

Propriedades termodinâmicas dos íons em solução

Problema: não obtemos íons isolados

- Podemos medir a entalpia padrão de uma reação, mas não podemos medir entalpias-padrão de formação de íons isolados.



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq}) = -61,58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Solução: escolhemos uma referência, por convenção:

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \text{ e } \Delta_f G^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

Exemplo de aplicação

Na reação



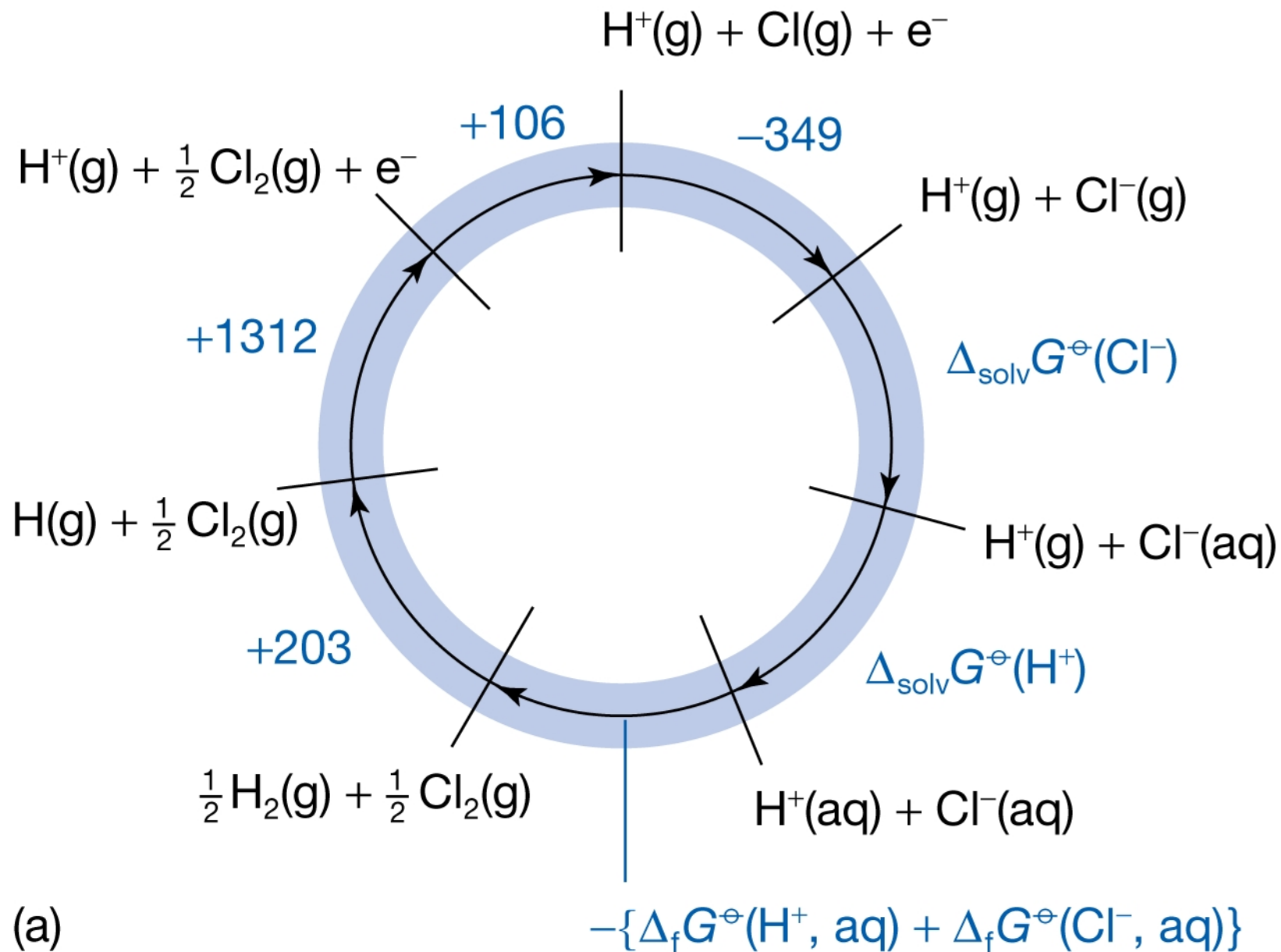
$$\text{onde } \Delta_r G^\circ = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f G^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq})$$

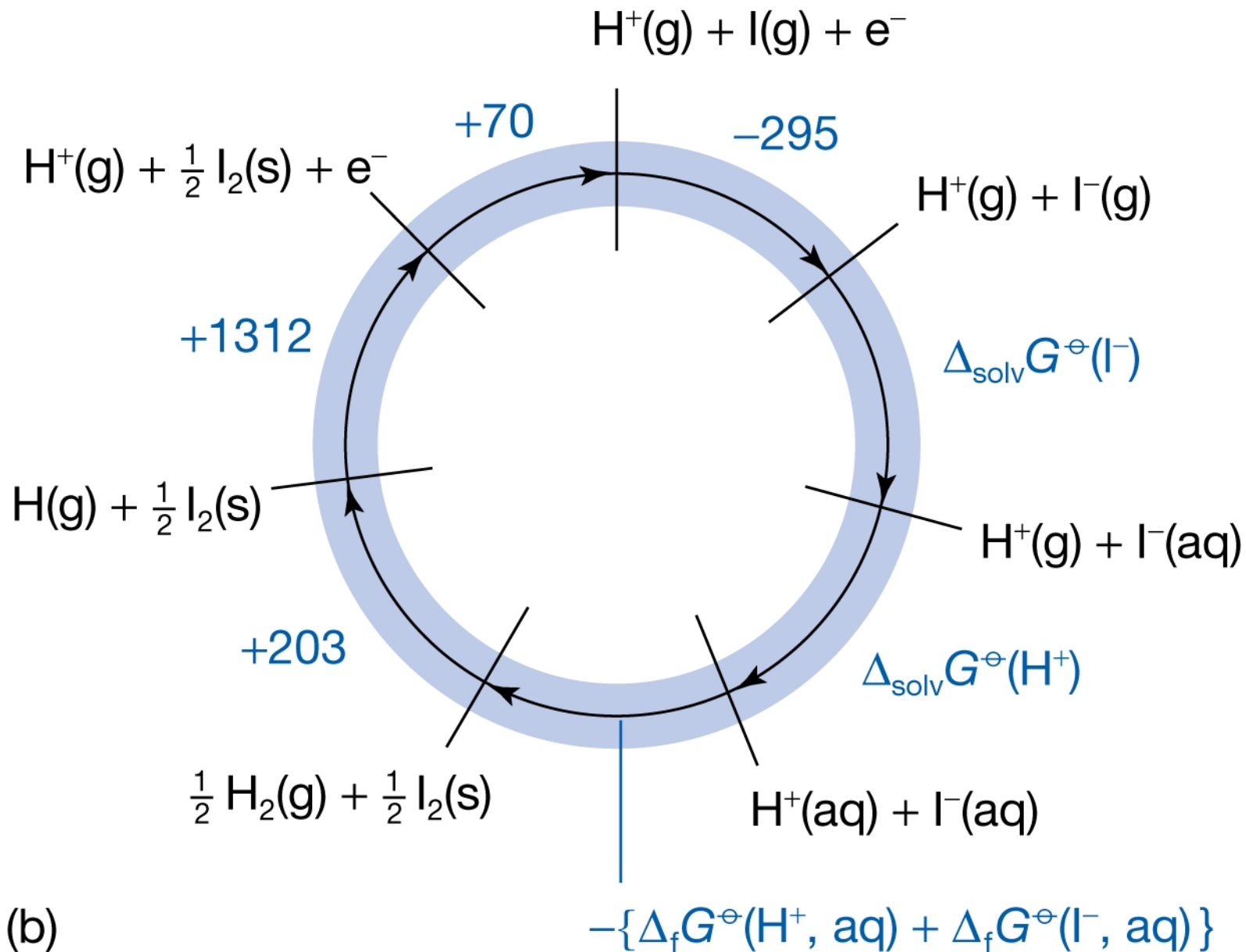
e portanto

$$\Delta_f G^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

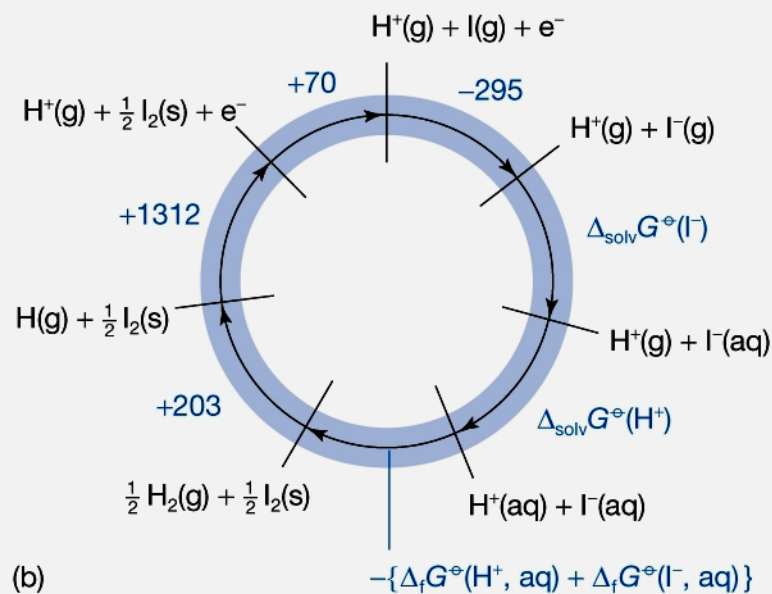
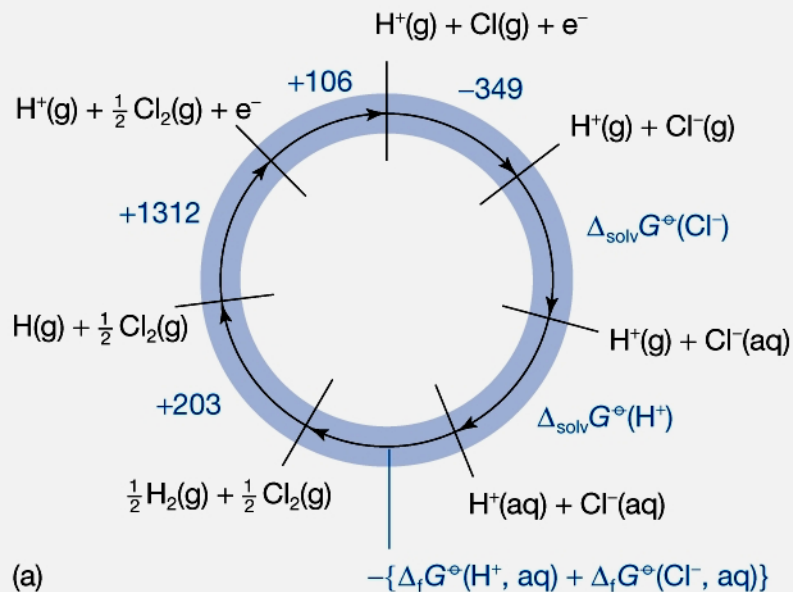
Etapas na formação de $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$



Etapas na formação de $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$



(b)



Desconhecido: energia de Gibbs de solvatação

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 1272 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_{\text{solv}} G^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_{\text{solv}} G^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$$

Solução: equação de Born

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

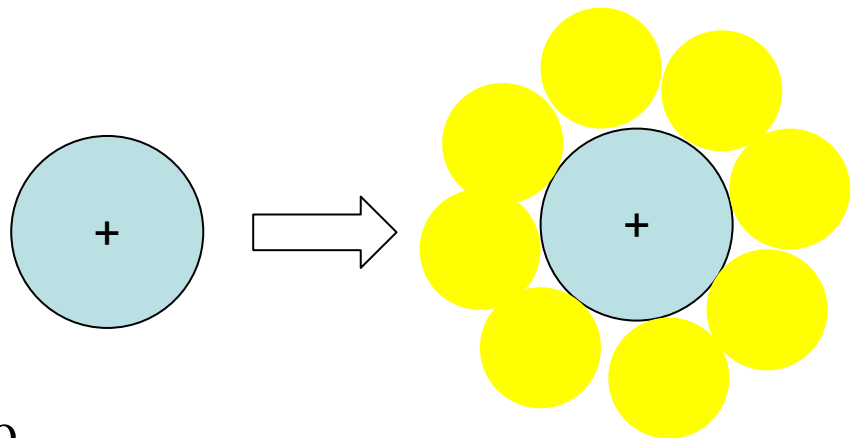
Portanto, a energia de Gibbs de solvatação é sempre negativa, sendo muito negativa no caso de íons pequenos, com carga grande em meios de permissividade relativa alta.

Na água a 25 °C: $\Delta_{\text{solv}} G^\circ = -z_i^2 / (r_i/\text{pm}) \times (6,86 \times 10^4 \text{ kJ/mol})$

Verificação: Calcular $\Delta_{\text{solv}} G^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta_{\text{solv}} G^\circ(\text{I}^-) = -67 \text{ kJ/mol}$
(experimental, -61 kJ/mol)

Equação de Born

- Íon: esfera de raio r_i em um meio de permissividade ϵ
- Potencial na superfície da esfera: $\psi = q/(4\pi\epsilon r_i)$
- Energia de Gibbs de solvatação:
 - Trabalho de transferência de um íon do vácuo para o solvente
 - Trabalho de carga do íon em solução – trabalho de carga do íon no vácuo



- Trabalho para um aumento dq na carga: ψdq
- Trabalho para carregar (isto é, colocar carga) uma esfera de 0 até $z_i e$:

$$w = \int_0^{z_i e} \psi dq = \frac{1}{4\pi\epsilon r_i} \int_0^{z_i e} q \cdot dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_i}$$

- No vácuo, $\epsilon = \epsilon_0$
- Na água, $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$
- Portanto, $\Delta_{\text{solv}} G^0 = (z_i^2 e^2 N_A) (1/\epsilon - 1/\epsilon_0) / (8\pi r_i)$

$$\Delta_{\text{solv}} G^0 = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

Entropias-padrão dos íons em solução

- Usa-se também um padrão:
 $S^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$
- Podem ser positivas ou negativas (tabela 10.3)

íon	$S^\circ/\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Cl^-	+56,5
Cu^{2+}	-99,6
H^+	0 (-21, 3a. Lei)
K^+	-102,5
Na^+	-59,0
PO_4^{3-}	-221,8

Conclusão

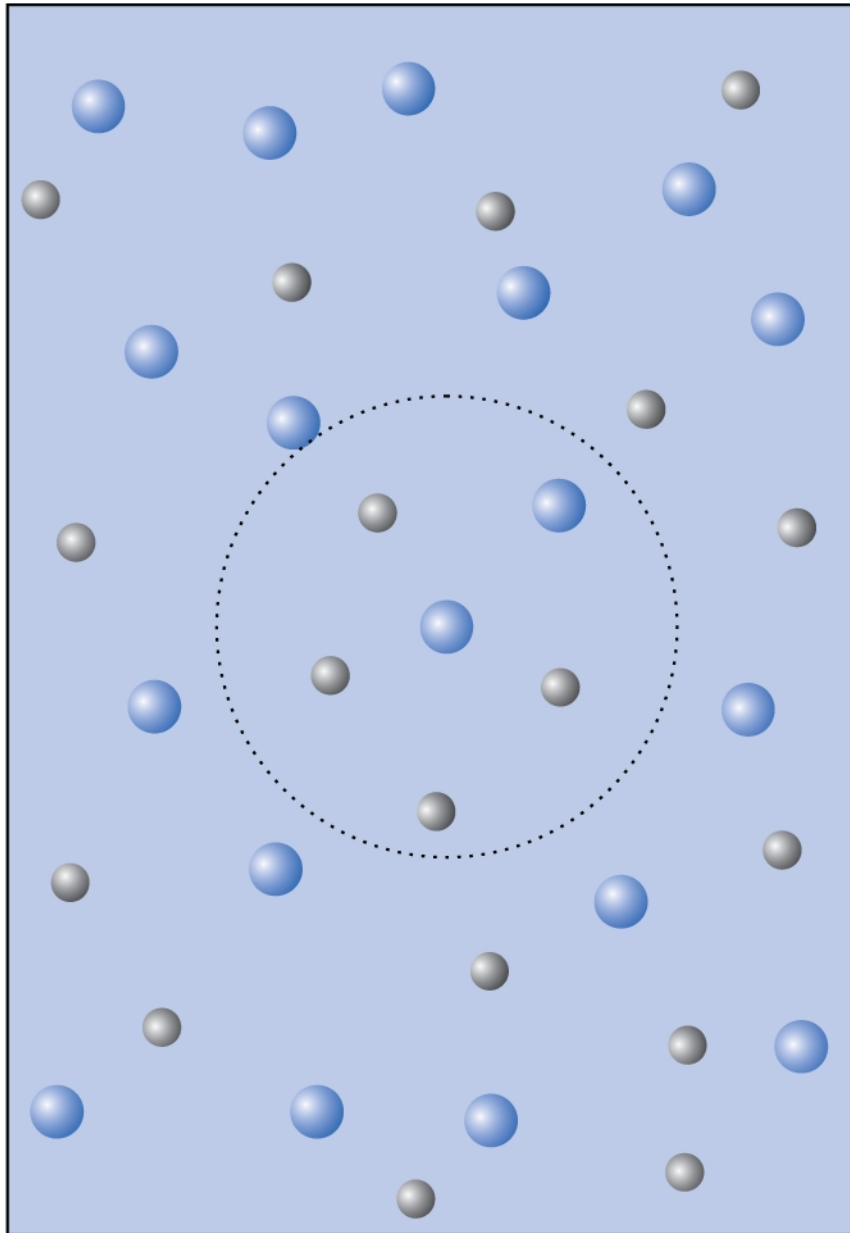
- Os efeitos termodinâmicos de solvatação pela água são
tão importantes
quanto os efeitos de formação ou ruptura de ligações covalentes.

Atividades de íons

- Eq.10.5, onde o estado padrão é uma solução hipotética de molalidade $b^\circ=1 \text{ mol kg}^{-1}$ na qual os íons se comportam idealmente.
- Eq. 10.6
- Eq. 10.7
- Eq. 10.8

Coeficientes médios

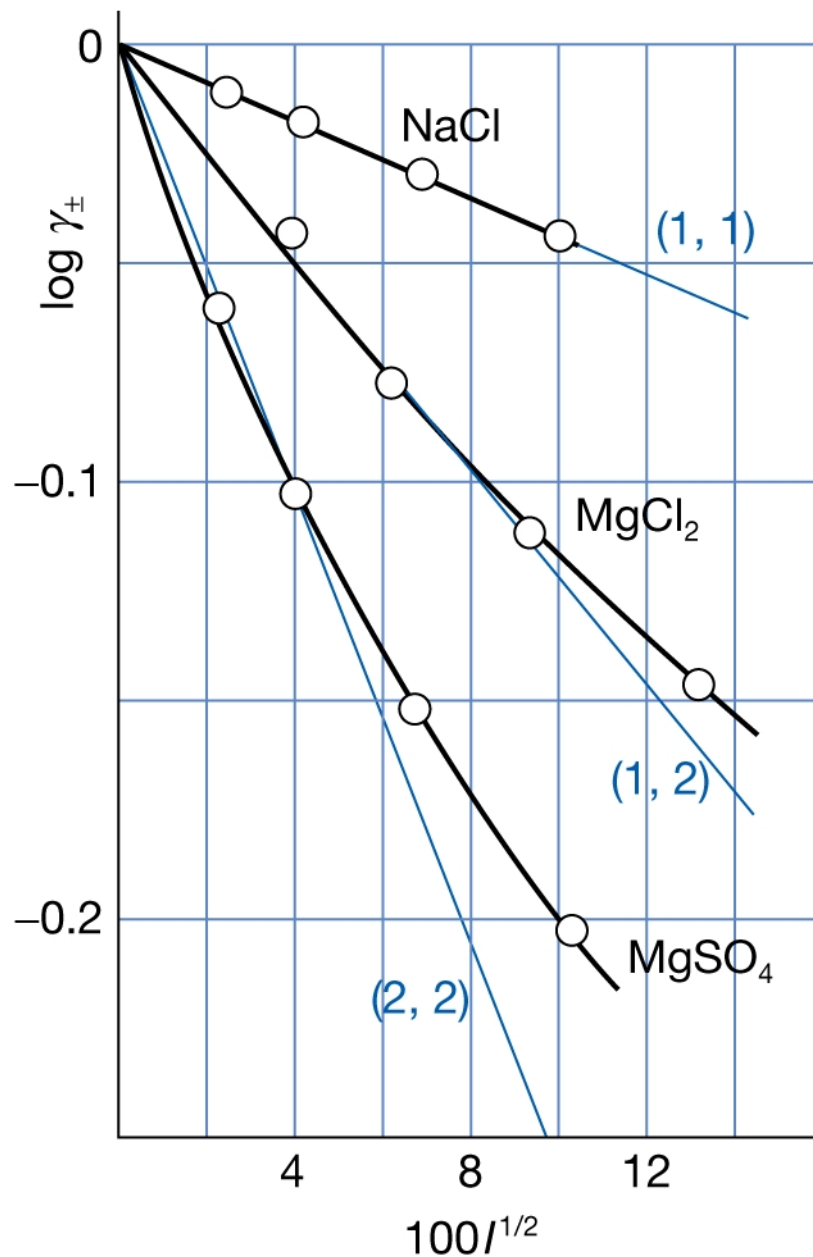
- Eq. 10.9
- Eq. 10.10
- Como não podemos separar as contribuições dos dois íons, admitimos que são iguais: Eq. 10.11
- Eq. 10.12
- No caso de um sal M_pX_q : Eq. 10.13
- Eq. 10.14



Lei limite de Debye-Hückel:

A atmosfera iônica

Cada íon é rodeado,
preferencialmente, pelos íons
de carga oposta (contra-íons)



Verificação experimental:

Boa quando I tende a zero
especialmente com
eletrólitos de carga baixa.

