

Potencial Químico, Fugacidade e Atividade

CITAÇÃO

Fernandes, FMSS (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

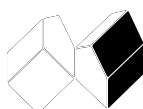
PUBLICADO EM

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 de uma espécie química é independente da escolha arbitrária do estado padrão do potencial químico, ao passo que a atividade é a fugacidade relativa ao estado padrão escolhido.



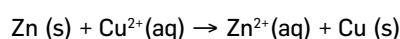
FIGURA 1. Gases, líquidos, sólidos e reações químicas.

Potenciais químicos

Numa transformação, a pressão e temperatura constantes, a energia disponível para realizar trabalho designa-se por energia livre de Gibbs^{1,2,3,4}, 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 $\Delta G = 0$. Dum 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 componente 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 do componente 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:

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

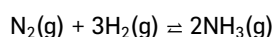
que se reduz à definição (2) para um único componente.

Equilíbrio de fases

Quando duas fases estão em equilíbrio os seus potenciais químicos, pressões e temperaturas são iguais. Suponhamos um líquido puro (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 Lewis¹ 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 natural (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 fugacidade 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 do hidrogénio são dados por expressões análogas.

A fugacidade é uma pressão efetiva que traduz o desvio do gás real relativamente ao gás ideal; no gás ideal as forças intermoleculares são 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 amoníaco, a determinada pressão e temperatura, assim como a fugacidade, são independentes do estado padrão. Neste caso, apenas por conveniência, escolhe-se o gás ideal com $p^\ominus = 1$ bar, mas podia escolher-se outro estado 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 é a fugacidade relativa ao estado padrão. 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 $f_i = \gamma_i \times p_i$. A expressão anterior é a definição rigorosa da constante de equilíbrio. No entanto, é comum definir a "constante" apenas em termos de pressões parciais:

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

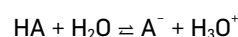
o que só é estritamente válido se, a uma dada pressão e temperatura, os gases tiverem um comportamento quase ideal, em que os coeficientes de fugacidade se assumem iguais a 1 (e as fugacidades iguais às pressões parciais, pois $f_i = \gamma_i \times p_i$). Tal não é o caso, por exemplo, na síntese industrial 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, $f_{\text{NH}_3}^2$ é, afinal, $(f_{\text{NH}_3}/1)^2 = a_{\text{NH}_3}^2$.

Ionização de ácidos

Um ácido monoprótico, HA, ioniza-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; $a_i = \gamma_i \times [\dots]$ e γ_i são as atividades e os coeficientes de atividade respetivamente; e $\text{H}^+ \equiv \text{H}_3\text{O}^+$. As atividades são, agora, concentrações efectivas 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 se possam assumir iguais às concentrações. De contrário, K_a e K_c podem diferir significativamente. 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 ($M \equiv \text{mol dm}^{-3}$), enquanto $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$. Diferenças desta ordem são por vezes ignoradas, embora o seu efeito deva ser avaliado, por exemplo, na interpretação das curvas de titulação ácido-base⁵.

No âmbito das soluções eletrolíticas, é conveniente escolher estados padrão diferentes para o solvente e para o soluto^{1, 2, 3, 4, 6}. 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 a água pura, estabelecido de modo a que a atividade seja igual à fração molar da água no estado puro, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. Esta é a razão da sua omissão na expressão (14), apenas válida para soluções suficientemente diluídas porque a água numa solução não está, realmente, no estado puro. À medida que a concentração do soluto aumenta, a atividade da água passa a ser diferente de 1 (o valor do estado puro) o que não deve ser ignorado⁷. Quanto ao estado padrão do soluto é, em geral, uma solução com diluição infinita onde as interações iónicas são 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^{1, 6}. 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.

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:

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

que é uma expressão aproximada para soluções relativamente diluídas.

Por exemplo, o ácido clorídrico aquoso é um ácido forte. Se a concentração, c_{HCl} , for relativamente baixa (da ordem de 10^{-3} M), pode assumir-se que as moléculas do ácido estão completamente ionizadas, ou seja, $[H^+] = c_{HCl}$, e a definição usual (16) é adequada porque a atividade do hidrogênio é aproximadamente igual à sua concentração.

No entanto, à medida que a concentração do ácido aumenta o grau de ionização das moléculas HCl diminui e a atividade passa a ser diferente da concentração. Consideremos duas soluções de ácido clorídrico, a 25 °C, com concentrações 0,1 M e 7,6 M. Calculando os pH pela expressão usual (16), supondo o ácido totalmente ionizado, obtêm-se os valores 1,0 e -0,88 respetivamente. Contudo, a atividade do hidrogênio^{1, 8} é $a_{H^+} = 0,0796$ para a solução 0,1 M e para a solução 7,6 M, $a_{H^+} = 71,46$ donde, pela expressão (15), os valores corretos do pH são 1,1 (não 1,0) e -1,85 (não -0,88) respetivamente. Note-se que mesmo para a solução mais diluída a diferença entre a atividade do hidrogênio (0,0796) e a concentração molar do ácido (0,1 M) é 26%, ainda que a diferença entre os valores do pH obtidos pelas definições (15) e (16) seja 9% resultante da aplicação do logaritmo. 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 específicas⁹. Refira-se, também, que o odor intenso de soluções muito concentradas de ácido clorídrico se deve à elevada percentagem de moléculas não ionizadas que podem passar à fase gasosa.

Suponhamos agora duas soluções aquosas de ácido acético (um ácido fraco), a 25 °C, com concentrações 0,1 M e 1,0 M. A concentração do hidrogênio é $[H^+] = 1,31 \times 10^{-3}$ M para a solução 0,1 M e $[H^+] = 4,17 \times 10^{-3}$ M para a solução 1,0 M. Os valores do pH são 2,88 (não 1,0) e 2,38 (não 0,0) respetivamente. É claro que para soluções aquosas de ácidos fracos a hipótese de ionização completa das suas moléculas está fora de questão.

No entanto, para concentrações hidrogeniônicas da ordem de 10^{-3} M as atividades do hidrogênio são aproximadamente iguais às concentrações. Por conseguinte, neste caso, a definição usual (16) é adequada para o cálculo do pH, mas para concentrações mais elevadas as atividades devem ser avaliadas.

Conclusão

As fugacidades e atividades são determinadas por métodos experimentais e teóricos. Encontram-se em livros de referência, bases de dados ou na Internet. Ao utilizar os valores da literatura devem identificar-se os estados padrão, bem como as condições experimentais de pressão, temperatura e escalas de concentração (fração molar, molalidade ou molaridade) em que foram determinados. Sob o ponto de vista didático 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 fugacidades, e da grande versatilidade das atividades na escolha dos estados padrão 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.

Agradecimentos

À FCT pelo suporte no âmbito de UID/QUI/00100/2013 e à Professora Filomena Camões pelas oportunas sugestões que contribuíram para a revisão do texto original.

REFERÊNCIAS

- ¹ LEWIS, G, 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, PAULA, J, Physical Chemistry, (Freeman and Company, 8ª ed., 2006)
- ⁵ LEVI, R, Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations, (Oxford Chemistry Primers nº 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 (2005) 440-458
- ⁸ MCCARTY, C, VITZ, E, [pH Paradoxes: Demonstrating that it is not true that \$\text{pH} = -\log \[\text{H}^+\]\$](#) , J. Chem. Educ., 83 (2006) 752-757