

Propriedades termodinâmicas dos íons em solução

Problema: não sabemos obter 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



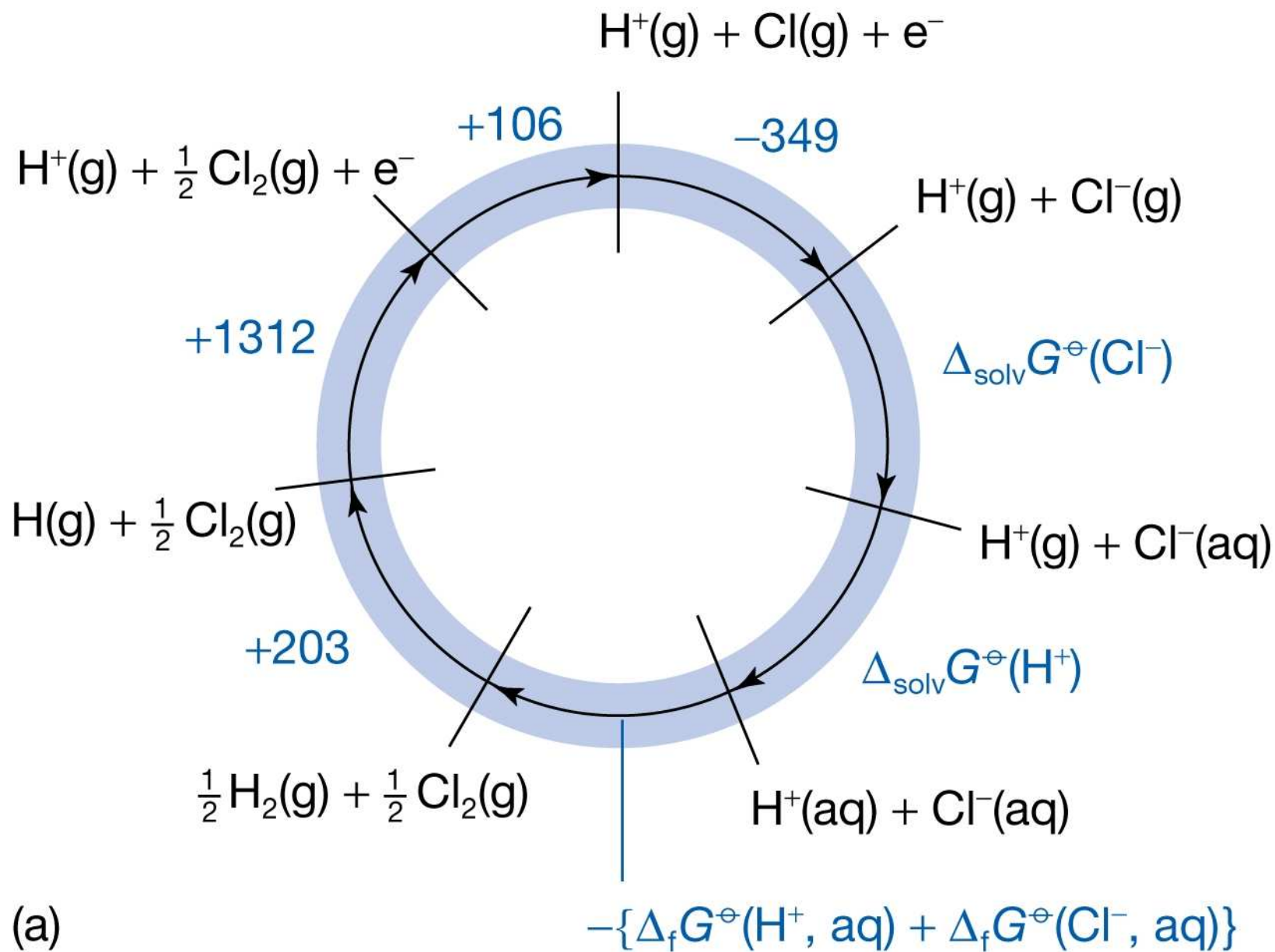
$$\text{onde } \Delta_r G^\circ = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

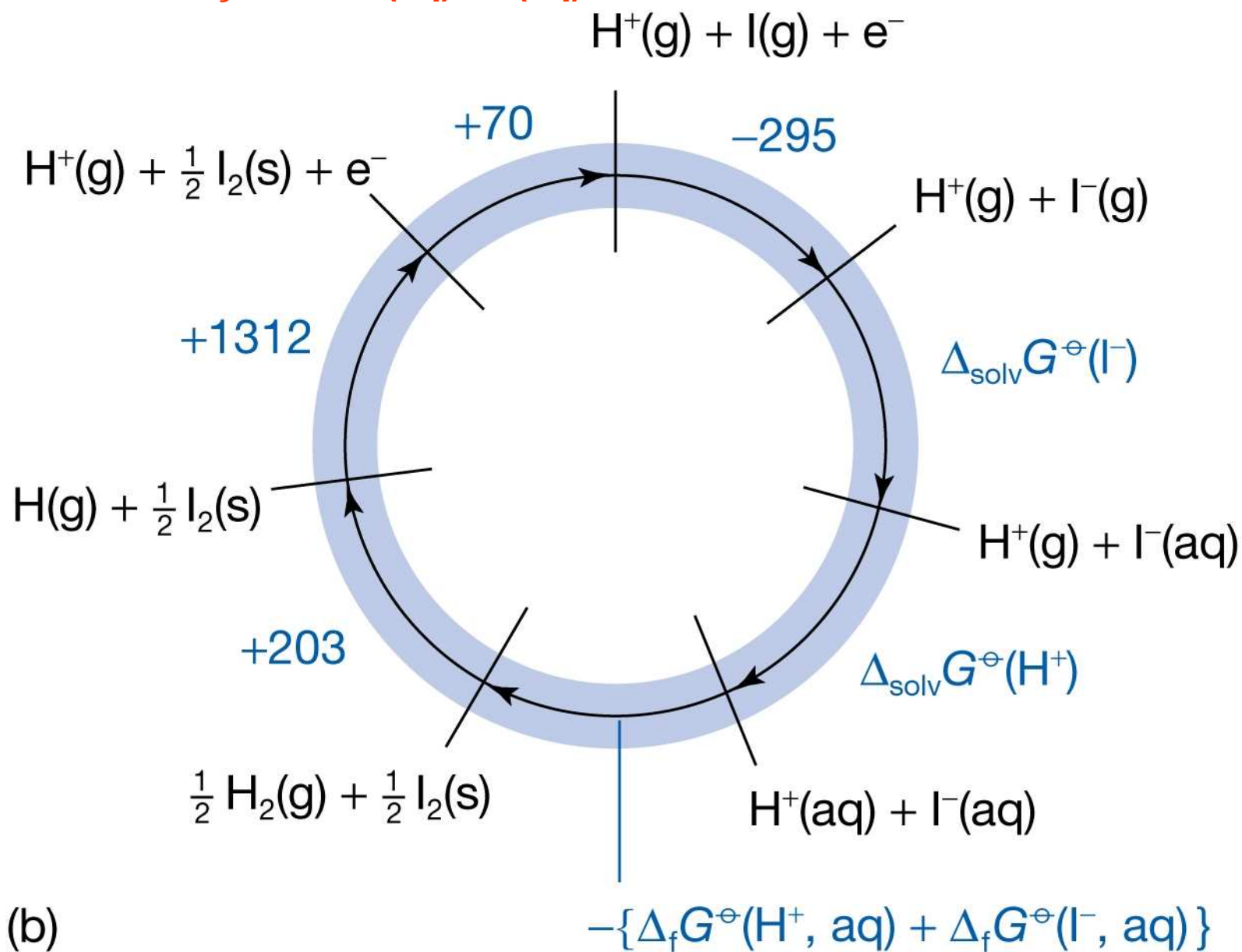
e portanto

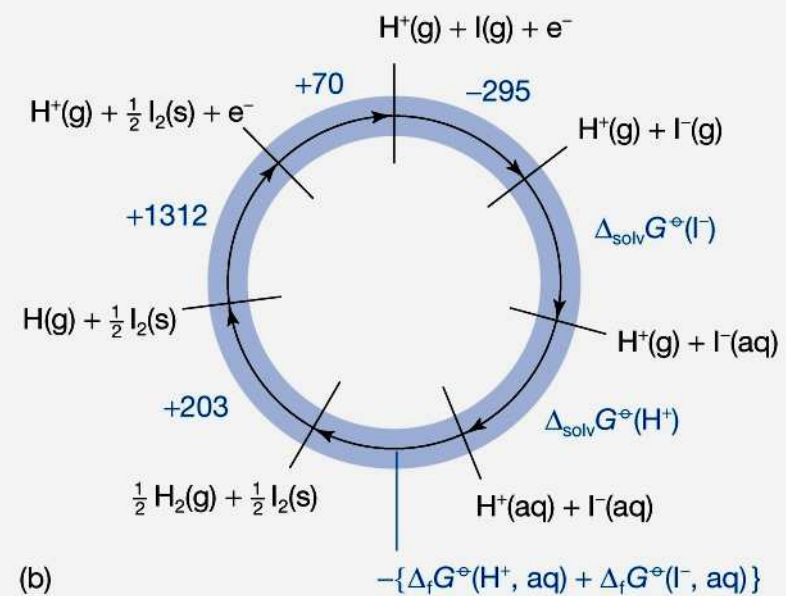
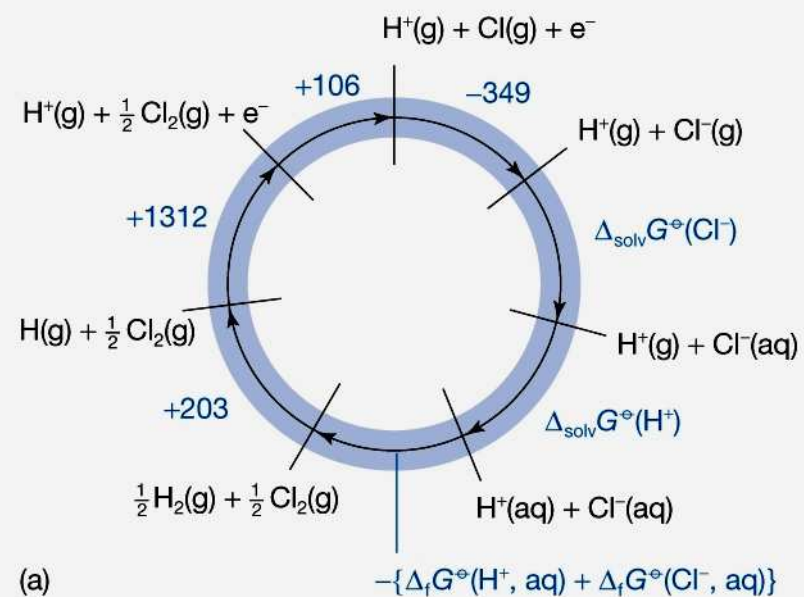
$$\Delta_f G^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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



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





Desconhecido: energia de Gibbs de solvatação

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

Solução: equação de Born

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

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.

Validade

Na água a 25 °C:

$$\Delta_{\text{solv}} G^{\circ} = - z_i^2 / (r_i/\text{pm}) \times (6,86 \times 10^4 \text{kJ/mol})$$

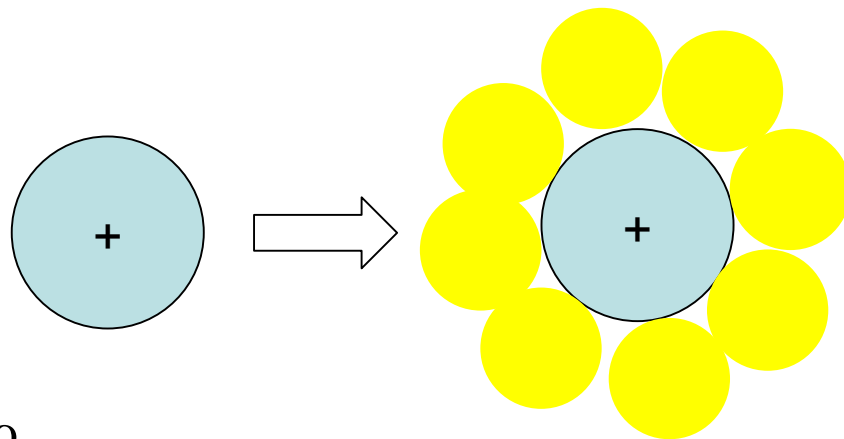
Verificação:

$$\Delta_{\text{solv}} G^{\circ}(\text{Cl}^-) - \Delta_{\text{solv}} G^{\circ}(\text{I}^-) = -67 \text{ kJ/mol}$$

(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 em) 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, $\Delta_{\text{solv}} G^o = (z_i^2 e^2 N_A) (1/\epsilon_r \epsilon_0 - 1/\epsilon_0) / (8\pi r_i)$

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

Entropias-padrão dos íons em solução

- Usa-se também um padrão:

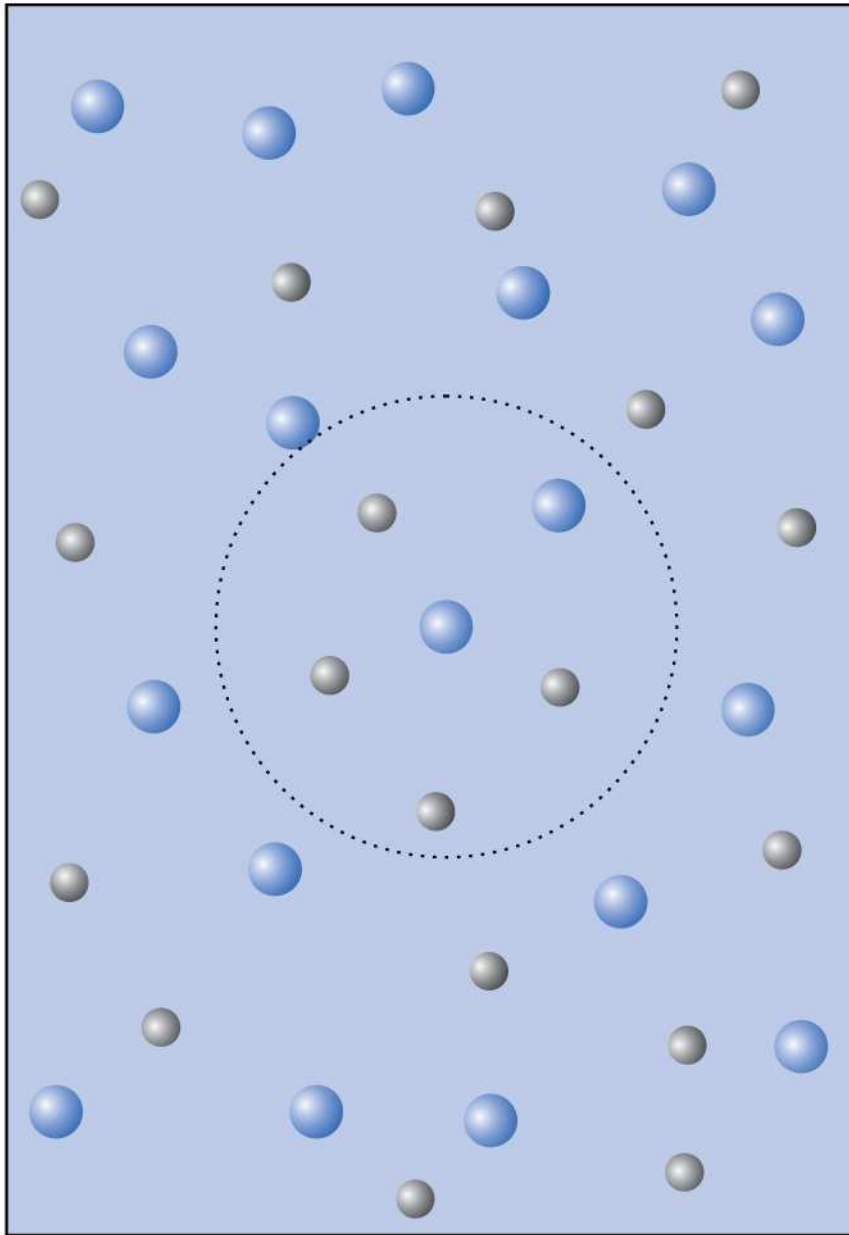
$$S^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

- Podem ser positivas ou negativas (tabela 10.3)

íon	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
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.



Um íon i em solução é sempre rodeado por vizinhos de carga oposta, que lhe criam uma situação de maior estabilidade, portanto reduzindo seu potencial químico e a atividade.

$$\log \gamma_i = -|z_i| A I^{1/2}$$

Atividade

- Coeficiente de atividade (f , γ): O coeficiente de atividade f_B de uma substância B em uma mistura líquida ou sólida contendo frações molares x_B , x_C , ..das substâncias B, C, ... é uma quantidade adimensional, definida em termos do potencial químico μ_B of B na mistura por:

$$\gamma = \frac{f_B}{x_B} \rightarrow 1 \text{ e } f_B \rightarrow b/b^\theta \text{ quando } b \rightarrow 0$$

$$RT \ln(x_B f_B) = \mu_B(T, P, \vec{x}) - \mu_B^*(T, p)$$

Soluções iônicas

- Atividade iônica média: $a_{\pm}^v = a_+^{v+} a_-^{v-}$
- Molalidade iônica média: $m_{\pm}^v = m_+^{v+} m_-^{v-}$
- Coeficiente de atividade iônico médio: $\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-}$
onde $v = v_+ + v_-$ representam os coeficientes estequiométricos envolvidos no processo de dissociação iônica.
- γ_+ and γ_- não podem ser determinados separadamente mas γ_{\pm} é uma quantidade mensurável que pode ser predita ou calculada de diferentes maneiras.
- Em um soluto completamente dissociado:

$$a_2 = a_{\pm}^v = \gamma_{\pm}^v m_{\pm}^v$$

Equação de Debye-Hückel

$$\log(\gamma_i) = -\frac{z_i^2 q^2 \kappa}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} = -\frac{z_i^2 q^3}{4\pi(\epsilon_r\epsilon_0 k_B T)^{3/2}} \sqrt{\frac{I}{2}} = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

z_i : número de cargas da espécie i

q : carga elementar

κ : comprimento de blindagem de Debye

ϵ_r : permitividade relativa do solvente

ϵ_0 : permitividade do espaço livre

k_B é a constante de Boltzmann

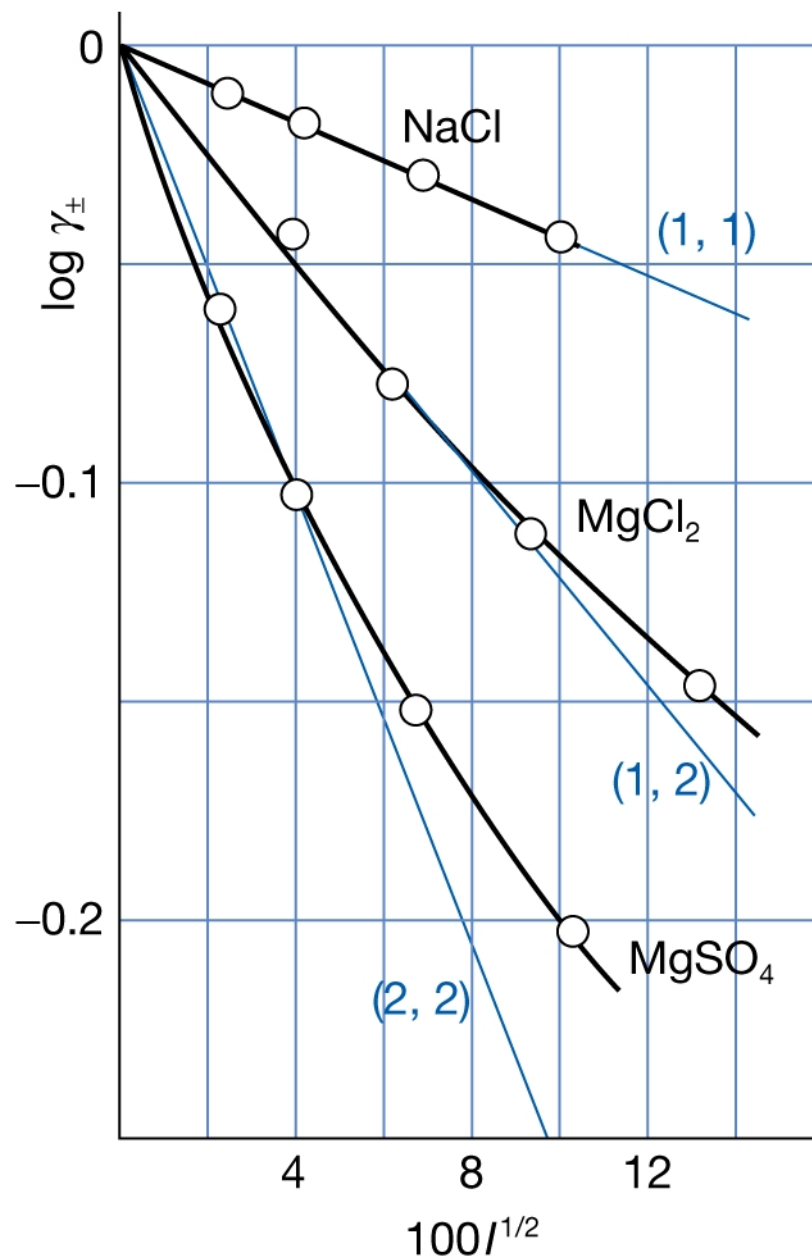
T é a temperatura da solução

I é a força iônica da solução

A é uma constante que depende do solvente.

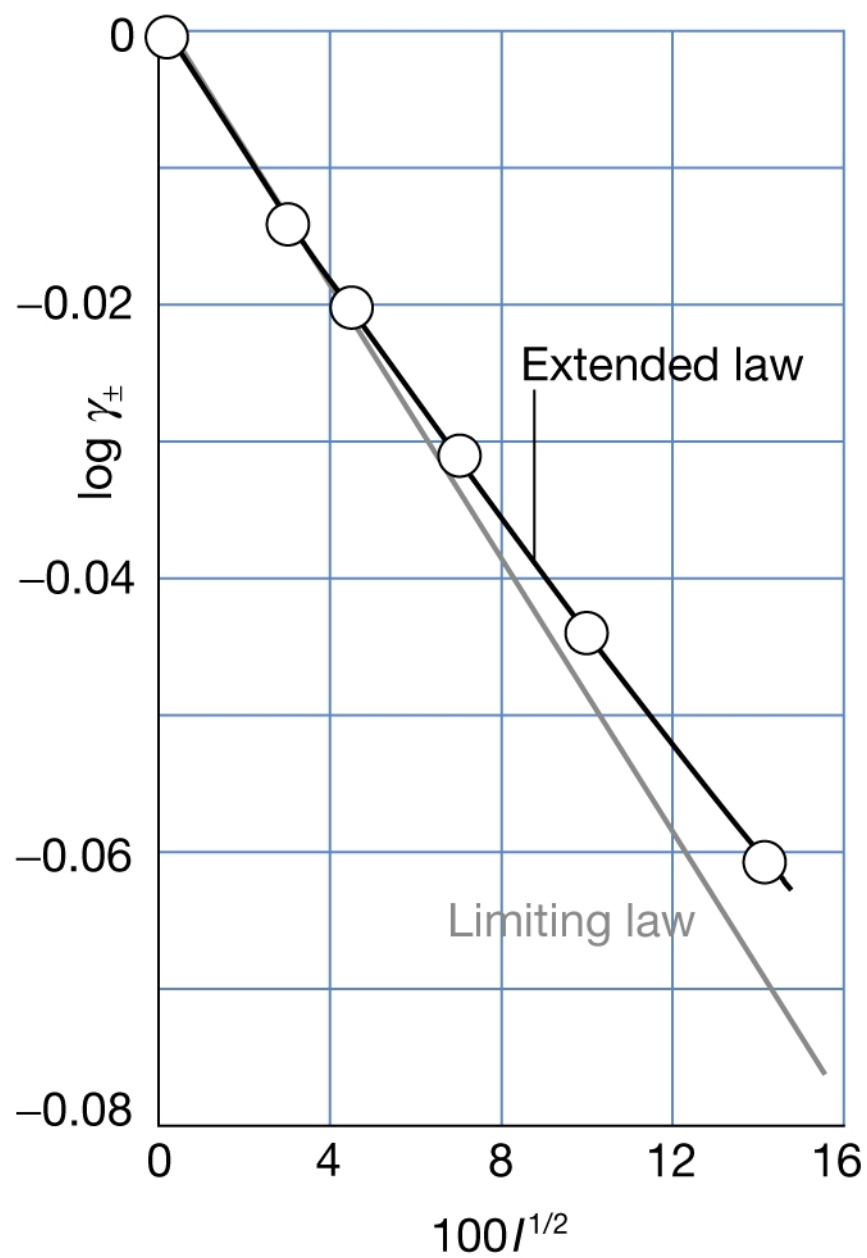
Expressando I em termos da molalidade, $A = 1.172$
 $\text{mol}^{-1/2}\text{kg}^{1/2}$.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2$$



Verificação experimental:

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



$$\ln \gamma_{\pm} = -[A|z_+z_-|I^{1/2}] / (1 + BI^{1/2})$$

Outro modo de representar não-idealidade: osmolaridade

$$\text{osmol/L} = \sum_i \varphi_i n_i C_i$$

- Mede-se a pressão osmótica de uma solução iônica de concentração molar C_i , formando n íons por molécula ou fórmula.

- Em uma solução ideal,

$$\pi = n_i C_i RT$$

- Em uma solução real, obtém-se a *osmolalidade*, da qual se obtém o coeficiente osmótico ϕ_i .

[IUPAC] Ionic Strength Corrections for Stability Constants - Windows Internet Explorer

http://www.iupac.org/web/ins/2000-003-1-500

File Edit View Favorites Tools Help

pdfforge powered by YAHOO! SEARCH Search PDFCreator Options

babylon Search and Translate Options

Favorites Free Hotmail Web Slice Gallery

http://www.iupac.org/web/ins/2000-003-1-500

Page Safety Tools



IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry

New site in test period
If you experience a problem, you may use [the old site](#)

Search

Go

[Site Map](#)

[Home](#)

[Projects](#)

[Publications](#)

[Conferences](#)

[Members and Bodies](#)

[Contacts](#)

[International Year of Chemistry](#)

[IUPAC Forums \(Members Only\)](#)

Projects by: [year](#) | [divisions and committees](#)

Project: Ionic Strength Corrections for Stability Constants

Objective

To facilitate the calculation of reliable stability constants for applications in an assortment of natural media (e.g. seawater, biological fluids).

To do this reliable activity coefficients must be available. This will be accomplished by preparing a computer based method for correcting stability constants for ionic strength changes in the range 0 - 5 mol dm⁻³ (with routines for converting to molal) using activity coefficients calculated from the Pitzer equation and Specific Interaction Theory (SIT). A database of published coefficients will be prepared and, where values are not available, they will be calculated using SIT approximations. The software will be made freely available on the web. It will not contain a critical evaluation of existing parameters.

Description

Currently the only general methods for calculating activity constants (and correcting stability constants) for changes in ionic strength are based on the Davies equation and Debye-Huckel theory. This equation is applicable only at low ionic strengths, particularly when ionic charges are above one. Hence it has very limited

Number: 2000-003-1-500
Start: 01 January 2000
End: 17 December 2005

Project of
[Analytical Chemistry Division](#)

Chair:
[Pettit, Leslie D.](#)

Members:
[Buzko, Vladimir](#)
[Puigdomenech, Ignasi](#)
[Sukhno, Igor](#)
[Wanner, Hans](#)

Internet 100%

start [IUP... Curs... Elect... Calc... BDT... Elect... Micr... PT Digite para pesqu... 16:05

[IUPAC] Ionic Strength Corrections for Stability Constants - Windows Internet Explorer

http://www.iupac.org/web/ins/2000-003-1-500

File Edit View Favorites Tools Help

pdfforge powered by YAHOO! SEARCH Search PDFCreator Options

babylon Search and Translate Options

Favorites Free Hotmail Web Slice Gallery

[IUPAC] Ionic Strength Corrections for Stability Const...

version 1.2, released in Sep 2002, includes improved graph drawing routines and the list of SIT parameters have been extended to include those for many carboxylic acids. For a review of SIT, read about it in [Chem. Int. Nov 2002](#)

Version 1.5 was released in September 2003

- for Windows 9x, NT, 2000, and XP, download the following package > [SIT-v1.5-Sep03.zip](#) (zip file - 445KB)
- for a Russian version, download the following package > [SIT-v1.5-Sep03_Russian.zip](#) (zip file - 495KB)

For a review, read about it in [Chem. Int. Nov 2003](#)

> Nov 2004 report update ([pdf file - 12KB](#))

A suite of inter-linked programs - '**The Adjustment, Estimation and Uses of Equilibrium Constants in Aqueous Solution**' - has been developed and includes:

1. **SIT** program - Version 2.0 (2004)
2. **Electrolytes** - to calculate activity coefficients and water activity using Pitzer and Lin-Tseng-Lee equations.
3. **Acid-base** - to calculate acid-base equilibria in electrolytes and seawater for over 260 acids.
4. **Temperature Effects** - to calculate temperature dependence of log K values using 8 thermodynamic equations of increasing complexity.
5. **Oxygen solubility** - to calculate oxygen solubility in 22 electrolytes, natural fluids and seawater as a function of temperature, salinity etc.
6. **Speciation** - to calculate and display species distribution curves for complexes (including insolubles).
7. **Titration and speciation simulations** - to simulate titration curves in real time and display speciation dynamically.

For a review, read about it in [Chem. Int. May 2005](#)

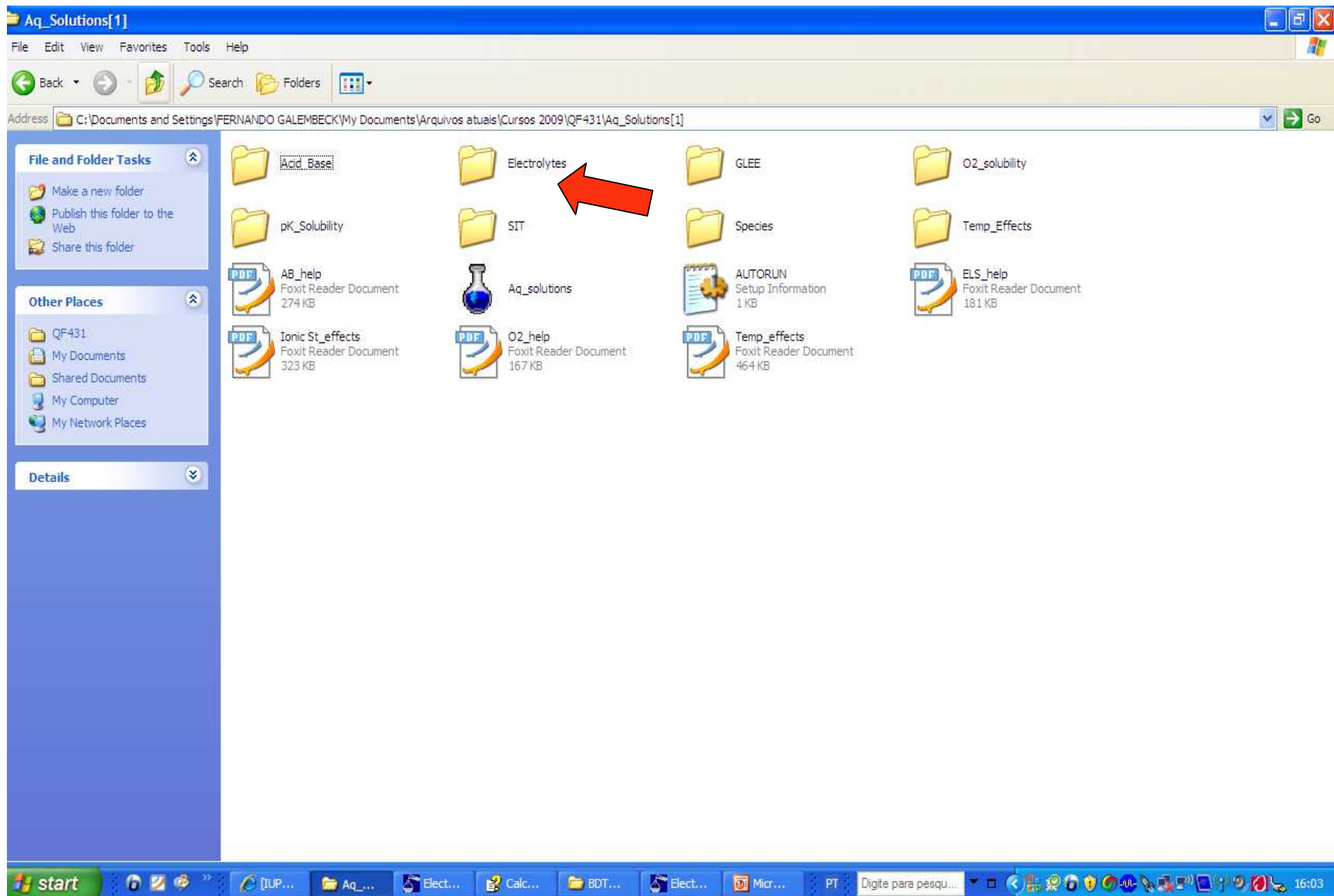
> download the entire suite > [Aq. Solutions.zip](#) (zip file - 6.97MB)

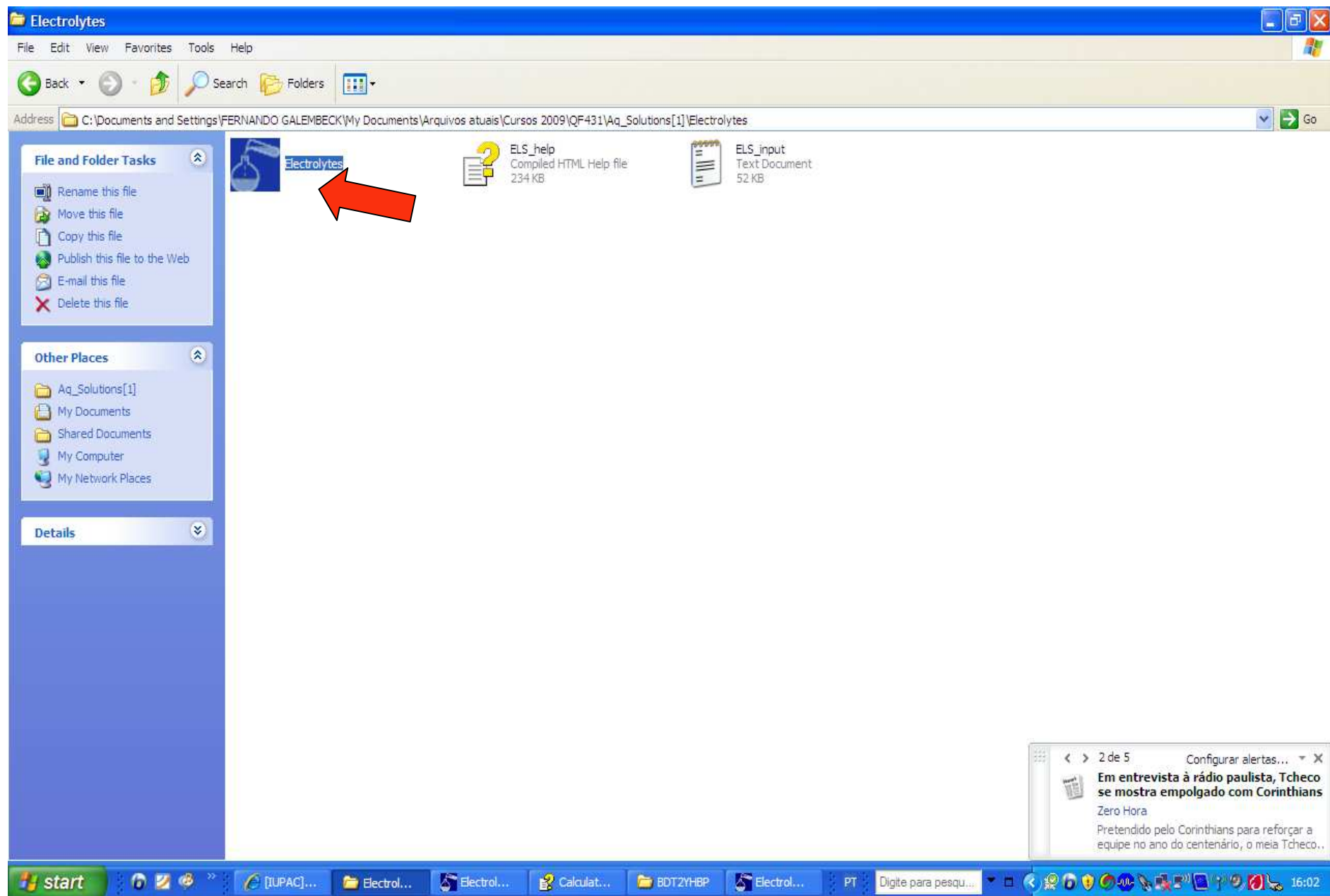
For more information, visit www.acadsoft.co.uk
questions/comments, e-mail L.D. Pettit <pettit@acadsoft.co.uk>

The current version of the suite of programs may also be downloaded from: public.kubsu.ru/aquasolsoft/ and select 'Projects'

Internet 100%

start [IUP... Curs... Elect... Calc... BDT... Elect... Micr... PT Digite para pesqu... 16:07





Calculation of

Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions:

Electrolyte activity coefficients,
Osmotic coefficients and water activity,

using the

Pitzer-Mayorga and Lin-Tseng-Lee models

and the

Ionic activity coefficients in electrolyte solutions,

Ionic activity coefficients in seawater

using the

Millero-Pitzer method

Authors:

Vladimir Buzko

Igor Sukhno

Alexey Polushin



Aqua Solution Software

Russia, Krasnodar

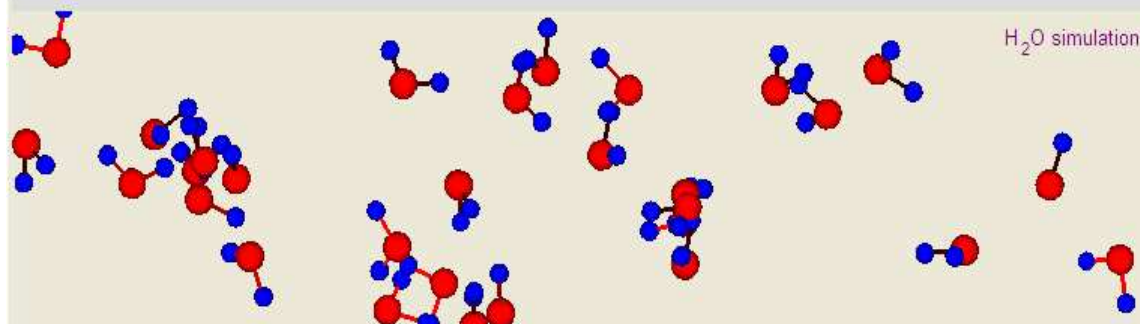
<http://public.kubsu.ru/AquaSolSoft>

e-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

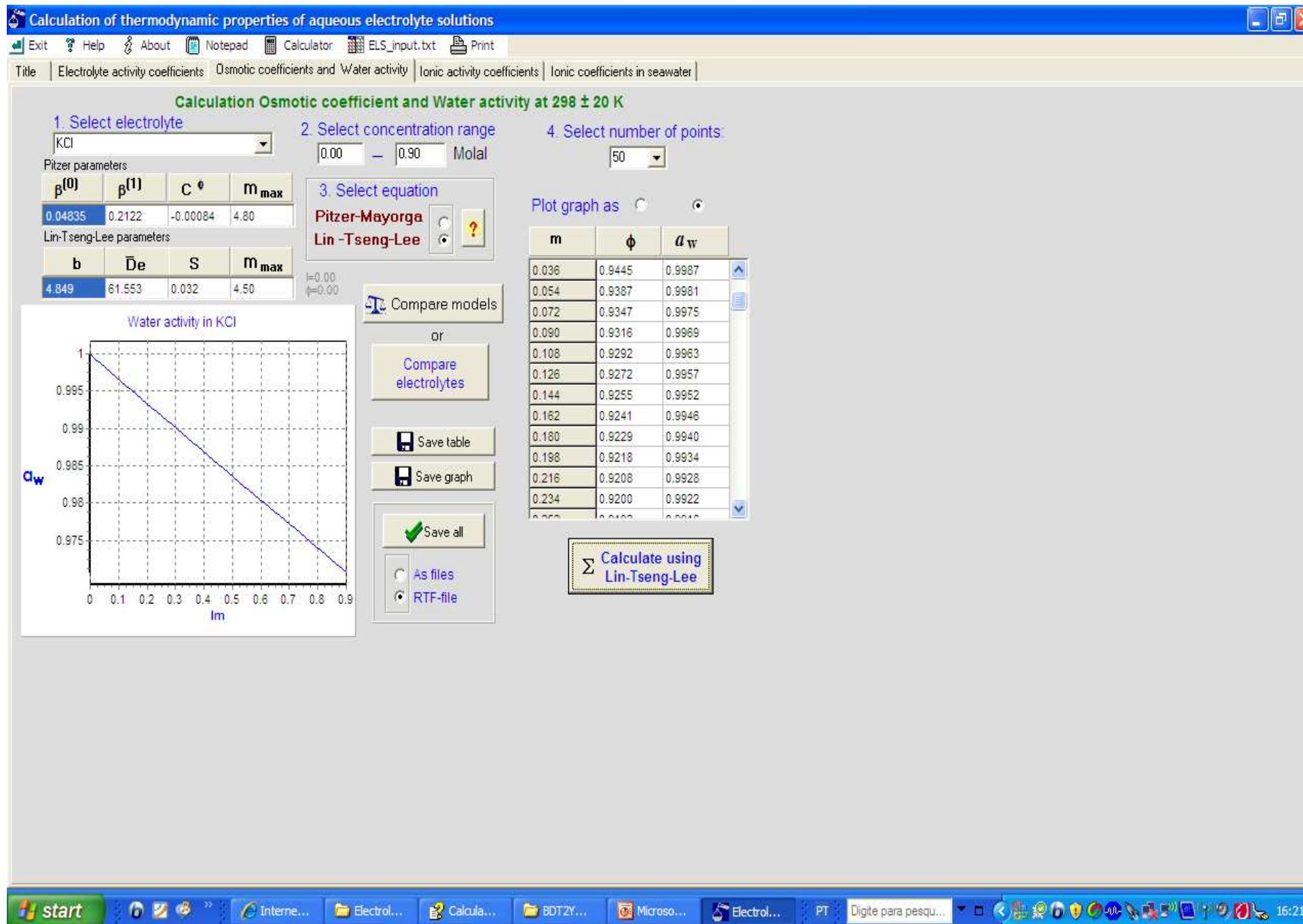
e-mail: Buzko@chem.kubsu.ru

Expert Revision Leslie D. Pettit

Academic Software, UK www.acadsoft.co.uk



H₂O simulation



ELS_help - Foxit Reader 3.0 - [ELS_help]

File Edit View Language Document Tools Advanced Window Help

Modify your PDFs

Find:

The Pitzer-Mayorga equation [6] used to calculate the electrolyte activity coefficients is:

$$\ln \gamma_{\pm} = -|Z_m Z_x| A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + m \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) B_{MX}^{\gamma} + m^2 \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^{\gamma},$$

where

$$B_{MX}^{\gamma} = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - e^{-\alpha I^{1/2}} (1 + \alpha I^{1/2} - (1/2)\alpha^2 I) \right]$$

$$C_{MX}^{\gamma} = (3/2)C_{MX}^{\phi}$$

$$A_{\phi} = (1/3)(2\pi N_0 d_w / 1000)^{1/2} (e^2 / D_e kT)^{3/2}$$

Critically selected Pitzer parameters [25] were used in most cases.

The Lin-Tseng-Lee equation [22], which is also used to calculate the electrolyte activity coefficients, is:

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^{\text{pdh}} + \ln \gamma_{\pm}^{\text{sv}}$$

where

the Debye-Huckel term $\ln \gamma_{\pm}^{\text{(pdh)}}$ represents the Pitzer term:

$$\ln \gamma_{\pm}^{\text{pdh}} = -zwA_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right]$$

SV

Ready 6 / 14 152.46% Size: [8.26 * 11.69 in]

start Microsoft Power... [IUPAC] Ionic Str... Aq_Solutions[1] ELS_help - Foxit ... PT Digite para pesqu... 16:29

Questões

Estas questões devem ser respondidas usando o programa de cálculo de parâmetros de não-idealidade do projeto IUPAC. Cada resposta deve ser acompanhada de gráficos e dados numéricos que comprovem as afirmações da resposta. As respostas devem ser enviada pelo e-mail, sob o assunto “cálculos de atividade”

1. Obtenha os coeficientes de atividade em uma solução de ácido sulfúrico 1 molal.
2. Calcule qual é o efeito de não-idealidade na dissociação de ácido acético 0,1 molal.
3. Compare dois eletrólitos 1:1, verificando até qual concentração eles obedecem à equação de Debye-Hückel.
4. Compare eletrólitos formados por íons com diferentes cargas (1:1, 1:2, 1:3...). Quando aumentam os desvios de não-idealidade?
5. Os coeficientes de atividade sempre diminuem, com o aumento da concentração do sal?
6. Examine alguns dados de atividade da água em soluções iônicas e extraia pelo menos uma conclusão.

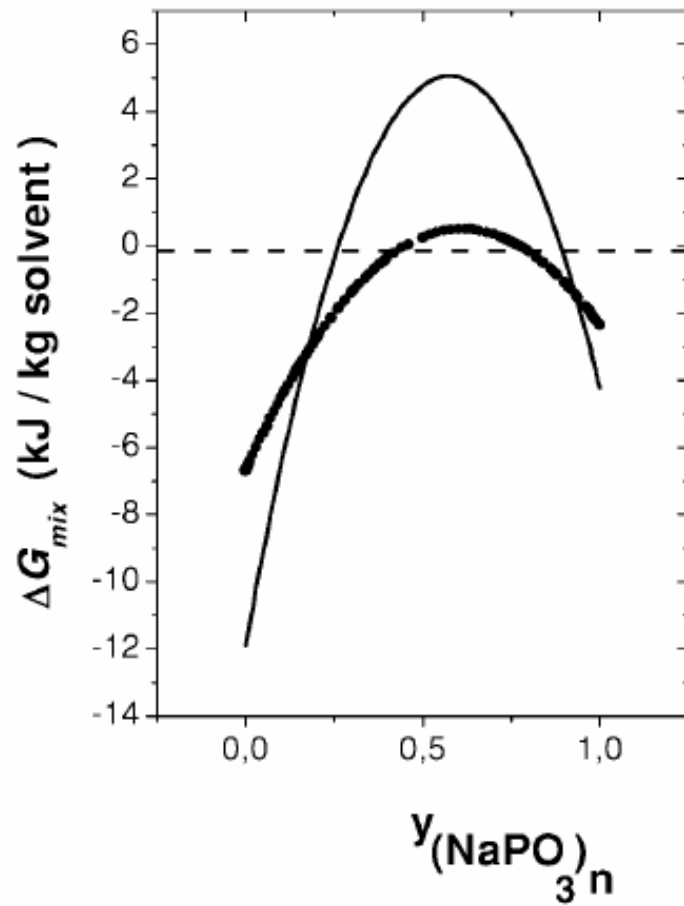


FIG. 8. The real mixing free energies calculated for the system $(\text{NaPO}_3)_n$ – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – H_2O as a function of sodium polyphosphate ionic strength fraction, y . (—) $I_T = 10.4 \text{ mol kg}^{-1}$, (---) $I_T = 5.8 \text{ mol kg}^{-1}$.

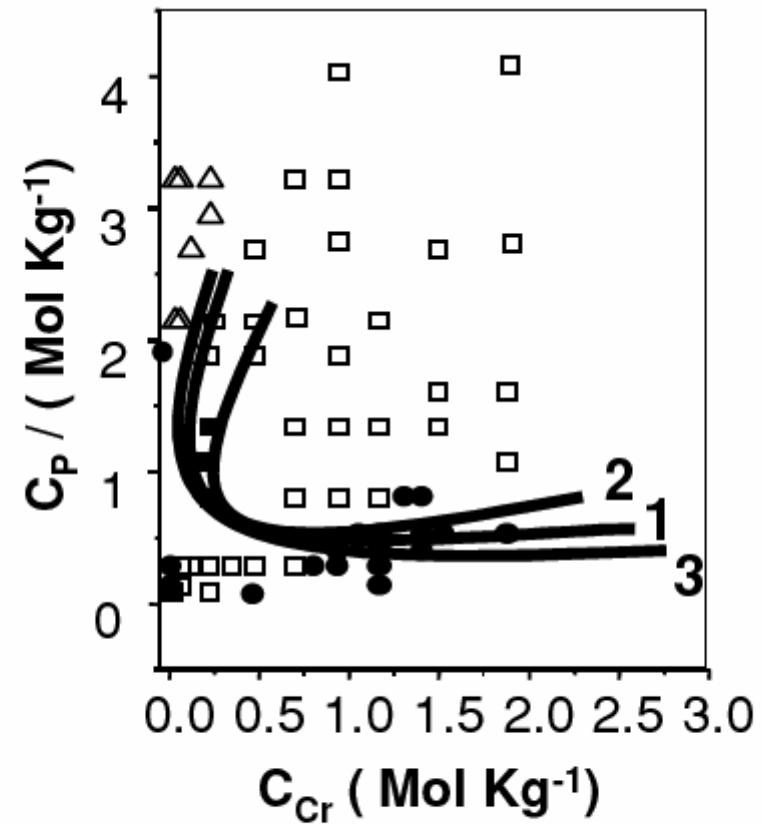


FIG. 9. Calculated phase diagrams. Each line corresponds to $\Delta G_{\text{mix}} = 0$, for a pair of b_{01} and b_{02} parameters. (1) $b_{01} = 0.27$, $b_{02} = -0.015$; (2) $b_{01} = 0.23$, $b_{02} = -0.015$; (3) $b_{01} = 0.23$, $b_{02} = -0.010$. The symbols are as in Fig. 1.