

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



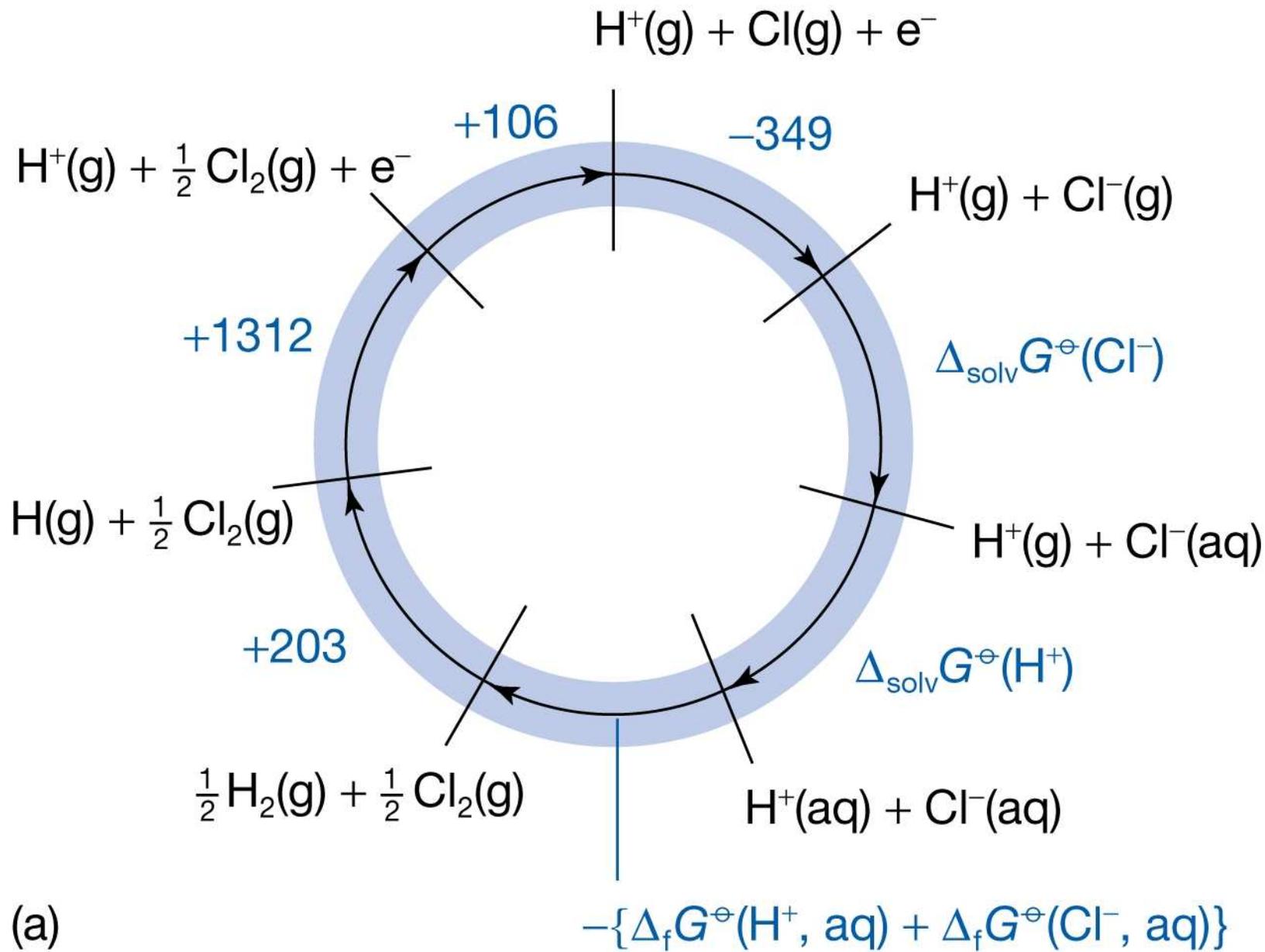
onde $\Delta_r G^\circ = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$

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

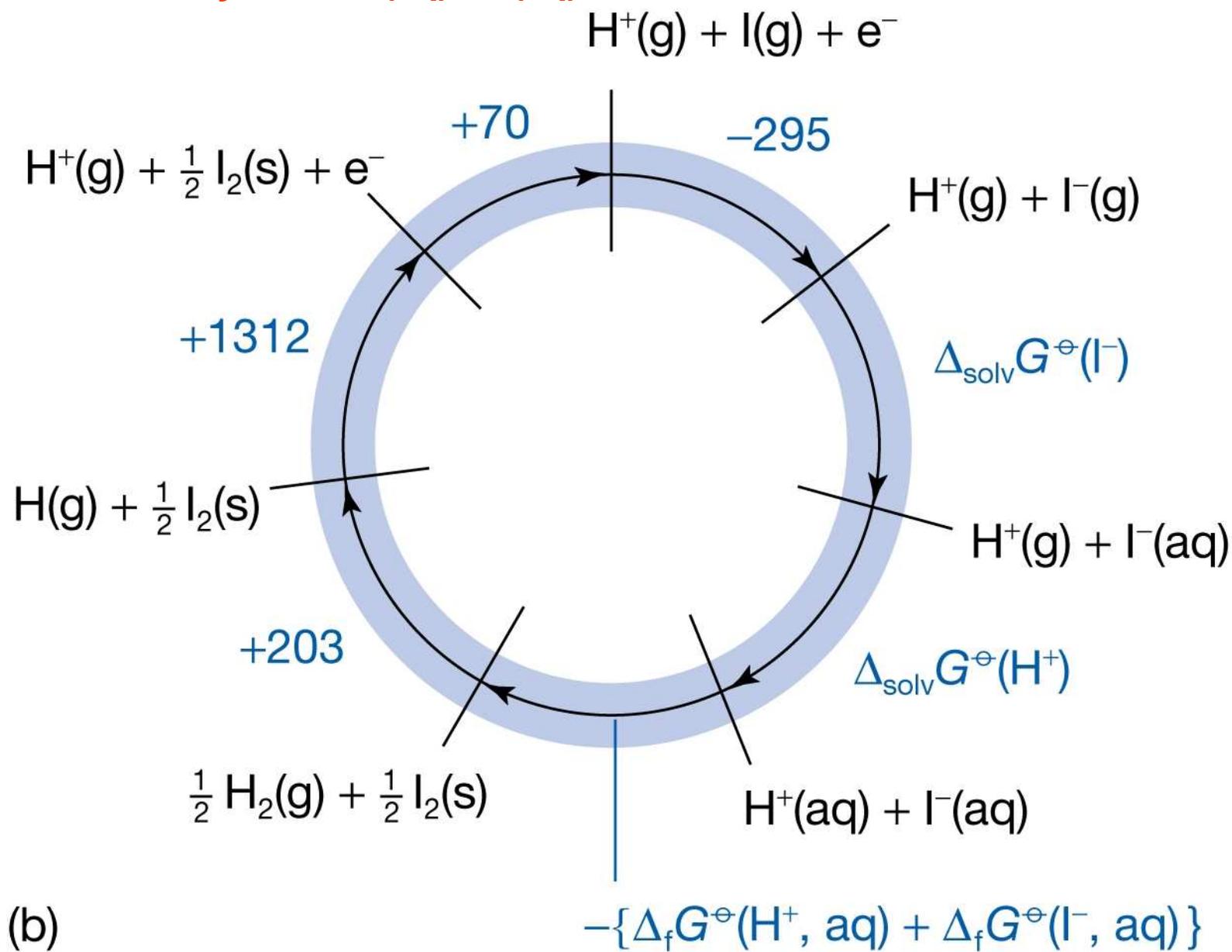
e portanto

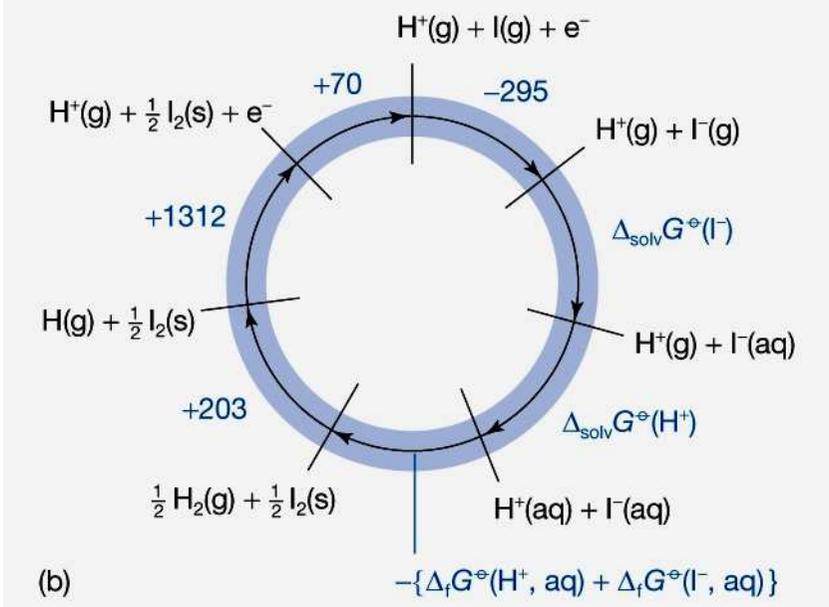
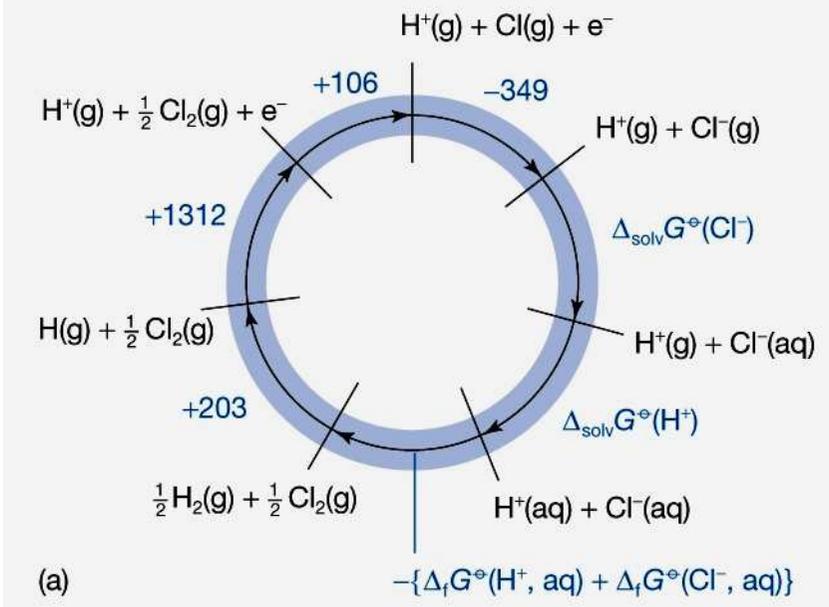
$$\Delta_f G^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

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.

Validade

Na água a 25 °C:

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

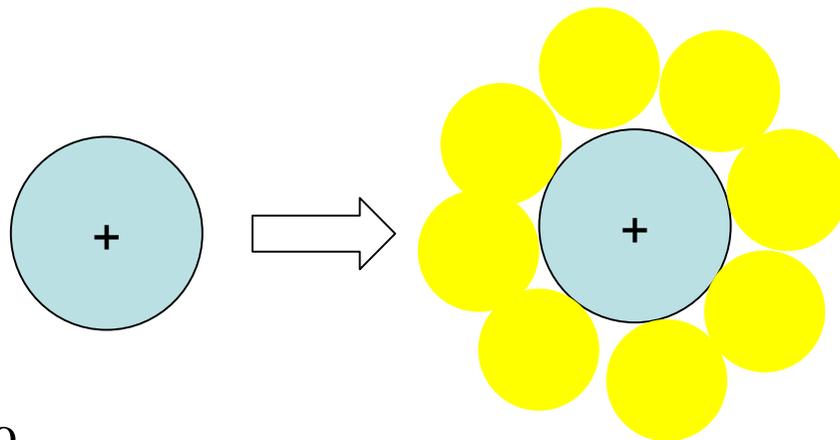
Verificação:

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

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

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

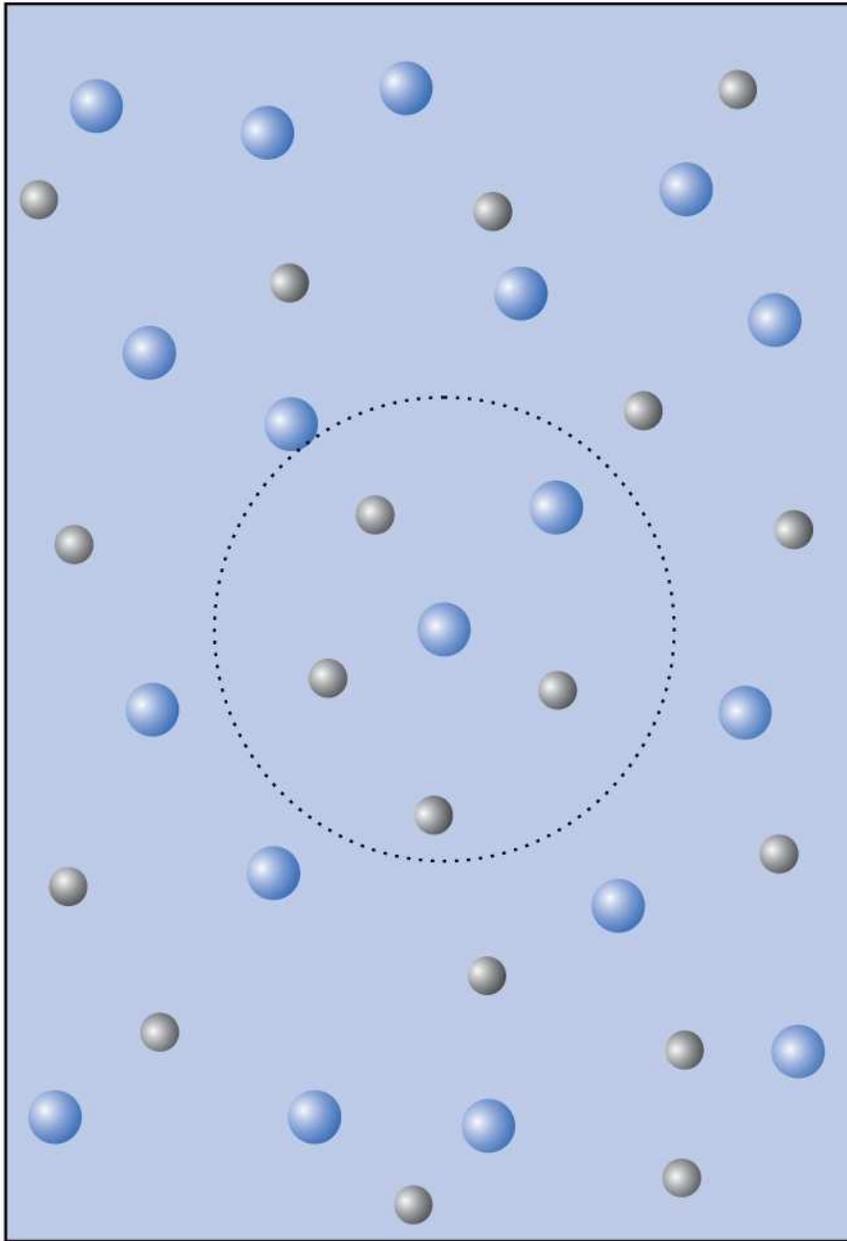
Entropias-padrão dos íons em solução

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

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

$$\gamma = \frac{f_B}{x_B} \quad \text{e} \quad \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{f_B}{x_B} = 1 \quad \text{quando} \quad b \rightarrow 0$$

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

Soluções iônicas

- Atividade iônica média: $a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}$
- Molalidade iônica média: $m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}}$
- Coeficiente de atividade iônico médio: $\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}$
onde $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$ 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:

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

Equação de Debye-Hückel

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

z_i : número de cargas da espécie i

q : carga elementar

κ : comprimento de blindagem de Debye

ϵ_r : permissividade relativa do solvente

ϵ_0 : permissividade do espaço livre

k_B é a constante de Boltzmann

T é a temperatura da solução

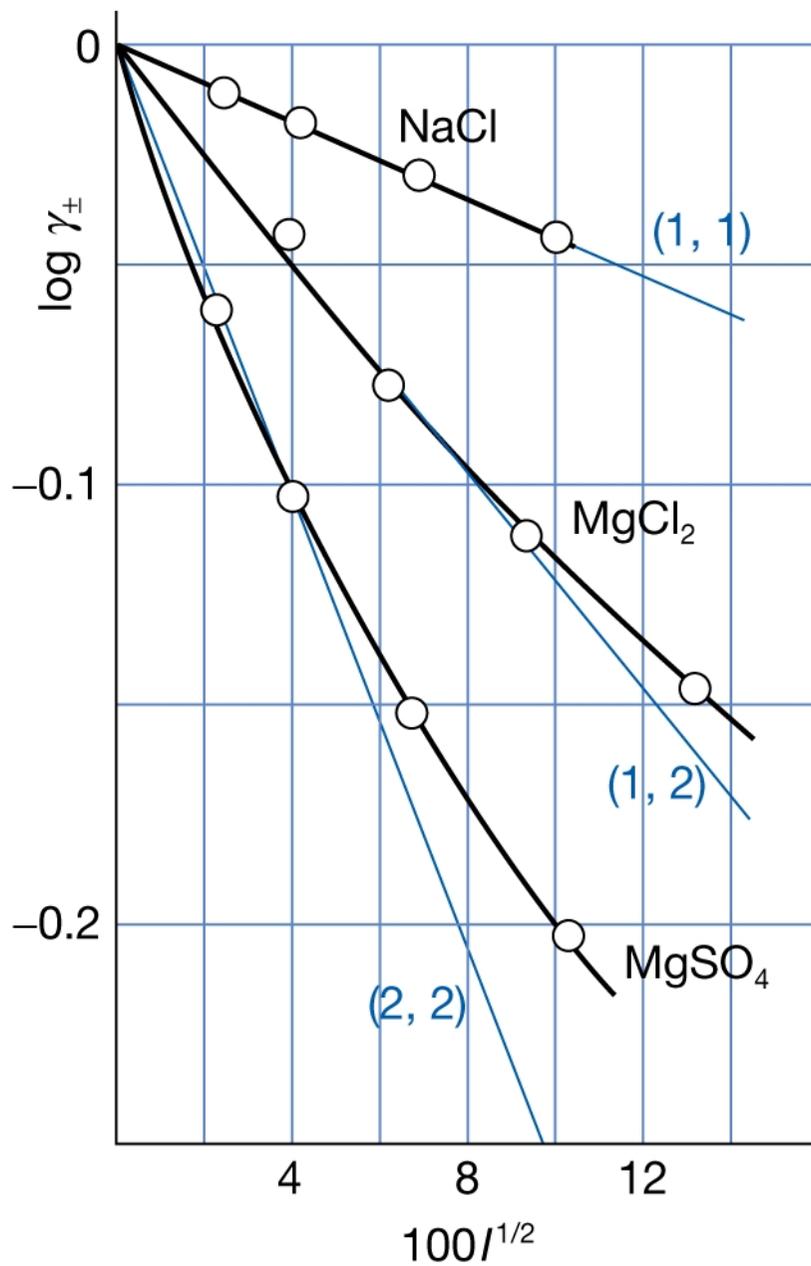
I é a força iônica da solução

A é uma constante que depende do solvente.

Expressando I em termos da molalidade, $A = 1.172$

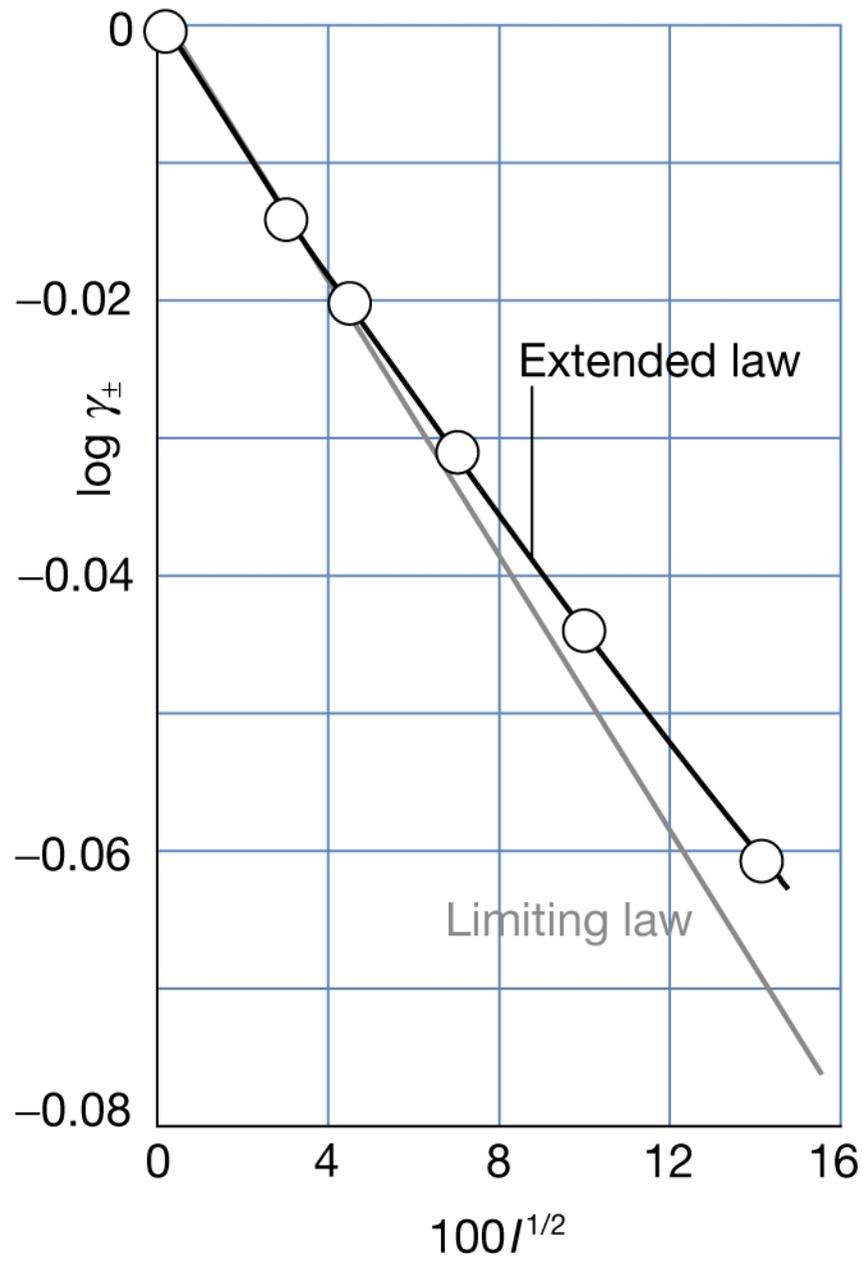
$\text{mol}^{-1/2} \text{kg}^{1/2}$.

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



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 SEARCH PDFCreator Options

babylon Search and Translate Options

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

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](#)

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... Migr... PT Digite para pesqu... 16:07

File and Folder Tasks

- Make a new folder
- Publish this folder to the Web
- Share this folder

Other Places

- QF431
- My Documents
- Shared Documents
- My Computer
- My Network Places

Details



Acid_Base	Electrolytes	GLEE	O2_solubility
pK_Solubility	SIT	Species	Temp_Effects
AB_help Foxit Reader Document 274 KB	Aq_solutions	AUTORUN Setup Information 1 KB	ELS_help Foxit Reader Document 181 KB
Ionic St_effects Foxit Reader Document 323 KB	O2_help Foxit Reader Document 167 KB	Temp_effects Foxit Reader Document 464 KB	

Electrolytes

File Edit View Favorites Tools Help

Back Search Folders

Address C:\Documents and Settings\FERNANDO GALEMBECK\My Documents\Arquivos atuais\Cursos 2009\QF431\Aq_Solutions[1]\Electrolytes

File and Folder Tasks

- Rename this file
- Move this file
- Copy this file
- Publish this file to the Web
- E-mail this file
- Delete this file

Other Places

- Aq_Solutions[1]
- My Documents
- Shared Documents
- My Computer
- My Network Places

Details

Electrolytes

ELS_help
Compiled HTML Help file
234 KB

ELS_input
Text Document
52 KB

start [IUPAC]... Electrol... Electrol... Calculat... BDT2YHBP Electrol... PT Digite para pesqu... 16:02

2 de 5 Configurar alertas... X

Em entrevista à rádio paulista, Tcheco se mostra empolgado com Corinthians

Zero Hora

Pretendido pelo Corinthians para reforçar a equipe no ano do centenário, o meia Tcheco..

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

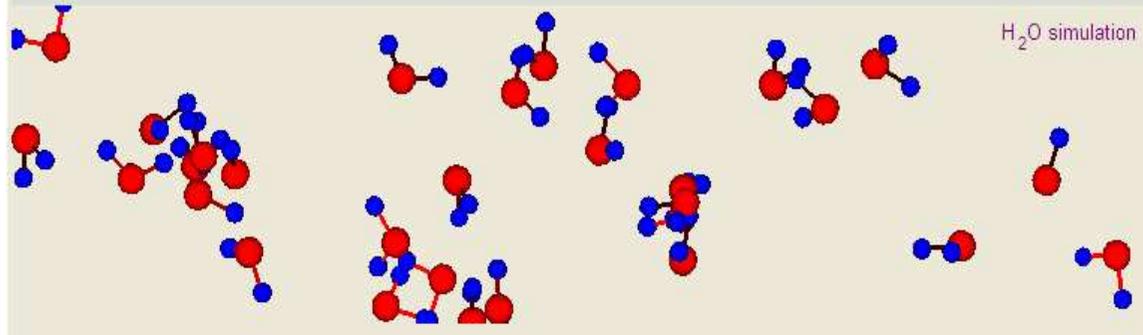
Millero-Pitzer method

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



Calculation Osmotic coefficient and Water activity at 298 ± 20 K

1. Select electrolyte

KCl

Pitzer parameters

$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	m_{max}
0.04835	0.2122	-0.00084	4.80

Lin-Tseng-Lee parameters

b	\bar{D}_e	S	m_{max}
4.849	61.553	0.032	4.50

$\bar{v}=0.00$
 $\bar{v}=0.00$

3. Select equation

Pitzer-Mayorga

Lin-Tseng-Lee

Compare models

or

Compare electrolytes

Save table

Save graph

Save all

As files

RTF-file

2. Select concentration range

0.00 — 0.90 Molal

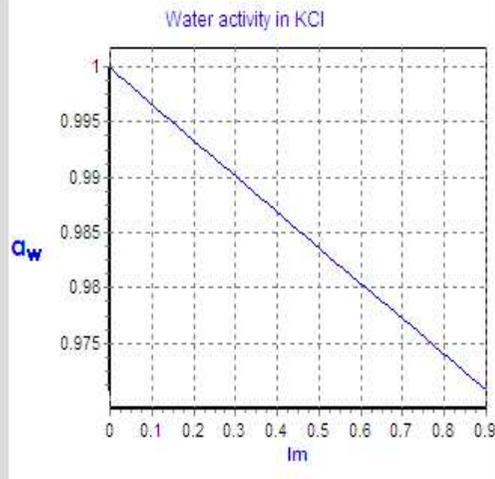
4. Select number of points

50

Plot graph as

m	ϕ	a_w
0.036	0.9445	0.9987
0.054	0.9387	0.9981
0.072	0.9347	0.9975
0.090	0.9316	0.9969
0.108	0.9292	0.9963
0.126	0.9272	0.9957
0.144	0.9255	0.9952
0.162	0.9241	0.9946
0.180	0.9229	0.9940
0.198	0.9218	0.9934
0.216	0.9208	0.9928
0.234	0.9200	0.9922

Calculate using Lin-Tseng-Lee



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:

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

where

the Debye-Huckel term

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

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

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.

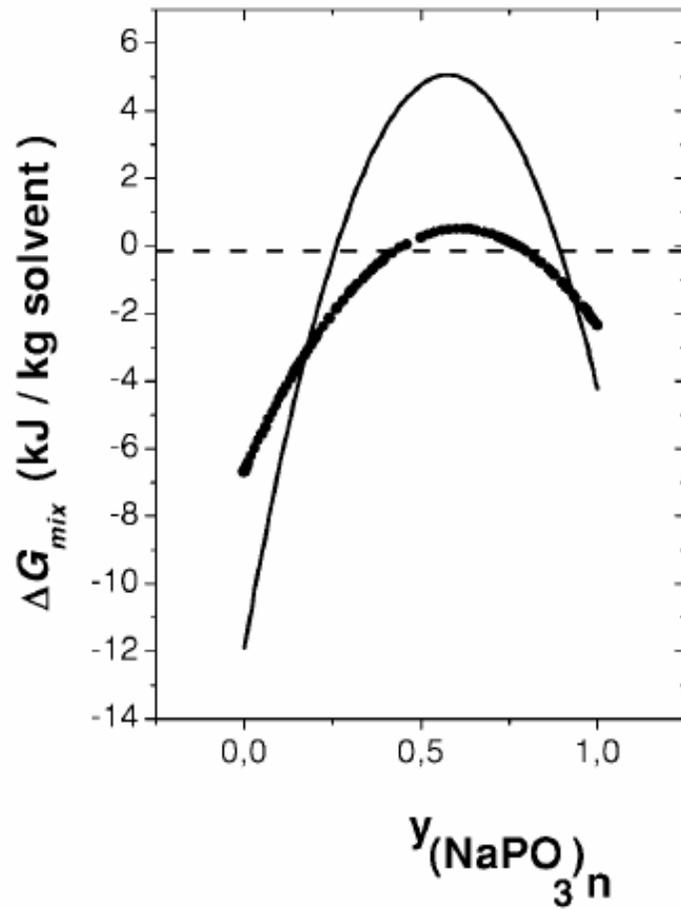


FIG. 8. The real mixing free energies calculated for the system $(\text{NaPO}_3)_n$ - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - H_2O as a function of sodium polyphosphate ionic strength fraction, y . (—) $I_T = 10.4 \text{ mol kg}^{-1}$, (---) $I_T = 5.8 \text{ mol kg}^{-1}$.

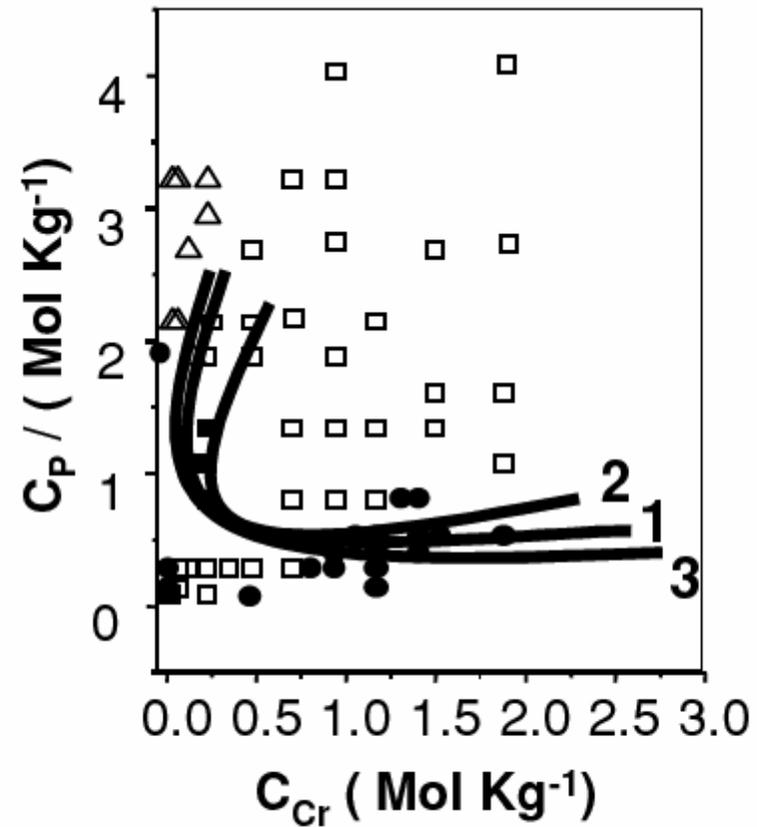


FIG. 9. Calculated phase diagrams. Each line corresponds to $\Delta G_{\text{mix}} = 0$, for a pair of b_{01} and b_{02} parameters. (1) $b_{01} = 0.27$, $b_{02} = -0.015$; (2) $b_{01} = 0.23$, $b_{02} = -0.015$; (3) $b_{01} = 0.23$, $b_{02} = -0.010$. The symbols are as in Fig. 1.