

Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

Prof. Dr. Thiago C. Correra

# **Não idealidade de Soluções eletrolíticas (Debye:Hückel)**

# O que sabemos modelar

- Sistemas genéricos (natureza das espécies envolvidas é irrelevante)
- Espécies sem carga
- Sem interações “cruzadas”
- Sem interação com o solvente
- **Sistemas se comportam idealmente!**

Tratamos gases ideais ou reais em condições de idealidade



Se tudo falhar, utilizamos a fugacidade ou atividade (para espécies neutras!)

Formalmente, não temos problemas em solução extremamente diluída:

$$\mu(T) = \mu_{ideal}(T) + RT \ln(\gamma)$$

$$\lim_{[I] \rightarrow 0} \left( \frac{a_I}{[I]} \right) = \lim_{[I] \rightarrow 0} (\gamma) = 1$$

# Sistemas eletroquímicos

Potencial químico para espécies carregadas em soluções pouco diluídas:

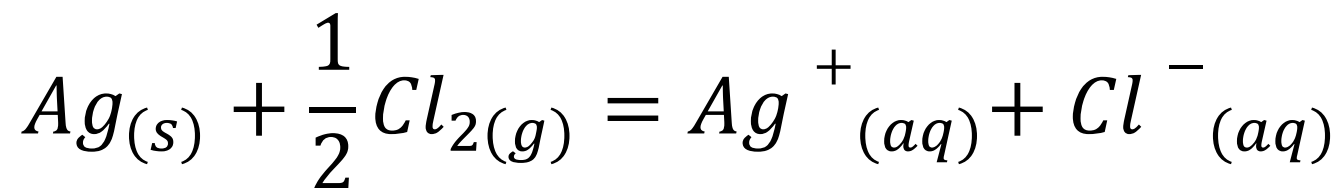
$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln(a), \quad a = \gamma \frac{b}{b^0}$$

$$b = \text{molalidade} = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de solvente}} = \frac{m_1}{M_1 m_2}$$

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln\left(\frac{b}{b^0}\right) + RT \ln(\gamma)$$

$$\mu(T) = \mu_{ideal}(T) + RT \ln(\gamma) \quad \gamma \neq 1$$

# Sistemas eletroquímicos



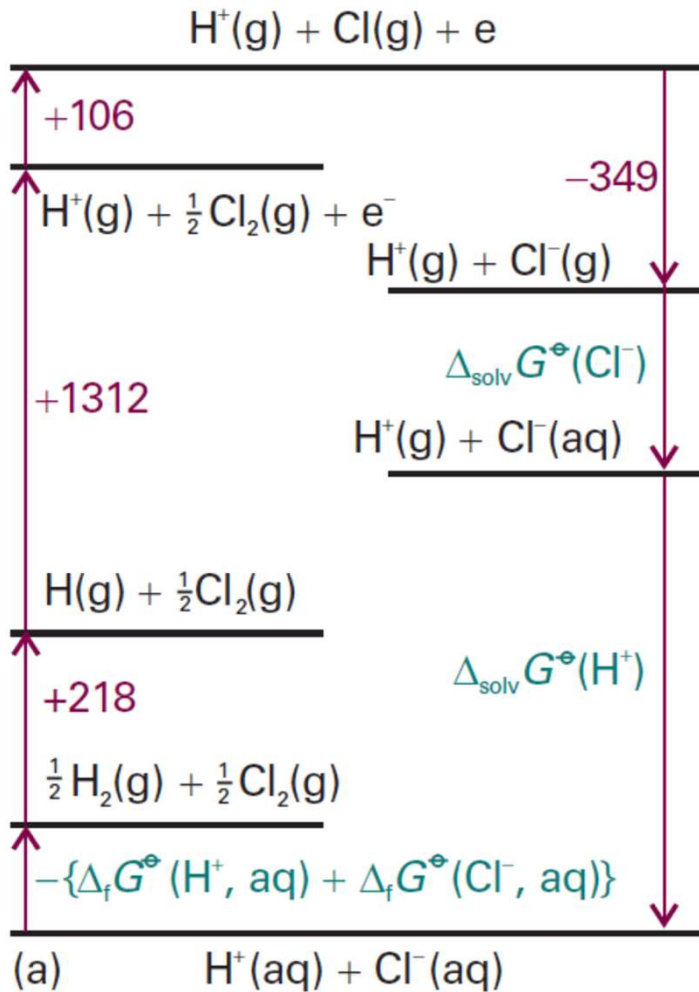
$$\Delta\mu(T) = \frac{\Delta_r G}{n} = \Delta_r G_{molar}$$

$$\Delta_r G^o = \Delta_f G^o_{(Ag^+,aq)} + \Delta_f G^o_{(Cl^-,aq)}$$

Não podem ser medidas  
separadamente\*

\*Na verdade podem, mas essa é uma verdade inconveniente que não querem que você saiba

# Necessidade de referência



Para obter  $\Delta_f G^o_{Cl^-}$  :  $\frac{1}{2} Cl_{2(g)} + e^- = Cl^-_{(aq)}$

Medida relativa ao  $H^+$

$$\Delta_f G^o_{(H^+,aq)} = 0, S_f^o_{(H^+,aq)} = 0, \Delta_f H^o_{(H^+,aq)} = 0$$

$$\Delta_f G^o_{(Cl^-,aq)} = 1272 \text{ kJ/mol} + \Delta_{solv} G^o_{(Cl^-)} + \Delta_{solv} G^o_{(H^+)}$$



Podemos obter  $\Delta_f G^o_i$   
para qualquer espécie  
em solução?

# Energia livre de solvatação



Carregar o íon a partir do neutro no vácuo e carregá-lo em solução

**Potencial na superfície do íon:**

$$\phi_i = \frac{q}{4\pi\epsilon_i r_i} \quad \text{Carga pontual}$$

$$w_i = \int_0^{z_i e} \phi_i dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_i r_i} \int_0^{z_i e} q dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_i r_i}$$

## Potencial químico da solução

$$w_i = \int_0^{z_i e} \phi_i dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_i r_i}, \quad \Delta_{solv} G^o = w_{solv} N_A - w_{vac} N_A$$

$$\Delta_{solv} G^o = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \text{Equação de Born}$$

Para a água:

$$\Delta_{solv} G_i^o = -\frac{z_i^2}{r_i} 6,86 \cdot 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{molar} = \mu_{ideal}^+ + \mu_{ideal}^-$$

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

# Coeficiente de atividade médio

$$G_{molar} = \mu_{ideal}^+ + \mu_{ideal}^- + RT \ln(\gamma_+) + RT \ln(\gamma_-)$$

$$G_{molar} = G_{m, ideal} + RT \ln(\gamma_+ \gamma_-)$$

Como medir experimentalmente o efeito do cátion sem interferência do ânion?

$$\mu^+ = \mu_{ideal}^+ + RT \ln(\gamma_{\pm})$$

$$\mu^- = \mu_{ideal}^- + RT \ln(\gamma_{\pm})$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}} \rightarrow \text{Média geométrica}$$

Cátion e ânion são igualmente responsáveis pela não-idealidade!



# Efeito Hofmeister

Em 1888 – Hofmeister nota que mesma quantidade de diferentes sais tem efeitos distintos na precipitação de proteínas



cosmotropicos

caotrópicos

Cátion e ânion não possuem o mesmo efeito e o efeito depende da natureza do íon, não apenas da carga!

## Para um composto iônico genérico

$$\text{M}_p\text{X}_q \text{ (por exemplo, CaCl}_2\text{)} \quad G_{molar} = p\mu^+ + q\mu^-$$

$$G_{molar} = Gm_{,ideal} + pRT \ln(\gamma_+) + qRT \ln(\gamma_-)$$

$$G_{molar} = Gm_{,ideal} + (p + q)RT \ln(\gamma_{\pm}), \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{p+q}}$$

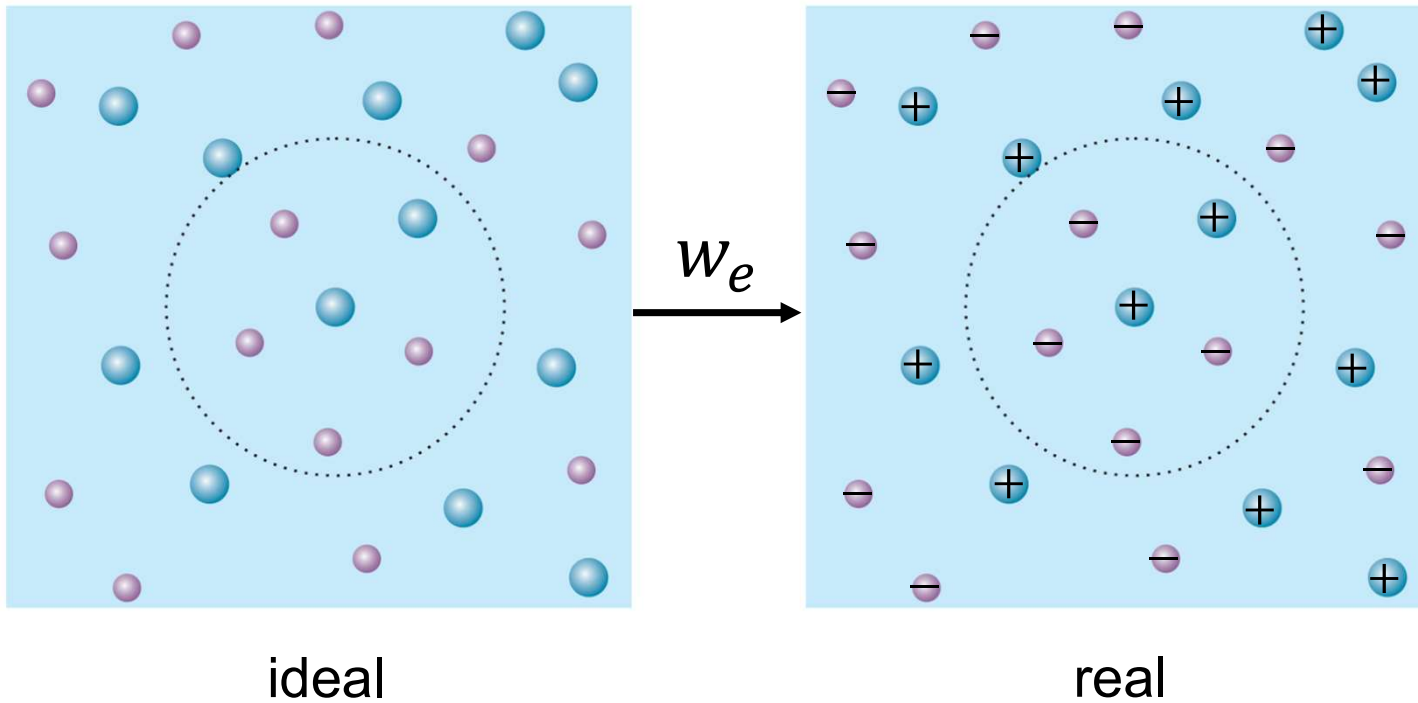
$$\mu^+ = \mu_{ideal}^+ + RT \ln(\gamma_{\pm}) \quad \mu^- = \mu_{ideal}^- + RT \ln(\gamma_{\pm})$$

Basta encontrar  $\gamma_{\pm}$  e o problema está resolvido!

# Modelo de *Debye-Hückel* (1923)

$$G_{molar} = Gm_{ideal} + pRT \ln(\gamma_+) + qRT \ln(\gamma_-)$$

Medida da fuga da idealidade em unidades de energia, é:  $(p + q)RT \ln(\gamma_{\pm}) = w_e$

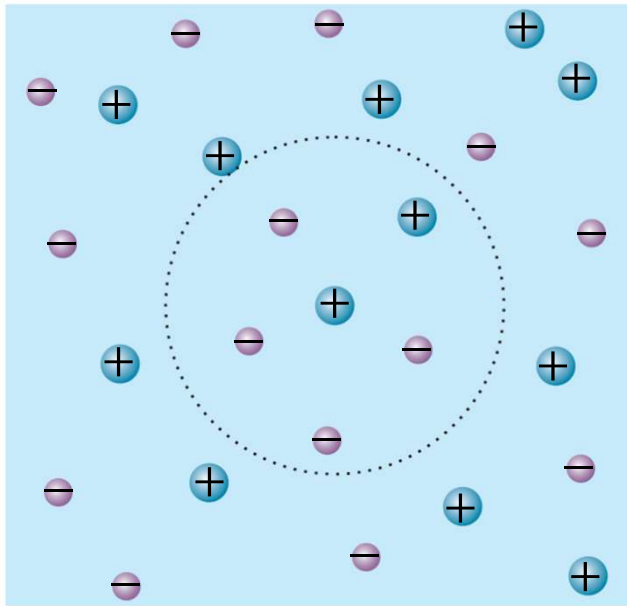


# Potencial de atração entre as cargas

$$\phi_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_i r}$$

Carga efetiva

$$\phi_{i,ef} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_i r} e^{-\frac{r}{r_D}}$$



Se solução é mais diluída, atmosfera de íons é difusa (grande).  $r_D \rightarrow \infty$  e carga efetiva é igual a carga formal

$$r_D = \left( \frac{\epsilon_i RT}{2\rho F^2 I b^0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Força Iônica:  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left( \frac{b_i}{b_o} \right)$

## Não idealidade depende da atmosfera iônica

$$\Phi_{atm} = \Phi_{total} - \Phi_{ion-central}$$

$$\Phi_{atm} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_i} \left( \frac{e^{-\frac{r}{r_D}}}{r} - \frac{1}{r} \right)$$

Coulomb  
blindado

Íon  
central

$$dw_e = N_A \Phi_{atm}(o) dq$$

$$w_e = N_A \int_0^{z_i e} \Phi_{atm}(o) dq = - \frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon_i N_A r_D}$$

Antes tarde do que nunca

$$w_e = (p + q)RT \ln(\gamma_{\pm})$$

$$w_e = (s)RT \ln(\gamma_{\pm})$$

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{w_e}{sRT} = \frac{pw_e^+ + qw_e^-}{sRT}$$

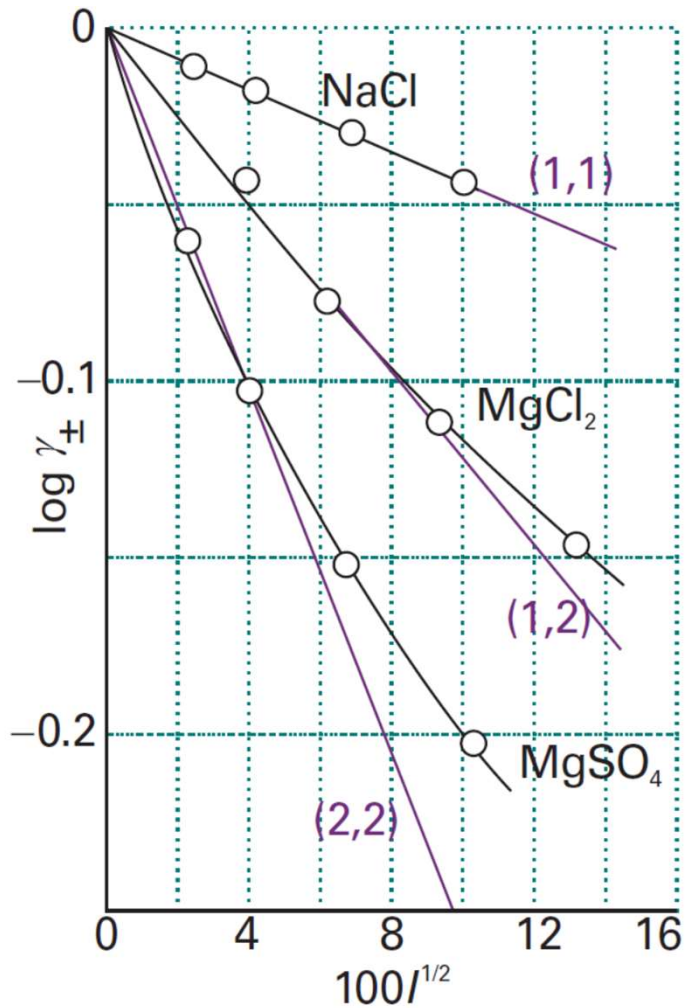
Justificativa 10.2 Atkins 7 ed.



$$\ln(\gamma_{\pm}) = -|z_+z_-| A I^{\frac{1}{2}}$$

$$A(i, T) = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10} \left( \frac{\rho_i b^0}{2\epsilon_i^3 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left( \frac{b_i}{b_0} \right)$$

# Comparação com experimental



$$\ln(\gamma_{\pm}) = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left( \frac{b_i}{b_o} \right)$$

Lei limite! Funciona bem  
para soluções diluídas

# Lei estendida de Debye-Hückel

$$\ln(\gamma_{\pm}) = - \frac{|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}}{1 + B I^{\frac{1}{2}}}$$

B: Parâmetro empírico

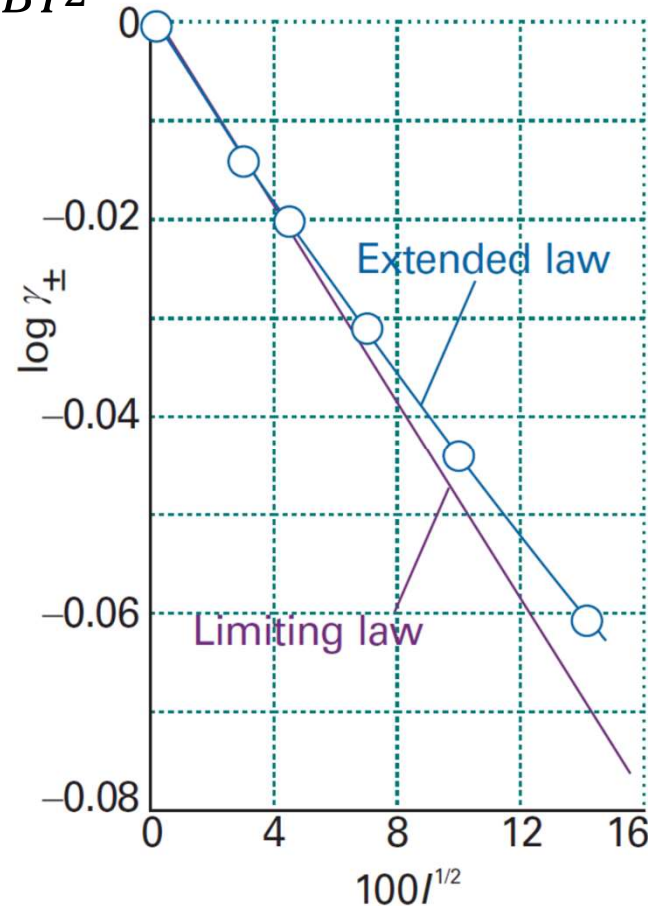
Admitindo que os íons têm uma dimensão finita:



a 25 °C para a água:

$$A = 0,510 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$$

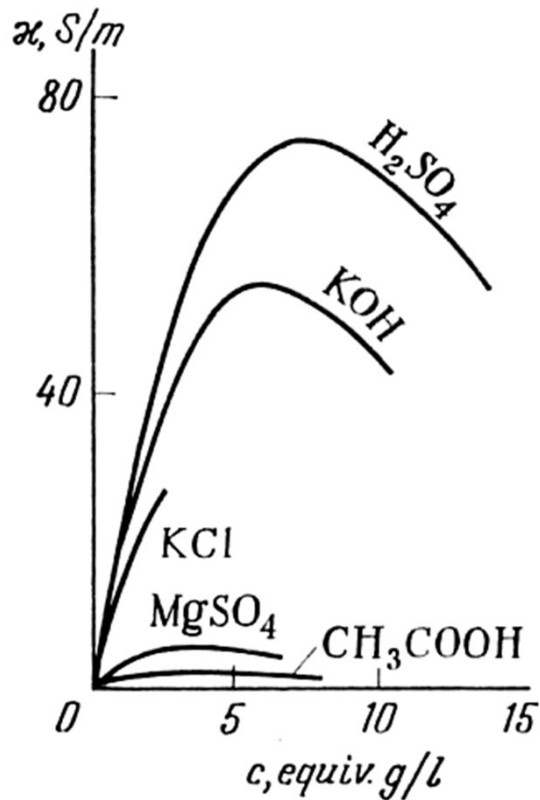
$$B = 3,280 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$$





# Exemplos de efeitos da não-idealidade

A condutividade de uma espécie depende da quantidade de portadores de carga em solução. Entretanto, o comportamento experimental não representa isso a partir de uma certa concentração, que depende da natureza da espécie como mostrado abaixo:



Explique e justifique pela termodinâmica

## Exemplos de efeitos da não-idealidade

A solubilidade do AgCl (em água pura) a 25 °C foi determinada como sendo igual a  $(S_{\text{AgCl}})_o = 1,273 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A tabela abaixo dá a solubilidade de AgCl na presença de  $\text{KNO}_3$ .

$[\text{KNO}_3] / \text{mol L}^{-1}$	$S_{\text{AgCl}} \times 10^5 / \text{mol L}^{-1}$
0,013695	1,453
0,016431	1,469
0,020064	1,488
0,027376	1,516
0,033760	1,537
0,040144	1,552

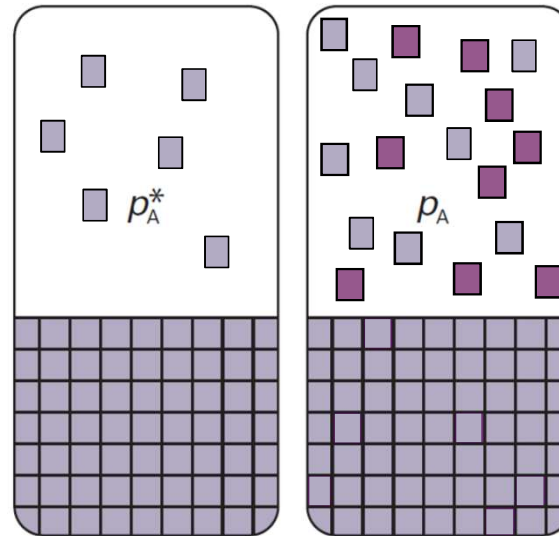
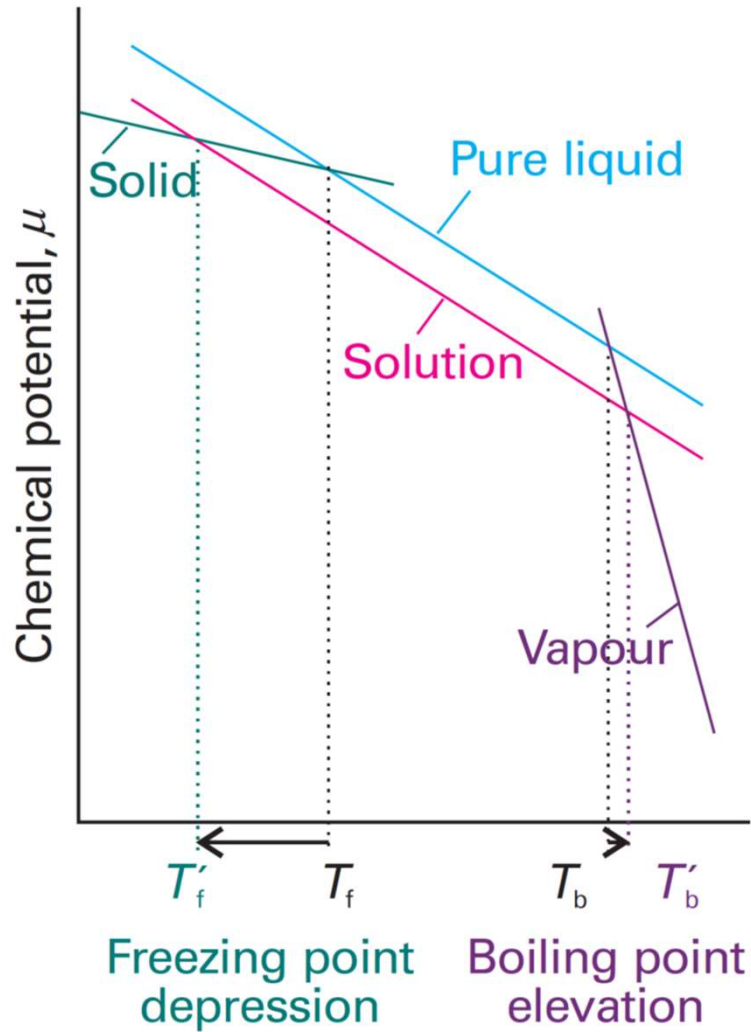
Explique e justifique pela termodinâmica

# Energia do sistema H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O + íons

Diminuição do potencial químico:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_i$$

Como  $x_i < 1$ ,  $\ln x_A < 0$



$$\mu_j < \mu_j^*$$

# Propriedades coligativas

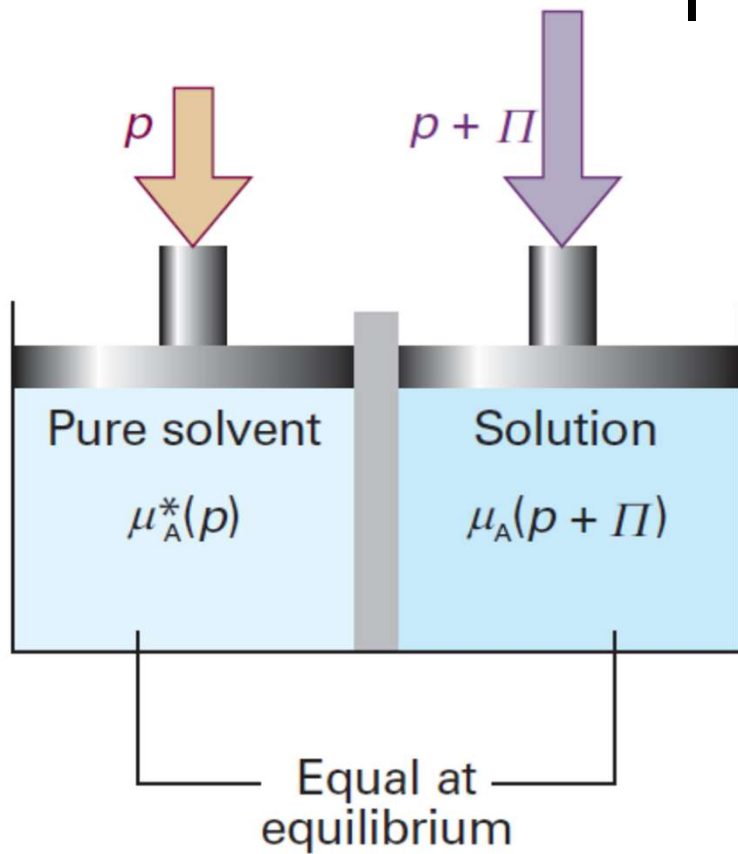
## Mudança de propriedades com adição de soluto:

- Elevação do ponto de ebulição
- Decréscimo do ponto de fusão
- Aumento da pressão osmótica

## Hipóteses:

- Extensão depende da quantidade de partículas
- Soluto não é volátil – não contribui para a pressão de vapor
- Soluto não se dissolve no solvente sólido - se a solução é congelada, solvente solidifica na forma pura

## Pressão osmótica



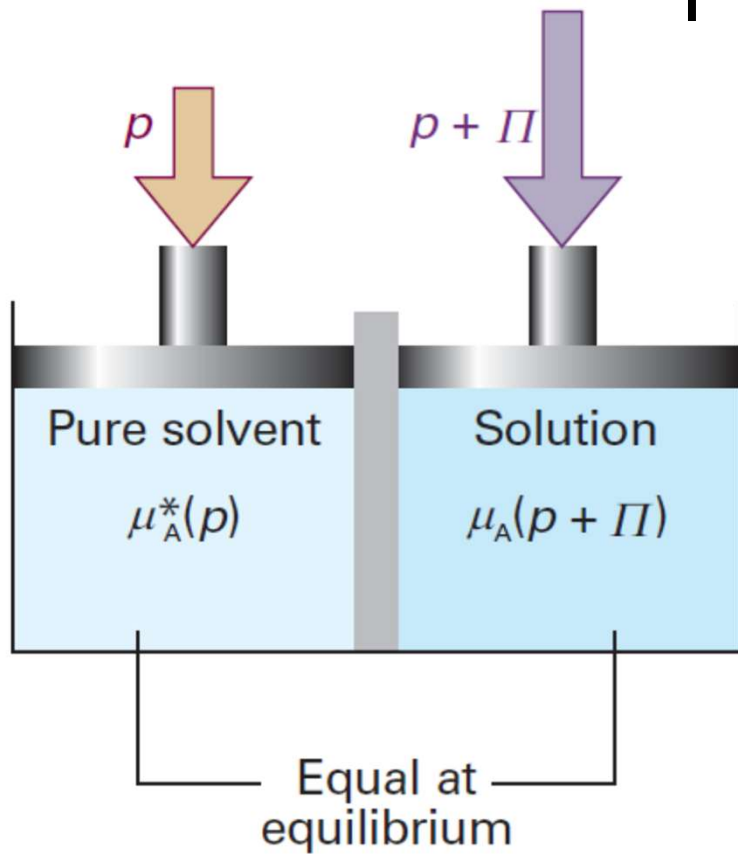
$$\mu_{A(p)}^* = \mu_{A(x_A, p + \Pi)}$$

$$\mu_{A(x_A, p + \Pi)} = \mu_{A(p + \Pi)}^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_{A(p + \Pi)}^* = \mu_{A(p)}^* + \int_p^{p + \Pi} V_m dp$$

$$\mu_{A(x_A, p + \Pi)} - RT \ln x_A = \mu_{A(p)}^* + \int_p^{p + \Pi} V_m dp$$

## Pressão osmótica



$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

$$\text{Se } x_B \rightarrow 0, \ln(1 - x_B) = -x_B$$

$$RT x_B = \Pi V_m \rightarrow \Pi = \frac{n_B RT}{n_t V_m}$$

$$\Pi = [B]RT$$

Equação de Van't Hoff

# Sabemos modelar tudo?

- Sistemas genéricos (natureza das espécies envolvidas é irrelevante)
- Espécies sem carga
- Sem interações “cruzadas”
- Sem interação com o solvente
- **Sistemas se comportam idealmente!**

Tratamos gases ideais ou reais em condições de idealidade



Se tudo falhar, utilizamos a fugacidade ou atividade (para espécies neutras!)



Eletroquímica!

Considerando o coeficiente de atividade:

$$\mu(T) = \mu_{ideal}(T) + RT \ln(\gamma)$$

Modelagem da não-idealidade define a obtenção do coeficiente de atividade!