

Potencial Químico, Fugacidade e Atividade

CITAÇÃO

Fernandes, F.M.S.S. (2017)
Potencial Químico, Fugacidade e
Atividade
Rev. Ciência Elem., V5(04):053.
doi.org/10.24927/rce2017.053

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

RECEBIDO EM

29 de outubro de 2017

ACEITE EM

15 de novembro de 2017

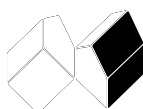
PUBLICADO EM

06 de dezembro de 2017

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2017.
Este artigo é de acesso livre,
distribuído sob licença Creative
Commons com a designação
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite
a utilização e a partilha para fins
não comerciais, desde que citado
o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Fernando M. S. Silva Fernandes

CQE, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa
fmfernandes@fc.ul.pt

As forças intermoleculares são a causa das diferenças dos sistemas reais relativamente aos modelos ideais que assumem essas forças como inexistentes ou idênticas entre moléculas iguais e diferentes. Até que ponto os desvios são significativos depende da pressão, temperatura, concentração e natureza das espécies. Por exemplo, os gases têm um comportamento quase ideal a pressões que não excedam cerca de 1 bar bem como as misturas de benzeno e tolueno a 25 °C, mas soluções aquosas de ácido clorídrico afastam-se da idealidade a concentrações relativamente baixas. Os conceitos de fugacidade e de atividade, introduzidos pelo químico-físico Gilbert Lewis no início do século XX, baseiam-se no conceito de potencial químico e têm como objetivo englobar o efeito das forças intermoleculares de modo a adaptar os modelos ideais aos sistemas reais. A fugacidade define-se para qualquer sistema, embora o nome sugira que é restrita ao estudo dos gases. A atividade é uma grandeza relativa, definida pela razão entre a fugacidade do sistema, numa dada condição, e a do estado padrão do seu potencial químico.



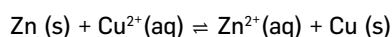
FIGURA 1. Gases, líquidos, sólidos e reações químicas.

Potenciais químicos

Numa transformação, a pressão e temperatura constantes, a energia disponível para realizar trabalho designa-se por energia livre de Gibbs, G , ou função de Gibbs. O trabalho máximo que pode ser obtido da transformação é:

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}} = \Delta W_{\text{max}} \quad (1)$$

onde ΔG é a variação da energia livre entre o estado final e inicial e ΔW_{max} é o trabalho máximo que o sistema pode realizar (aparte o trabalho de expansão-compressão). Como o trabalho é feito à custa de G , a energia livre diminui, até que o sistema atinja o ponto de equilíbrio, perdendo a capacidade de produzir mais trabalho e a partir daí $\Delta G = 0$. De modo geral, $\Delta G \leq 0$ para processos espontâneos, onde a igualdade indica o ponto de equilíbrio. Isto é, o sistema “resvala” num fosso de energia livre até atingir o fundo do fosso, ou seja, o equilíbrio. É claro que uma transformação pode ou não produzir trabalho, dependendo do modo como seja executada. Por exemplo, a reação de oxidação-redução:



pode realizar-se numa célula eletroquímica ou misturando diretamente os reagentes. Em ambos os casos $\Delta G \leq 0$, mas no primeiro é obtido trabalho elétrico, enquanto no outro a energia livre degrada-se em energia térmica (“calor”) sem a realização de trabalho. Na realidade, em qualquer transformação, há sempre degradação de energia (2ª lei da termodinâmica) donde ΔW_{max} é um limite superior praticamente inatingível.

Se o sistema tiver um único componente (gás, líquido ou sólido puros) o potencial químico, μ , é definido como a energia livre molar, a determinada pressão e temperatura:

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (2)$$

em que a energia livre, G , é uma função da pressão, p , da temperatura absoluta, T , e do número de moles n , ou seja, $G = G(p, T, n)$.

Para sistemas com vários componentes, $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$, e o potencial químico de cada espécie define-se como a energia livre molar parcial:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} \quad (3)$$

que é a taxa de variação da energia livre causada por uma variação do número de moles da espécie i , mantendo constantes a pressão, temperatura e o número de moles das outras espécies, isto é, a derivada parcial de G em ordem a n_i .

Das propriedades físicas de G , pode estabelecer-se a expressão:

$$G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots + n_i\mu_i + \dots \quad (4)$$

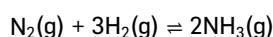
que se reduz à definição (2) para um único componente.

Equilíbrio de fases

Quando duas fases estão em equilíbrio os seus potenciais químicos, pressões e temperaturas são iguais. Suponhamos um líquido (l) e o seu vapor (v) num recipiente fechado a determinada temperatura. Se $\mu(l) > \mu(v)$, o líquido vaporiza-se e a pressão do vapor aumenta até que a pressão de equilíbrio seja atingida e a partir desse ponto $\mu(l) = \mu(v)$. Pelo contrário, se $\mu(l) < \mu(v)$ o vapor condensa-se e a sua pressão diminui até ao ponto de equilíbrio, admitindo que o vapor não se esgote. Dada a relação direta entre o potencial químico do vapor e o da fase condensada, a medição das pressões de vapor de equilíbrio é um dos métodos para determinar os potenciais químicos das duas fases. As pressões de vapor relacionam-se também com a tendência de escape das moléculas de líquidos e sólidos para o estado gasoso. Estas relações foram essenciais para Lewis introduzir as fugacidades e atividades com base nos potenciais químicos.

Síntese do amoníaco

A reação gasosa da síntese do amoníaco decorre segundo o esquema:



O potencial químico de NH_3 é:

$$\mu_{\text{NH}_3}(p_{\text{NH}_3}, T) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus(p^\ominus, T) + RT \ln \left(\frac{f_{\text{NH}_3}}{p^\ominus} \right) \quad (5)$$

onde $\mu_{\text{NH}_3}^\ominus(p^\ominus, T)$ é o potencial químico do estado padrão que, por convenção, é o gás ideal com $p^\ominus = 1$ bar; \ln designa o logaritmo neperiano (base e); $f_{\text{NH}_3} = \gamma_{\text{NH}_3} \times p_{\text{NH}_3}$ é, por definição, a fugacidade do amoníaco, γ_{NH_3} o coeficiente de atividade e p_{NH_3} a pressão parcial do amoníaco na mistura; R e T são a constante dos gases e a temperatura absoluta respetivamente. Os potenciais químicos do nitrogénio e hidrogénio são dados por expressões análogas.

A fugacidade é uma pressão efetiva que traduz o desvio do gás real relativamente ao gás ideal para o qual as forças intermoleculares se assumem como inexistentes e a fugacidade é igual à pressão. As forças atrativas tendem a congregar as moléculas diminuindo a sua tendência de escape, e as repulsivas tendem a dispersá-las aumentando essa tendência.

Se $f < p$, as forças dominantes são as atrativas e quando $f > p$ as forças dominantes são as repulsivas. Se, porventura, $f \approx p$ o potencial químico do gás real é aproximadamente igual ao do gás ideal à mesma pressão e temperatura. Da equação (5) conclui-se: (i) o potencial químico do nitrogénio, a determinada pressão e temperatura, assim como a fugacidade, são propriedades intrínsecas do sistema não dependentes do estado padrão. Neste caso, apenas por conveniência, escolhe-se o gás ideal com $p^\ominus = 1$ bar, mas podia escolher-se qualquer outro padrão, o que modificaria o primeiro termo do segundo membro da equação e o denominador do termo logarítmico, mas a soma dos dois termos manter-se-ia inalterada. Numa notação geral, o termo logarítmico pode escrever-se como $\ln(f_{\text{NH}_3}/f^\ominus)$ em que $f^\ominus = p^\ominus$ para o padrão de gás ideal; (ii) o quociente $f_{\text{NH}_3}/f^\ominus$ pode representar-se por a_{NH_3} sendo, por definição, a atividade do amoníaco:

$$a_{\text{NH}_3} = \frac{f_{\text{NH}_3}}{f^\ominus} \quad (6)$$

Por conseguinte, a atividade não é mais do que uma fugacidade relativa. Se $f^\ominus = 1$ bar, como no caso presente, a atividade é numericamente igual à fugacidade, mas enquanto a fugacidade tem dimensões de pressão, a atividade é adimensional. A equação (5), como a de qualquer componente da mistura, pode ser reescrita em termos da atividade:

$$\mu_{\text{NH}_3}(p_{\text{NH}_3}, T) = \mu_{\text{NH}_3}^\ominus(p^\ominus, T) + RT \ln(a_{\text{NH}_3}) \quad (7)$$

Como as equações (5) e (7) são equivalentes, utilizar uma ou outra forma é uma questão de preferência, desde que se saiba a fugacidade do estado padrão porque, segundo a definição (6), a atividade depende do estado padrão escolhido. Aliás, muitos autores utilizam apenas as expressões em termos das atividades.

Posto isto, analisemos a síntese do amoníaco, mantendo o formalismo das fugacidades. A diferença da energia livre entre o produto e os reagentes, de acordo com a expressão (4), é:

$$\Delta G = 2 \times \mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3 \times \mu_{\text{H}_2} \quad (8)$$

Introduzindo na equação anterior a expressão (5) e as expressões análogas para o nitrogénio e hidrogénio, deduz-se:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln\left(\frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{N}_2} \times f_{\text{H}_2}^3}\right) \quad (9)$$

onde $\Delta G^\ominus = 2 \times \mu_{\text{NH}_3}^\ominus - \mu_{\text{N}_2}^\ominus - 3 \times \mu_{\text{H}_2}^\ominus$ é a energia livre padrão da reação. Logo que o equilíbrio químico (eq) seja atingido $\Delta G = 0$. Então:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln\left(\frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{N}_2} \times f_{\text{H}_2}^3}\right)_{\text{eq}} \quad (10)$$

e a constante de equilíbrio da reação é:

$$K_f = \left(\frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{N}_2} \times f_{\text{H}_2}^3}\right)_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \times p_{\text{H}_2}^3} \times \frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_{\text{N}_2} \times \gamma_{\text{H}_2}^3} \quad (11)$$

uma vez que $f = \gamma \times p$. A expressão anterior é a definição rigorosa da constante de equilíbrio. No entanto, é comum definir a "constante" apenas em termos de pressões parciais:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \times p_{\text{H}_2}^3} \quad (12)$$

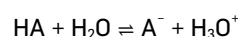
o que só é estritamente válido se, a uma dada pressão e temperatura, os gases tiverem um comportamento quase ideal, em que os coeficientes de fugacidade serão praticamente iguais a 1 (e as fugacidades iguais às pressões parciais, pois $f = \gamma \times p$). Tal não é o caso, por exemplo, na síntese industrial do amoníaco³ (realizada a temperaturas e pressões da ordem de 450 °C e 300 bar respetivamente) onde K_f / K_p é da ordem de 0.6 (não 1). É uma diferença que não deve ser ignorada, tanto mais num contexto de produção industrial.

A constante de equilíbrio pode também ser expressa em termos de atividades. Aliás, já

lá estão, subjacentes. De facto, ao deduzir-se a expressão da constante, omitiu-se o termo p^\ominus por ser igual a 1. Por exemplo, $f_{\text{NH}_3}^\ominus$ é, afinal, $(f_{\text{NH}_3}/1)^2 = a_{\text{NH}_3}^2$.

Dissociação de ácidos

Um ácido monoprótico, HA, dissocia-se numa solução aquosa segundo a reação:



Da análise termodinâmica dos potenciais químicos, semelhante à do amoníaco, conclui-se que a definição exata da constante de equilíbrio da reação, em termos de atividades, é:

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{HA}] \times [\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{\gamma_{\text{A}^-} \times \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{HA}} \times \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (13)$$

onde [...] representam as concentrações; os " $a = \gamma \times [\dots]$ " e " γ " são as atividades e os coeficientes de atividade respetivamente; e $\text{H}^+ \equiv \text{H}_3\text{O}^+$. As atividades são, agora, concentrações efetivas definidas relativamente aos estados padrão do solvente (a água) e do soluto (o ácido) mencionados adiante. Contudo, é usual definir a "constante" em termos de concentrações, omitindo a contribuição da água:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (14)$$

Esta expressão é apenas válida para soluções suficientemente diluídas em que as atividades são, aproximadamente, iguais às concentrações (e os coeficientes de atividade aproximadamente 1). De contrário, K_a e K_c podem diferir significativamente, mesmo a concentrações relativamente baixas. Por exemplo, a 25 °C, o valor experimental de K_c é $2,10 \times 10^{-5}$ para uma solução de ácido acético (etanoico) com concentração 0,01 M (mol dm^{-3}), enquanto $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$. Diferenças desta ordem são por vezes ignoradas, embora devam ser consideradas, por exemplo, na interpretação das curvas de titulação ácido-base.

No âmbito das soluções eletrolíticas, é conveniente escolher estados padrão diferentes para o solvente e para o soluto. Já vimos que a escolha dos estados padrão é arbitrária, não afetando os potenciais químicos das substâncias, numa determinada condição, e as respetivas fugacidades. O estado de padrão do solvente é geralmente a água pura estabelecido de forma a que $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ igual à fração molar da água no estado puro. Esta é a razão da omissão da água na expressão (14), apenas válida para soluções suficientemente diluídas porque a água numa solução não está, realmente, no estado puro. A sua atividade é geralmente diferente de 1 em soluções relativamente concentradas onde a contribuição da água não deve ser ignorada. Quanto ao estado padrão do soluto é, em geral, uma solução com diluição infinitamente elevada onde as interações iónicas são praticamente negligenciáveis. Esta escolha pode parecer estranha porque não existem soluções reais com tal diluição. No entanto, métodos experimentais e teóricos estimam com exatidão o potencial químico desse estado hipotético. As atividades englobam o efeito das forças intermoleculares, e traduzem os desvios das soluções com determinadas concentrações relativamente aos estados padrão do solvente e do soluto para os quais as respetivas atividades são

iguais às concentrações (e os coeficientes de atividade iguais a 1, uma vez que $a = \gamma \times [\dots]$).

pH de soluções aquosas

Os aparelhos de pH produzem resultados que se aproximam das atividades do hidrogênio⁵, a_{H^+} , não das suas concentrações $[H^+]$. Da análise dos potenciais químicos conclui-se que a definição rigorosa de pH é:

$$pH = -\log_{10} (a_{H^+}) , \quad (15)$$

em vez da definição usual, que é uma expressão aproximada para soluções relativamente diluídas:

$$pH \approx -\log_{10} (H^+) , \quad (16)$$

De facto, as forças interiónicas são consideráveis e o seu efeito manifesta-se mesmo para concentrações relativamente baixas. Por exemplo, em soluções aquosas o ácido clorídrico é classificado como um ácido forte. Como tal, supõe-se que as suas moléculas estão completamente dissociadas, ou seja, que $[H^+] = [HCl]$. Mas será esta suposição exata?

Consideremos duas soluções de ácido clorídrico, a 25 °C, com concentrações 0,1 M (mol dm⁻³) e 7,6 M. Calculando os pH pela expressão usual (16) obtêm-se os valores 1,0 e -0,88 respetivamente. No entanto, a atividade do hidrogênio para a solução 0,1 M é $a_{H^+} = 0,0796$ e para a solução 7,6 M, $a_{H^+} = 71,46$ donde, pela expressão (15), os valores experimentais deverão ser 1,1 (não 1,0) e cerca de -1,85 (não -0,88) respetivamente. À medida que a concentração do ácido aumenta, o grau de ionização das moléculas de HCl diminui e, consequentemente, o pH calculado aproximadamente pela eq. (16) começa por ser (ligeiramente) maior do que o calculado rigorosamente pela expressão (15). Para concentrações relativamente elevadas, as moléculas de HCl afastam-se cada vez mais da dissociação completa e o número de moléculas de água por molécula de HCl diminui também. Então, os valores de pH são consideravelmente mais negativos do que os obtidos pela definição usual (16) em consequência do aumento substancial das atividades. Os valores indicados são facilmente confirmados com uma calculadora de bolso. No entanto, a medição experimental do pH para concentrações muito elevadas necessita de técnicas de calibração específicas. Refira-se, também, que o odor intenso de soluções muito concentradas de ácido clorídrico se deve à elevada percentagem de moléculas não dissociadas.

As fugacidades e atividades são determinadas por métodos experimentais e teóricos. Encontram-se listadas em livros de referência, bases de dados ou na Internet. A partir dessas listas, o uso das fugacidades e atividades, para corrigir as expressões aproximadas das constantes de equilíbrio e pH, torna-se praticamente rotineiro sem a necessidade de recorrer ao conceito de potencial químico. Mesmo assim, é imprescindível saber quais os estados padrão a que são referidas bem como as condições experimentais de pressão, temperatura e escalas de concentração (fração molar, molalidade ou molaridade) em que são determinadas. Sob o ponto de vista didático, no entanto, é importante introduzir os estudantes num tratamento unificado do potencial químico como base da definição das fugacidades e atividades, logo que o nível das disciplinas afins seja adequado. Esse tratamento é essencial para uma boa compreensão dos estados padrão e das respetivas fuga-

idades, e da grande versatilidade das atividades na escolha dos estados padrão conforme seja mais convenientes. Afinal, a matemática das equações do potencial químico está ao nível dos últimos anos do ensino secundário sendo, por certo, muito mais simples do que a envolvida, por exemplo, na equação de Schrödinger e sua interpretação.

REFERÊNCIAS

- ¹ LEWIS, G. e RANDALL, M., *Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1961.
- ² SMITH, E., *Fundamentos de Termodinâmica Química*, Livraria Almedina, Coimbra, 1977.
- ³ DICKERSON, R., *Molecular Thermodynamics*, W.A. Benjamin, INC, Menlo Park, California, 1969.
- ⁴ ATKINS, P. e PAULA, J., *Physical Chemistry*, Freeman and Company, 8ª ed., 2006.
- ⁵ LEVI, R., Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations, *Oxford Chemistry Primers n° 80*, Oxford University Press, 1999.
- ⁶ LEE, L., *Molecular Thermodynamics of Electrolyte Solutions*, World Scientific, London, 2008.
- ⁷ BLANDAMER, M., *et al.*, [Activity of water in aqueous systems; A frequently neglected property](#), *Chem. Soc. Reviews*, 34, 440-458, 2005.
- ⁸ MCCARTY, C. e VITZ, E., [pH Paradoxes: Demonstrating that it is not true that \$\text{pH} = -\log \[\text{H}^+\]\$](#) , *J. Chem. Educ.*, 83, 752-757, 2006.