritas através de equações, que se constituem numa linguagem própria, onde as fórmulas dos reagentes são escritas à esquerda e as dos produtos à direita, conectadas por uma flecha (no caso de reações irreversíveis) que aponta dos reagentes (substâncias que se

combinam na reação) para os produtos (substâncias que se formam).

REAGENTES → PRODUTOS

Por exemplo, o magnésio é um metal que reage vigorosamente com o ácido clorídrico. Quando um pequeno pedaço de magnésio metálico é colocado dentro de um recipiente contendo HCl concentrado, hidrogênio gasoso é formado rapidamente. Para representar qualitativamente o fenômeno observado, utiliza-se uma equação química balanceada (em massa e cargas), incluindo apenas os reagentes que sofreram as transformações químicas e os produtos formados:

Figura 2. Representação gráfica da dissolução de magnésio metálico em solução de HCl. Esta reação é irreversível porque o gás H₂ é liberado para o ambiente (sistema aberto). Os desenhos não estão em escala.

O uso de equações químicas para a transmissão de

informações quantitativas baseia-se numa antiga e importante observação realizada no século XVIII pelo famoso cientista francês Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), que introduziu a lei da conservação das massas. John Dalton (1766-1844) interpretou essa lei como se os átomos não fossem criados e nem destruídos em uma reação, mas sim transformados. Desse modo, se houver a reação de um número de átomos de um determinado elemento químico, este mesmo número de átomos deve constar, de alguma forma, nos produtos da reação.

Assim, ao se representar uma reação por uma equação, o número de átomos que constituem os reagentes deve ser igual ao número de átomos que constituem os produtos. A operação associada a esse princípio é denominada balanceamento da equação química. Na equação acima, os números que aparecem multiplicando as entidades químicas (por ex., o número 2 multiplicando o íon H_3O^+) são chamados de coeficientes estequiométricos. Quando o mesmo número de átomos de cada elemento aparece em ambos os lados da seta, a expressão é dita balanceada.

“A equação química mostra como os átomos são rearranjados em uma reação química. Os coeficientes estequiométricos indicam as quantidades relativas de substâncias (reagentes e produtos) que fazem parte da reação.”

Da mesma forma, o princípio da eletroneutralidade do sistema deve ser mantido, tal que a quantidade de matéria de cargas positivas (em mol) seja igual à de cargas negativas.

Rigorosamente, os estados de agregação dos reagentes e produtos também devem ser indicados nas equações químicas (ex: sólido_(s), líquido_(l), gás_(g), vapor_(v) e solução aquosa_(aq)) pois, do ponto de vista da Físico-Química, a constante de equilíbrio ficaria indeterminada se isto não acontecesse.

Além da forma mais simples, do tipo $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$, indicando apenas a formação do produto, outras formas indicativas da ocorrência de uma reação são:

Nesse texto, quando forem abordadas reações em equilíbrio dinâmico, o símbolo (=) será usado preferencialmente ao símbolo ($\rightleftharpoons$), pois essas duas notações podem ser

utilizadas indistintamente nesses casos³.

Além de obedecer à lei da conservação das massas (balanço de massa) e ao princípio da eletroneutralidade (balanço de cargas), as equações químicas devem ser escritas corretamente e devem expressar exatamente o que está ocorrendo em solução. Por exemplo, no caso da reação entre o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio onde, como em qualquer outra reação do tipo ácido-base em solução aquosa atinge-se uma situação de equilíbrio, deve-se descrever o sistema como:

ou, simplificada:

mas não:

As reações e as ligações químicas

As reações químicas também podem ser vistas como processos onde ligações químicas (dos compostos reagentes) são desfeitas e outras são formadas, de modo que os novos arranjos de átomos resultantes (produtos) tenham uma energia menor do que os arranjos atômicos originais. Como esse é um assunto bastante vasto e complexo, pois vários são os conceitos e teorias envolvendo as ligações químicas, apenas alguns pontos mais qualitativos e gerais serão abordados aqui, para permitir um entendimento mais fácil dos fenômenos envolvidos.

Dentro desse contexto, pode-se sugerir que as ligações iônicas resultam da atração entre as cargas opostas de cátions e ânions e são particularmente apropriadas para descrever os sólidos cristalinos de elementos metálicos (especialmente os metais dos grupos 1 e 2) com os não-metais. Por exemplo, a atração entre os íons Na^+ e Cl^- resultam no composto iônico NaCl . Não existem ligações puramente iônicas, mas o modelo iônico funciona bem para muitos compostos.

Por outro lado, ao contrário dos metais, os elementos não metálicos não podem formar cátions monoatômicos, por causa das suas altas energias de ionização, mas podem se

³O equilíbrio termodinâmico exige o equilíbrio dinâmico, mas o contrário é falso.

combinar formando outros tipos de compostos. Aliás, os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio podem formar uma grande variedade de substâncias (os compostos orgânicos), através das chamadas ligações covalentes.

Gilbert Newton Lewis (1875-1946) propôs caminhos bem simples para explicar ambos os tipos de ligações mencionadas acima. Pela sua teoria, quando uma ligação iônica é formada, um átomo perde e outro ganha elétrons, até atingirem a configuração de um gás nobre (um duplete para o hélio ou um octeto para os demais elementos). Para as ligações covalentes, os átomos compartilhariam os elétrons, até atingirem a configuração de um gás nobre [1]. Com essa idéia, o conceito de ligação covalente foi concebido mesmo antes de se conhecer a mecânica quântica ou os orbitais eletrônicos.

A simbologia usada por Lewis representa os elétrons mais externos (“outer sphere”) dos átomos por pontos, comumente chamados de “elétrons de valência”, tais como

onde, por exemplo, a representação gráfica do nitrogênio estaria correspondendo à distribuição eletrônica $2s^2, 2p_x^1$,

$2p_y^1, 2p_z^1$, onde s e p são os orbitais atômicos.

Exemplos:

A partir disso, puderam ser sugeridas estruturas contendo múltiplas ligações como

O caráter das ligações iônicas e covalentes pode variar entre extremos (puramente iônica ou puramente covalente) mas, na prática, todas as ligações iônicas possuem algum caráter covalente. Como o cátion “atrai” os elétrons do ânion, a nuvem eletrônica deste fica distorcida, de modo que, quanto maior for essa distorção, maior o caráter covalente da ligação iônica.

Figura 3. Representações gráficas da idéia de Lewis para as ligações covalentes e para as reações de dissociação do ácido acético e da amônia em soluções aquosas. As linhas entre os átomos representam pares de elétrons, em uma ligação simples. Modelos 3D construídos no aplicativo KnowItAll U (Bio-Rad Informatics Division).

Os eletrólitos em solução aquosa

As substâncias que se dissolvem fornecendo íons (partículas carregadas eletricamente) à solução são chamadas eletrólitos e suas soluções conduzem eletricidade melhor que o solvente puro. Por outro lado, as substâncias que ao se dissolverem não fornecem íons à solução são chamadas de não-eletrólitos e não alteram efetivamente a condutividade do solvente puro.

Os eletrólitos podem ser divididos em fortes e fracos. Simplificadamente pode-se dizer que os eletrólitos fortes são aqueles que se apresentam totalmente dissociados em soluções. Entre esses compostos tem-se alguns ácidos como o HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HCl e alguns ácidos sulfônicos (de fórmula geral $\text{R-SO}_3\text{H}$), os hidróxidos dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos e a maioria dos sais inorgânicos. Da mesma forma, os eletrólitos fracos apresentam-se parcialmente dissociados e, dentre outros, encontram-se os ácidos carbônico (H_2CO_3), bórico (H_3BO_3), fosfórico (H_3PO_4), sulfídrico (H_2S) e acético (H_3CCOOH), a amônia (NH_3) e a maioria das bases orgânicas (R-NH_2 , $\text{R}_2\text{-NH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; etc), além dos haletos, cianetos e tiocianatos de Hg , Zn e Cd . É importante frisar que a “força” de uma substância (ex.: um ácido), nada tem a ver com sua reatividade ou periculosidade. Por exemplo, o HCN é um ácido muito fraco, mas é letal.

Outro aspecto que se deve ressaltar sobre os equilíbrios químicos (envolvendo eletrólitos ou não) é a simultaneidade

das reações. Por exemplo, quando um eletrólito é dissolvido em água formando uma solução não saturada, além do processo de dissolução em si, deve-se estar atento às várias outras possibilidades de interação entre os íons em solução.

A Figura 4 mostra algumas interações possíveis ao se dissolver CaSO_4 em água e indica algumas alterações que poderiam ocorrer se o meio fosse modificado. Por exemplo, de início, notar as possibilidades de formação de pares iônicos e de complexos entre os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} e entre os íons Ca^{2+} e os íons OH^- proveniente da autodissociação do solvente. Estes equilíbrios são estabelecidos rapidamente e as quantidades relativas das espécies dependerão das constantes de dissociação (ou de formação) dos processos envolvidos e do meio reagente. Se o meio for modificado, outras reações poderão se tornar mais evidentes. Assim, se a acidez do sistema for aumentada ocorrerá a formação de íons bissulfato (HSO_4^-), pela protonação dos íons sulfato (reação não mostrada no esquema da Figura 4) que, ao mesmo tempo, impedirá a formação de carbonatos, provenientes da possível dissolução do CO_2 atmosférico na água. Por outro lado, se o meio estiver básico, os hidroxocomplexos de cálcio poderão se formar mais facilmente, incluindo pares iônicos, e a dissolução do CO_2 do ar na água ficará mais favorável, permitindo a formação de carbonatos. Se o meio já contiver carbonatos dissolvidos, o meio não poderá estar ácido e as reações com os íons CO_3^{2-} e HCO_3^- deverão ser observadas mais atentamente.

Figura 4. Algumas interações possíveis ao se dissolver sulfato de cálcio em água para a formação de uma solução saturada. Notar que as reações não são independentes, mas estão interligadas às outras substâncias que possam estar presentes no meio reagente.

Estas mesmas reações podem ser consideradas para se estudar os processos e efeitos sobre um solo ao qual tenha sido adicionado sulfato de cálcio (“gesso agrícola”), muito usado para reduzir o excesso de sódio em solos, uma vez que a salinidade afeta bastante o desenvolvimento das plantas. As trocas no solo se dão pelas reações:

pois a labilidade dos íons sódio ligados ao solo bem maior que a dos íons cálcio. Fica também evidenciada a dificuldade que se tem ao se estudar fenômenos ambientais, onde se deve considerar a presença de inúmeras espécies interagindo simultaneamente em processos muito variados e complexos [2-3].

O estado de equilíbrio: os pontos de vista cinético e termodinâmico

As reações tendem a atingir um estado de equilíbrio, no qual a razão das concentrações dos reagentes e produtos é constante em função do tempo, desde que as condições experimentais mantenham-se as mesmas. Pode-se chegar a esta conclusão tanto por considerações cinéticas como termodinâmicas.

As reações químicas podem ocorrer lentamente (ex.: oxidação de um prego de ferro exposto ao ar) ou rapidamente (ex.: reação entre os gases hidrogênio e oxigênio ou uma reação ácido-base). Simplificadamente, do ponto de vista cinético, o equilíbrio reacional ocorre quando a velocidade da reação direta (escrita da esquerda para a direita) se iguala à velocidade da reação inversa (escrita da direita para a esquerda). As velocidades de reação são calculadas a partir da variação das concentrações das espécies envolvidas por unidade de tempo.

Curiosamente, a forma da “Lei do Equilíbrio Químico” como é geralmente conhecida, foi obtida por meio de estudos das velocidades das reações químicas (cinética química). Em 1850, estudando a ação de ácidos sobre o açúcar de cana, Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864) verificou por meio de medidas polarimétricas, que a inversão de açúcares (Figura 5) possuía uma velocidade proporcional à quantidade de açúcar ainda não invertido. Em 1864, os cientistas noruegueses Peter Waage (1833-1900) e Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) expressaram estes tipos de reações em uma forma

generalizada, conhecida como Lei da Ação das Massas [4], e aplicaram os resultados a problemas envolvendo equilíbrios químicos.

Segundo esta lei, para uma reação genérica do tipo $A + B = C + D$, a velocidade da reação direta é diretamente proporcional às concentrações de $[A]$ e $[B]$, enquanto que a velocidade da reação inversa é diretamente proporcional às concentrações de $[C]$ e $[D]$, tal que

$$v_{\text{dir}} = k_d [A][B] \quad \text{e} \quad v_{\text{inv}} = k_i [C][D]$$

onde $[X]$ indica a concentração das espécies no equilíbrio. Quando $v_{\text{dir}} = v_{\text{inv}}$, teria-se, por definição:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_d}{k_i} = K$$

onde K seria a constante de equilíbrio.

Gulberg e Waage generalizaram a equação para uma reação do tipo

e descreveram a Lei da Ação das Massas na sua forma mais geral

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_d}{k_i} = K$$

Na realidade, o trabalho de Gulberg e Waage não constitui uma demonstração geral da Lei de Equilíbrio, pois está baseada em reações químicas específicas. O fato é que as leis de velocidade são determinadas experimentalmente e são influenciadas pela concentração e natureza dos reagentes, pela temperatura, pela pressão e pela presença (ou não) de catalizadores, de maneira que nem sempre a forma matemática da Lei de Gulberg e Waage é a esperada. Uma mudança em qualquer uma destas condições pode alterar o sistema (Princípio de Le Chatelier).

De fato, para uma reação genérica reversível, do tipo

onde os reagentes puros são misturados para reagirem, pode-se dizer apenas que, inicialmente ($t=0$), os produtos não existem e a velocidade da reação que regenera os reagentes (reação inversa) aumenta com o tempo.

Em algum ponto no tempo, a velocidade de reação resultante tenderá a zero, gerando um estado de equilíbrio.

Figura 5. Representação do equilíbrio mostrando a formação da glicose e da frutose, a partir da sacarose.

Nesta situação, a velocidade da reação direta pode ser descrita por

$$v_d = -\frac{d[A]}{dt} = k_d [A]^m [B]^n$$

e a velocidade da reação inversa por

$$v_i = \frac{d[A]}{dt} = k_i [C]^p [D]^q$$

onde os expoentes m , n , p e q são determinados experimentalmente e a soma $(m+n)$ é chamada de ordem da reação direta e $(p+q)$ de ordem da *reação inversa*.

No equilíbrio, quando $v_d = v_i$, tem-se

$$k_d [A]^m [B]^n = k_i [C]^p [D]^q$$

tal que

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Aqui reside o problema em se obter a constante de equilíbrio a partir da Lei da Ação das Massas. Os expoentes a , b , c e d são obtidos da equação química balanceada e não são necessariamente iguais aos expoentes m , n , p e q , determinados experimentalmente. De fato, a equação química balanceada não diz nada sobre as expressões das leis de velocidade e não há justificativas para escrevê-las com bases apenas nestes parâmetros.

Em vista disso e considerando que os dados cinéticos experimentais são menos disponíveis que os termodinâmicos, estes últimos são mais utilizados para cálculos de equilíbrios.

Sob o ponto de vista termodinâmico, as reações ocorrem espontaneamente quando há um decréscimo da Energia Livre de Gibbs (G) do sistema, de modo que ao se tornar invariante ($\Delta G=0$) diz-se que as reações atingiram os seus estados de equilíbrio [5]. Assim, para uma reação genérica do tipo

pode-se escrever que

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_e$$

Como no equilíbrio $\Delta G=0$, tem-se que

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_e$$

ou

$$\Delta G^0 = - 2,303 RT \log K_e$$

onde

$$K_e = \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$

e ΔG é a variação da Energia Livre (de Gibbs), ΔG^0 é a variação da Energia Livre (de Gibbs) no estado padrão, R é a constante universal dos gases perfeitos ($8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), K_e é a constante termodinâmica de equilíbrio, a_i é a atividade (medida da concentração efetiva) e x ($x = a, b, c$ ou d) é o coeficiente estequiométrico da espécie i na equação química balanceada ($i = A, B, C$ ou D).

A atividade pode ser escrita como

$$a_i = \gamma_i \times [i]$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i e $[i]$ é a concentração dessa espécie em mol kg^{-1} (molal), ambas no equilíbrio termodinâmico. Vale a pena lembrar que, para soluções muito diluídas, pode-se usar a concentração em termos de mol L^{-1} . Tem-se então:

$$K_e = \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b} = \frac{(\gamma_c [C])^c (\gamma_d [D])^d}{(\gamma_a [A])^a (\gamma_b [B])^b} = \frac{(\gamma_c)^c (\gamma_d)^d}{(\gamma_a)^a (\gamma_b)^b} \times \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

que se reduz a

$$K_e = \frac{(\gamma_c)^c (\gamma_d)^d}{(\gamma_a)^a (\gamma_b)^b} \times K_c$$

onde K_e é constante termodinâmica de equilíbrio e K_c é a constante condicional de equilíbrio (também chamado de quociente das concentrações no equilíbrio). Como mostra a Tabela 1, dentro de certos limites, o valor da constante termodinâmica de equilíbrio é bem menos sensível à concentração do eletrólito que o quociente das concentrações no equilíbrio.

Notar que a concentração descrita por $[i]$ é a concentração da espécie i em solução, após o sistema ter atingido o equilíbrio. Não confundir com C_i , chamada de concentração analítica, definida como a quantidade de matéria do soluto (em mol), originalmente adicionada a certo volume de solvente⁴, para resultar em uma solução $C_i \text{ mol L}^{-1}$. Para uma solução com comportamento ideal (dilução infinita), teríamos $\gamma_i = 1$ e, como consequência, $a_i = [i]$, de modo que se um eletrólito estiver totalmente dissociado, em uma solução diluída, então $C_i \approx [i]$. Na prática, isso ocorre apenas para soluções iônicas muito diluídas (C da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou menores) e para soluções não-iônicas com $C < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Suponha, por exemplo, uma solução diluída de NaCl. Neste caso, as espécies (solutos) coexistiriam como pontos de carga e não seriam levados em conta fatores como as interações inter-iônicas. Quando não se tem um comportamento ideal (soluções mais concentradas), todas as interações físicas e químicas possíveis em solução devem ser consideradas. Daí pode decorrer desvios negativos [$a_i < [i]$; ($\gamma_i < 1$)] ou desvios positivos [$a_i > [i]$; ($\gamma_i > 1$)]. Além disso, deve-se considerar também que se outros cátions e ânions (ex: K^+ e NO_3^-) estiverem presentes na solução, esta espécies carregadas irão interagir com os íons Na^+ e Cl^- .

Tabela 1. Constantes de Equilíbrio (aproximadas) para o ácido acético, a 25° C

Concentração / (mol L^{-1})	Quociente das Concentrações no Equilíbrio / ($K_c \times 10^5$)	Constante Termodinâmica de Equilíbrio / ($K_e \times 10^5$)
$2,80 \times 10^{-5}$	1,77	1,75
$2,18 \times 10^{-4}$	1,78	1,75
$1,03 \times 10^{-3}$	1,80	1,75
$5,91 \times 10^{-2}$	1,82	1,75
$2,00 \times 10^{-2}$	1,85	1,74

⁴Na verdade deve-se usar a molalidade (mol de soluto por kg de solvente), mas quando se trata de uma solução aquosa diluída à temperatura ambiente, pode-se usar a concentração em mol L^{-1} (ou mais rigorosamente, em mol dm^{-3}).

O coeficiente de atividade pode ser calculado através da lei (limitante) de Debye- Hückel (LLDH),

$$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \sqrt{I}$$

proposta por Peter Debye (1884-1966; nascido Petrus Josephus Wilhelmus Debye) e Erich Armand Arthur Joseph Hückel (1896-1980), em 1923 [6-7], onde γ_i é coeficiente de atividade da espécie i (tomada como um íon simples), A é uma constante, que depende da temperatura e da densidade e permissividade elétrica do solvente (para água a 25°C, $A = 0,512$), z são as cargas⁵ do cátion (A) e do ânion (B) e I é a força iônica da solução, definida como

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Esta quantidade, chamada Força Iônica, é uma medida da intensidade do campo elétrico (ambiente elétrico) dos íons em solução (população total das espécies iônicas em solução) e foi introduzida por Lewis e Randall [8] para representar a variação do coeficiente de atividade com a concentração, especialmente quando outros eletrólitos são adicionados ao meio.

Entretanto, a atividade de um único íon não pode ser determinada, pois não é possível separar os coeficientes de atividade dos cátions e dos ânions (como preparar uma solução contendo apenas íons Na^+). Pode-se apenas obter o seu produto. Assim, define-se outro coeficiente, como a média geométrica dos coeficientes dos cátions e dos ânions, o qual é chamado de coeficiente de atividade médio, $\gamma_{\pm}$. Este é um parâmetro que pode ser avaliado tanto teórico como experimentalmente.

Para um eletrólito binário do tipo $A_m B_n$ dissolvido em água, cujos íons em solução, isoladamente, atuam como cargas pontuais,

$$(\gamma_{\pm})^{m+n} = (\gamma_A)^m (\gamma_B)^n$$

onde, tomando-se o (-log), tem-se:

$$-(m+n) \log \gamma_{\pm} = -m \log \gamma_A - n \log \gamma_B$$

tal que, aplicando-se a equação de Debye- Hückel

$$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \sqrt{I}$$

(quando $\gamma_i = \gamma_A$ e $\gamma_i = \gamma_B$) e considerando $A=0,512$, obtém-

se

$$-(m+n) \log \gamma_{\pm} = 0,512 m (z_A)^2 \sqrt{I} + 0,512 n (z_B)^2 \sqrt{I}$$

onde (z_A) é a carga do cátion e (z_B) é a carga do ânion em solução, tomados como valores absolutos, e (m) e (n) são os coeficientes estequiométricos.

Rearranjando:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512 \sqrt{I} \left[\frac{m (z_A)^2 + n (z_B)^2}{m+n} \right]$$

Considerando-se que, em valores absolutos, $m \cdot Z_A = n \cdot Z_B$, pode-se escrever que $m \cdot (Z_A)^2 = n \cdot Z_B \cdot Z_A$ e $n \cdot (Z_B)^2 = m \cdot Z_A \cdot Z_B$, de modo que, substituindo-se $m \cdot (Z_A)^2$ e $n \cdot (Z_B)^2$ na equação acima e colocando-se em evidência $Z_A \cdot Z_B$, ela pode ser reduzida a

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512 (z_A)(z_B) \sqrt{I}$$

Existem três considerações muito importantes a serem levadas em conta ao se aplicar a teoria de Debye-Hückel. Primeiro, ela se aplica apenas a íons, pois moléculas neutras apresentam coeficientes de atividade muito próximos da unidade. Em segundo lugar, as cargas que aparecem na equação são apenas aquelas do eletrólito cujo coeficiente de atividade está sendo calculado. Por último, o máximo que se pode fazer é calcular o coeficiente de atividade médio dos dois íons que compõem o eletrólito considerado.

Exemplos:

1. Determinar o coeficiente de atividade médio de uma solução 0,10 mol L⁻¹ de HCl

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} \left[C_H (z_H)^2 + C_{Cl} (z_{Cl})^2 \right]$$

$$I = 0,5 [(0,10)(1)^2 + (0,10)(-1)^2] = 0,10$$

Assim:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512 (z_H)(z_{Cl}) \sqrt{I} = 0,512 (1)(1) \sqrt{0,10}$$

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,162$$

$$\gamma_{\pm} = 0,689 \text{ (valor experimental: 0,796)}$$

⁵Rigorosamente, são os números de carga, definidos como a carga do íon dividida pela carga do próton

2. Determinar o coeficiente de atividade médio de uma solução 0,10 mol L⁻¹ de AlCl₃

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} [C_{\text{Al}} (z_{\text{Al}})^2 + C_{\text{Cl}} (z_{\text{Cl}})^2]$$

$$I = 0,5 [(0,10)(3)^2 + (0,30)(-1)^2] = 0,60$$

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512 (z_{\text{Al}})(z_{\text{Cl}}) \sqrt{I} = 0,512 (3)(1) \sqrt{0,60}$$

$$-\log \gamma_{\pm} = 1,189$$

$$\gamma_{\pm} = 0,0647$$

aproximadamente cinco vezes menor que o valor experimental (0,337). A Figura 6 mostra como variam os valores de $\gamma_{\pm}$ com a concentração de alguns solutos em solução aquosa.

Notar nesta figura que, para as mesmas concentrações, um soluto como o CdSO₄ apresenta um desvio do ideal muito maior que, por exemplo, o NaCl, porque a maior densidade de carga dos íons Cd²⁺ resulta em interações mais significativas entre o soluto e o solvente.

De fato, a dedução da LLDH considerou muitas simplificações, a saber:

1. as interações entre as espécies carregadas seriam puramente eletrostáticas, de modo que todas as forças de curto alcance, como as interações do tipo van der Waals⁶ (Johannes Diederik van der Waals, 1837–1923), a formação de pares iônicos⁷ e as interações íon-dipolo foram ignoradas,
2. não se levou em conta o fato de que, apesar da existência de forças eletrostáticas de longo alcance, os íons em solução estão sujeitos a movimentos térmicos aleatórios, que ajudam a quebrar a orientação de cargas opostas causadas por interações interiônicas,
3. as espécies iônicas não se encontrariam polarizadas ou distorcidas, permitindo prever uma distribuição esférica de cargas (os íons poderiam ser vistos como “pontos de cargas”),
4. a constante dielétrica⁸ de uma solução aquosa de eletrólito seria uniforme e independente da concentração do soluto dissolvido de modo que a

constante dielétrica da água (solvente) poderia ser usada nos cálculos e,

5. o modelo teórico assume a dissociação completa de todos os eletrólitos.

Figura 6. Variação dos valores de $\gamma_{\pm}$ em função da concentração de alguns solutos em solução aquosa a 25°C. O comportamento ideal corresponde a $\gamma_{\pm} = 1$. Molal é a unidade de concentração em mol de soluto por kg de solvente.

Em soluções mais concentradas, por exemplo, a formação de pares iônicos é muito mais importante e a constante dielétrica do solvente varia drasticamente nas vizinhanças dos íons. Entretanto, é difícil incorporar estes fenômenos à teoria dos eletrólitos em solução, pois todas essas interações e efeitos são altamente específicos e variam consideravelmente com a geometria, carga e configuração eletrônica dos íons em solução.

Por essa razão, Debye e Hückel propuseram modificações na equação original, considerando agora que os íons têm raios iônicos característicos. Esta nova equação, chamada equação de Debye e Hückel estendida (EDHE), considera que as espécies iônicas não mais seriam cargas pontuais. Entretanto, como dois íons não poderiam se aproximar mais do que a soma dos seus raios iônicos (para ilustração, ver a Figura 7), a força coulômbica entre eles seria menor do que no caso de cargas pontuais.

Raio Iônico

Figura 7. Esquema ilustrativo simplificado do conceito de raio iônico.

⁶ Originalmente referiam-se a todas as formas de forças intermoleculares. Atualmente, este termo é mais usado ao se referir à forças intermoleculares (fracas) devidas à polarização das moléculas.

⁷ São pares de íons com cargas opostas, mantidos juntos por forças coulômbicas, sem a formação de uma ligação covalente. Experimentalmente, comportam-se como uma única unidade em determinações da condutividade, no comportamento cinético, etc.

⁸ A constante dielétrica de um solvente é uma medida relativa da sua polaridade. Solventes polares possuem altas constantes dielétricas (ex: H₂O; D=78,54 a 25°C) e solventes apolares baixas constantes dielétricas (ex.: n-hexano; D=1,89 a 20°C). Estes valores são importantes em química analítica no desenvolvimento de métodos de separação.

De acordo com essa nova aproximação, para cada íon individualmente em solução aquosa pode-se escrever que

$$-\log \gamma_i = 0,512(z_i)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$$

onde B é uma função da temperatura e da constante dielétrica da água ($D = 78,54$; adimensional, por definição), de modo que em $T = 298 \text{ K}$ (25°C)

$$B = \frac{50,3}{\sqrt{DT}} = 0,328$$

e (a) é um parâmetro empiricamente ajustável, em função dos tamanhos iônicos, correspondente à distância média da maior aproximação entre o cátion e o ânion solvatados.

Da mesma forma que na LLDH, o valor de $\gamma_{\pm}$ pode ser encontrado diretamente, usando-se a equação estendida (EDHE) no formato:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512(z_A)(z_B) \frac{\sqrt{I}}{1 + 0,328 a \sqrt{I}}$$

Neste caso, o valor de “a” é definido como o tamanho (diâmetro) médio dos íons hidratados.

Assim, para se calcular o valor de uma solução 0,10 mol

L^{-1} de HCl, deve-se considerar que o tamanho médio dos íons hidrogênio e cloreto é de $[9+3]/2 = 6 \text{ \AA}$ (ver a Tabela 2) de modo que

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512(1)(1) \frac{\sqrt{0,10}}{1 + 0,328 \times 6 \times \sqrt{0,10}}$$

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,0998$$

$$\gamma_{\pm} = 0,794 \text{ (valor experimental: 0,796)}$$

Do mesmo modo, para uma solução 0,10 mol L^{-1} de AlCl_3 tem-se que:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} [C_{\text{Al}} (z_{\text{Al}})^2 + C_{\text{Cl}} (z_{\text{Cl}})^2]$$

$$I = 0,5 [(0,10)(3)^2 + (0,30)(-1)^2] = 0,60$$

Considerando-se o tamanho médio dos íons Al^{3+} e Cl^- , $a = [9+3]/2 = 6 \text{ \AA}$ (ver Tabela 2),

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512(z_{\text{Al}})(z_{\text{Cl}}) \frac{\sqrt{0,60}}{1 + 0,328 \times 6 \times \sqrt{0,60}}$$

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512(3)(1) \frac{\sqrt{0,60}}{1 + 0,328 \times 6 \times \sqrt{0,60}} = 0,471$$

Tabela 2. Coeficientes de atividade individuais para alguns íons simples em soluções aquosas a 25°C , baseados na equação de Debye-Hückel estendida.

Íon	Tamanho do íon*, a / Å	Força Iônica / mol L^{-1}				
		0,001	0,005	0,010	0,050	0,100
H^+	9	0,967	0,933	0,914	0,860	0,830
Li^+	6	0,965	0,930	0,909	0,845	0,810
$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{HSO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	4	0,964	0,927	0,901	0,815	0,770
$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{SCN}^-, \text{HS}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_3^-$	3	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	8	0,872	0,755	0,690	0,520	0,450
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	6	0,870	0,749	0,675	0,485	0,405
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$	5	0,868	0,744	0,670	0,465	0,380
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	4	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}$	9	0,738	0,54	0,445	0,245	0,180
$\text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	4	0,725	0,505	0,395	0,160	0,095
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	11	0,588	0,350	0,255	0,100	0,065
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	5	0,570	0,310	0,200	0,048	0,021

* Valores calculados e tabelados por Kielland [9]. Observar que os parâmetros referentes aos tamanhos iônicos são apresentados em Ångström (10^{-10} m), como na referência original, e podem ser usadas diretamente nas equações descritas neste capítulo. Esta é uma prática permitida pelo SI. Entretanto, se outras tabelas apresentarem estes parâmetros em outras unidades, como o nanômetro (nm) ou o picômetro (pm), verificar a aplicabilidade das equações.

de modo que $\gamma_{\pm} = 0,338$, valor bem próximo do valor experimental (0,337)

Além das equações mais conhecidas de Debye-Hückel, outras equações derivadas foram sugeridas, com diversos graus de ajustes, como as indicadas na Tabela 3.

Para fins práticos e quando cálculos menos precisos são aceitáveis, pode-se utilizar as seguintes simplificações para o conceito de atividade:

1. para íons ou moléculas em soluções suficientemente

diluídas, $a_i \approx [i]$

- para o solvente, em soluções suficientemente diluídas, $a_i \approx f_{\text{solvente}} \approx 1$, onde f_{solvente} é a fração em mol do solvente. Por isso, em soluções aquosas diluídas, $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$
- para sólidos ou líquidos puros em equilíbrio com a solução, $a_i = 1$
- para gases, sob pressão suficientemente baixa, em equilíbrio com a solução, $a_i \approx P_p(\text{gás})$, onde P_p é a pressão parcial do gás
- para mistura de líquidos puros, $a_i \approx f_{\text{líquido}}$

Tabela 3. Algumas equações (dentre várias outras) usadas para o cálculo do coeficiente de atividade, com seus parâmetros e limites.

Nome	Equação	Limite
Debye-Hückel	$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \sqrt{I}$	$I < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $A = 0,512$
Debye-Hückel estendida	$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$	$I < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $A = 0,512$ $B = 0,328$
Güntelberg	$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	$I < 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ $A = 0,512$; útil em soluções com vários eletrólitos
Scatchard	$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$	$I < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ $A = 0,512$
Davies	$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I$	$I < 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $A = 0,512$
Guggenheim	$-\log \gamma_i = A(z_i)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} + BI$	$I < 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $A = 0,512$; B = parâmetro que varia com a natureza do eletrólito
Hamer-Wu	$-\log \gamma_i = \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \beta I + CI^2 + DI^3$	$A = 0,512$; B, β, C e D = parâmetros individuais para cada eletrólito (estequiométricos)

Referências

- Lewis, G.N.**, The atom and the molecule, J. Am. Chem Soc., 1916, 38: 762-785.
- Stumm, W.; Morgan J.J.**, Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2nd. Ed., John Wiley, New York, 1981.
- de Andrade, J.C.**, Conceitos básicos de química, IN: **Química e Mineralogia de Solos – Parte 1** (695 pp.), Alleoni L.R F. e Melo, V.F (Editores), Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, Viçosa, 2009, p. 1-72.
- Abrash, H.I.**, Studies concerning affinity, J. Chem. Educ., 1986, 63: 1044-1047 (tradução do artigo original: **Waage, P.; Guldberg, C.M.**, Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiania, 1864, 35).
- Atkins, P.W.; de Paula, J.**, Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2004.

6. **Debye, P.; Hückel, E.**, The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena, *Physik. Z.*, 1923, 24: 185–206.
7. Regression expression for the Debye–Hückel coefficients, <http://twmmas.mpei.ac.ru/mas/Worksheets/Debye-Huckel.mcd> (acessado em 25 de Agosto de 2009).
8. **Lewis, G.N.; Randall, M.**, The activity coefficient of strong electrolytes, *J. Am. Chem.Soc.*, 1921, 43: 1112 – 1154.
9. **Kielland, J.**, Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59: 1675-1678