

História da Termodinâmica Química (VI): Gilbert Newton Lewis e a origem do conceito de *atividade*.

Aécio Pereira Chagas (PQ)

Instituto de Química e CLE – Unicamp (aecio@iqm.unicamp.br).

Palavras Chave: Termodinâmica Química, atividade, Lewis.

Introdução

No início do séc. XX, a Termodinâmica Química já havia mostrado seu vigor para resolver problemas químicos, entretanto era pouco utilizada, pois as equações exatas eram válidas apenas para sistemas ideais, porém, para os sistemas reais, as equações eram aproximadas ou demasiadamente complicadas. Lewis, neste seu artigo “*Outlines of a New system of Thermodynamic Chemistry*”¹, introduz a função *atividade* que iria resolver esta dificuldade.

Resultados e Discussão

Em artigo anterior² Lewis introduziu a função *fugacidade* (*f*) e no artigo em pauta, a função *atividade* (*a*), definida inicialmente como $a = f / RT$ (*R* = constante dos gases, *T* = temperatura termodinâmica)³. É interessante destacar o seguinte:

1) A atividade, como a fugacidade, é uma medida da *tendência de escape* das substâncias, surgindo da antiga analogia de que o calor é como uma substância, agora invertida (as substâncias são como o calor) e apoiando-se nas leis empíricas da transmissão de calor: “a atividade é análoga à temperatura”.

2) Neste artigo Lewis introduz também as *grandezas molares parciais*.

3) Lewis utiliza inicialmente o *método dos ciclos* (utilizado por Van't Hoff e outros), mas nos últimos parágrafos utiliza o *método dos potenciais* (Gibbs e outros).

4) Ao longo do artigo (34 páginas), o autor procura mostrar que se pode obter as principais equações da Termodinâmica Química, exatas e válidas para quaisquer sistemas, utilizando as duas leis fundamentais da Termodinâmica, as definições de fugacidade e atividade e duas aproximações: (i) qualquer gás se comporta idealmente quando a pressão tende a zero e (ii) as soluções (sólidas, líquidas ou gasosas) comportam-se idealmente quando a concentração tende a zero.

5) Apresenta as leis gerais do equilíbrio químico em termos de atividade e métodos para medi-la.

6) Depois de mostrar a utilidade da função atividade, apresenta também uma definição mais geral, através da energia livre de Gibbs (*G*), utilizando a expressão:

$$\Delta_r G = RT \ln [a(A, 1) / a(A, 2)]$$

em que *a*(*A*, 1) = atividade de *A* na fase 1 e analogamente *a*(*A*, 2) na fase 2. A igualdade das atividades passa a ser também um critério de equilíbrio.

7) Na última parte do artigo, Lewis trata dos sistemas eletroquímicos, apresentando a equação de Nernst em termos de atividade.

Conclusões

Este artigo de Lewis soa como um programa de pesquisa que culmina com a publicação, com seu discípulo Merle Randal, do livro *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*⁴, em 1923. Esta obra foi editada, sem alterações, até 1952, quando então dois de seus discípulos a atualizaram⁵, sofrendo outra atualização em 1993⁶.

Pitzer considera que o livro de Lewis seja o responsável pela popularização da Termodinâmica entre os químicos⁷.

Vale enfatizar novamente a analogia feita por Lewis (temperatura – atividade), pois grande parte dos autores de livros sobre Termodinâmica Química a ignoram, o que é lamentável, pois ela facilitaria, em muito, uma melhor compreensão do conceito de atividade.

¹ Lewis, G. N.; Proc. Amer. Acad. **1907**, 43, 259.

² Lewis, G. N.; Proc. Amer. Acad. **1901**, 37, 49.

³ Utilizamos os símbolos atualmente em voga para facilitar a compreensão.

⁴ Lewis, G. N.; Randall, M; *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill Book: New York, 1923.

⁵ Lewis, G. N.; Randall, M; *Thermodynamics*, revised by K. S. Pitzer and L. Brewer, 2nd. ed., McGraw-Hill Book: New York, 1961.

⁶ Pitzer, K. S.; *Thermodynamics*, 3rd. ed., McGraw-Hill Book: New York, 1995.

⁷ Pitzer, K. S.; *J. Chem Educ.*, **1984**, 61, 105.