

RELAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE DE UM SAL EM MISTURAS BINÁRIAS COM OS COEFICIENTES DE ATIVIDADE DOS SAIS EM SOLUÇÕES PURAS

Artur J. Motheo

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - Cx. P. 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 3/5/94; aceito em 19/8/94

Experimental measurements of the mean activity coefficients in mixtures of salts involve high precision experimental setups and sometimes it becomes impossible to perform them. By using previous studies about the subject this work presents a simple mathematical development that makes possible the determination of the activity coefficient variation of a salt in a binary mixture through the mean activity coefficients of the salts in single solutions. It was chosen by the mathematical simplicity a binary system with a common cation and salts of the same kind which means, salts 1:1 or 2:1 or etc. Discussions of the literature data are also presented.

Keywords: activity coefficients; binary mixtures; solutions.

INTRODUÇÃO

Soluções eletrolíticas são a muito tempo de interesse industrial devido a que várias substâncias químicas inorgânicas de uso comum são obtidas diretamente, ou então separadas, por cristalização a partir de soluções aquosas. Além disto, muitas substâncias importantes e produtos metalúrgicos (p.ex. alumínio) são obtidos ou refinados através de processos eletroquímicos que ocorrem em soluções líquidas. Recentemente tem havido um interesse renovado em soluções eletrolíticas principalmente em soluções compostas de misturas de eletrólitos, devido a sua relevância em sistemas energéticos (p.ex. células a combustível) e em áreas do conhecimento como a oceanografia e a geoquímica.

As propriedades de equilíbrio de soluções compostas de um ou mais eletrólitos podem ser estudadas experimentalmente através da elevação do ponto de ebulição da solução, medidas de pressão osmótica, métodos isopiesticos, medidas de solubilidade, condutividade elétrica, difusão e medidas cinéticas. Em eletroquímica, essas propriedades de equilíbrio das soluções tem sido objeto de inúmeras discussões¹⁻³ devido a necessidade do conhecimento de coeficientes de atividade para a análise correta de dados experimentais. Em se tratando especificamente de misturas binárias de eletrólitos, o cálculo de coeficientes de atividade pode ser realizado utilizando métodos envolvendo mecânica estatística⁴ ou através de métodos semi-empíricos de ajuste de equações a dados experimentais⁵. Contudo, esses métodos envolvem um imenso esforço o qual, para um experimentalista cujo interesse seja simplesmente analisar seus dados de forma mais precisa, é de certa forma inconveniente.

Métodos utilizando aproximações termodinâmicas tem se mostrados precisos o suficiente para serem utilizados^{2,3}. Usualmente esses métodos utilizam-se do tratamento desenvolvido por Guggenheim⁶ para soluções eletrolíticas e envolvem basicamente a determinação, em soluções mistas de eletrólitos, dos coeficientes de interação entre as espécies em solução. Rosseinsky e Hill³ apresentaram um desenvolvimento matemático interessante onde o coeficiente de atividade de um sal, em uma solução composta de uma mistura binária de sais, é determinado através dos correspondentes coeficientes de atividade em soluções puras. Este equacionamento foi testado pelos autores em diferentes soluções³ e utilizado para análise de diversos resultados em estudos sobre adsorção de espécies em interfaces eletrodo-solução⁷⁻⁹.

Considerando a facilidade de aplicação do tratamento descrito na literatura³ este trabalho tem como objetivo principal difundir o método de determinação do coeficiente de atividade de um sal em uma mistura binária de sais a partir dos coeficientes de atividade desses em soluções puras, ou seja, de um só sal. A demonstração apresentada está limitada a soluções compostas de misturas binárias de sais da mesma espécie (1:1, 2:1, etc.) e de cátion comum, sendo também mencionados exemplos de sua aplicação.

TRATAMENTO MATEMÁTICO

A formulação de Guggenheim para expressar o coeficiente de atividade médio, $\gamma_{R,X}$, de um eletrólito tendo cátion R e anion X, baseia-se na teoria de Debye-Hückel. Nela são levadas em conta diferenças específicas entre eletrólitos individuais em uma solução mista através da introdução de coeficientes de interação. A equação resultante da formulação de Guggenheim para esses sistemas mistos pode ser expressa como⁶:

$$\ln \gamma_{R,X} = -z_R |z_X| \frac{\alpha I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{2v_+}{v_+ + v_-} \sum_{X'} \beta_{R,X'} m_{X'} + \frac{2v_-}{v_+ + v_-} \sum_{R'} \beta_{R',X} m_{R'} \quad (1)$$

onde z_R é o número de cargas positivas no cátion, $-z_X$ o número de cargas negativas no anion, v_+ e v_- os números de cátions e anions por molécula de eletrólito, respectivamente, m_R a molalidade do cátion, m_X a molalidade do anion, I a força iônica em escala molal, α o coeficiente fundamental na formulação de Debye-Hückel e $\beta_{R,X}$ o coeficiente de interação entre o cátion R e o anion X.

Restringindo a aplicação da Equação (1) a sistemas mistos de dois sais (soluções binárias) com cátion comum e anions de mesma valência, é obtida a expressão para o coeficiente de atividade do sal R,X:

$$\ln \gamma_{R,X} = -z_R |z_X| \frac{\alpha I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{2v_+}{v_+ + v_-} (\beta_{R,X} m_X + \beta_{R,Y} m_Y) + \frac{2v_-}{v_+ + v_-} \beta_{R,X} m_R \quad (2)$$

onde R,X representa o sal 1 e R,Y o sal 2.

Através do procedimento apresentado por Rosseinsky e Hill³, onde a Equação (1) é aplicada a cada um dos sais em

soluções puras (de um só sal), é obtida uma expressão onde os coeficientes de interação $\beta_{i,j}$ e o primeiro termo do lado direito da Equação (1) são eliminados, resultando em:

$$\ln\gamma_{R,X} = \left[\frac{v_+ z^2 m_X}{2v_+ I + (v_+ z^2 - v_+ z_+^2) m_R} \right] \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] + \frac{2v_+ I - v_+ z^2 m_R}{2v_+ I + (v_+ z^2 - v_+ z_+^2) m_R} \ln (\gamma_{R,Y}^0)_I + \frac{v_+ z^2 m_R}{2v_+ I + (v_+ z^2 - v_+ z_+^2) m_R} \ln (\gamma_{R,X}^0)_I \quad (3)$$

onde $(\gamma^0)_I$ representa o coeficiente de atividade do sal em uma solução contendo um só sal (solução unitária), na mesma força iônica da mistura, e a força iônica para o sistema em questão é dada por:

$$2I = m_R z_+^2 + m_X z^2 + m_Y z_-^2 \quad (4)$$

Sendo definida uma nova variável, $Q = m_X / (m_X + m_Y)$, e utilizando a Equação (4), são obtidas as seguintes expressões para m_R e Q :

$$m_R = \frac{2v_+ I}{z_+^2 v_+ + v_+ z^2} \quad (5)$$

e

$$Q = \frac{(v_+ z_+^2 + v_+ z^2) m_X}{2v_+ I} \quad (6)$$

A introdução das Equações (5) e (6) na Equação (3) resulta em uma expressão simplificada para o coeficiente de atividade do sal R,X na mistura na forma:

$$\ln\gamma_{R,X} = \frac{Q}{2} \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] + \frac{1}{2} \ln [(\gamma_{R,X}^0)_I (\gamma_{R,Y}^0)_I] \quad (7)$$

Esta é uma equação genérica que permite o cálculo do coeficiente de atividade médio de um sal em uma mistura binária de sais de mesma espécie, a partir dos coeficientes de atividade dos sais em soluções simples na mesma força iônica da solução binária. Determinando a expressão de Q através da Equação (6) para cada espécie de sal, é obtida uma expressão específica para cada caso derivada da Equação (7). Um exemplo dessa equação específica pode ser dado pelo caso de uma mistura de sais 1:1, onde $Q = m_X / I$, a equação de $\gamma_{R,X}$ na mistura é dada por:

$$\ln\gamma_{R,X} = \frac{m_X}{2I} \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] + \frac{1}{2} \ln [(\gamma_{R,X}^0)_I (\gamma_{R,Y}^0)_I] \quad (8)$$

Para outras misturas de sais o uso da Equação (7) é semelhante, sendo necessário tão somente determinar a expressão de Q como, para misturas de sais 2:2, $Q = 4m_X / I$, para sais 1:2, $Q = 3m_X / I$, para sais 2:1, $Q = 3m_X / 2I$, etc.

A definição de coeficiente de atividade médio de um sal é expressa em termos dos coeficientes de atividades das espécies individuais (cátions e ânions) como:

$$\gamma_{R,X} = (\gamma_R^+ \gamma_X^-)^{1/v} \quad (9)$$

onde $v = v_+ + v_-$.

Introduzindo o logaritmo da Equação (5) na Equação (3) é obtida a expressão:

$$\frac{v_+}{v} \ln\gamma_R + \frac{v_-}{v} \ln\gamma_X = \frac{Q}{2} \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] + \frac{1}{2} \ln [(\gamma_{R,X}^0)_I (\gamma_{R,Y}^0)_I] \quad (10)$$

Derivando a Equação (10) em relação a variável Q , é obtida a seguinte expressão:

$$\frac{v_+}{v} \frac{\partial \ln\gamma_R}{\partial Q} + \frac{v_-}{v} \frac{\partial \ln\gamma_X}{\partial Q} = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] \quad (11)$$

Quando a Equação (1) é separada na contribuição do cátion e do ânion⁶, pode ser observado que para um sistema do tipo aqui considerado, binário de cátion comum, o coeficiente de atividade do cation é uma função das molalidades dos ânions enquanto que o coeficiente de atividade dos ânions é uma função somente da molalidade do cátion. Como neste caso a molalidade do cátion é mantida constante, é válida a seguinte relação: $\partial \ln\gamma_X / \partial Q = \partial \ln\gamma_Y / \partial Q = 0$ e a Equação (11) pode ser reescrita na forma:

$$\beta = \frac{\partial \ln\gamma_R}{\partial Q} = \frac{v}{2v_+} \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] \quad (12)$$

onde a denominação da derivada pela letra β foi sugerida por Fawcett e McCarrick¹⁰. Esta equação descreve a variação do coeficiente de atividade do cátion com a concentração do ânion X e, como não há variação no coeficiente de atividade do ânion, ela reflete também a variação do coeficiente de atividade do sal na mistura.

A relação apresentada pela Equação (12) pode ainda ser expressa como função dos coeficientes de interação $\beta_{i,j}$, como:

$$\beta = \frac{\partial \ln\gamma_R}{\partial Q} = \frac{2}{z^2} (2I - z_+^2 m_R) (\beta_{R,X} - \beta_{R,Y}) \quad (13)$$

As equações (12) e (13) podem ser genericamente aplicadas para alguns casos como forma de ilustração. Assim, para um sistema binário de sais 1:1, de cátion comum, como por exemplo, NaCl + NaI, é obtida a relação:

$$\beta = \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] = 2(\beta_{R,X} - \beta_{R,Y})I \quad (14)$$

Para um sistema de sais 2:2, por exemplo, MgHPO₄ + MgSO₄:

$$\beta = \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] = \frac{1}{2} (\beta_{R,X} - \beta_{R,Y})I \quad (15)$$

Da mesma forma para um sistema composto de sais 1:2, por exemplo, Na₂CO₃ + Na₂SO₄:

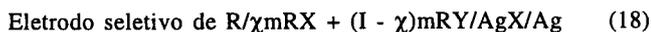
$$\beta = \frac{3}{4} \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] = \frac{2}{3} (\beta_{R,X} - \beta_{R,Y})I \quad (16)$$

e para um sistema de sais 2:1, por exemplo, CaBr₂ + CaI₂:

$$\beta = \frac{3}{2} \ln \left[\frac{(\gamma_{R,X}^0)_I}{(\gamma_{R,Y}^0)_I} \right] = \frac{4}{3} (\beta_{R,X} - \beta_{R,Y})I \quad (17)$$

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Uma das formas de determinação de coeficientes de atividade de sais em sistemas mistos, como os aqui tratados, é através de medidas de força eletromotriz (fem) em células eletroquímicas descritas genericamente como:



Utilizando uma célula deste tipo, com um eletrodo seletivo de sódio e um eletrodo reversível ao anion de AgI/Ag , Fawcett e McCarrick¹⁰ mediram a fem resultante de uma mistura de $\text{NaI} + \text{NaF}$ em água a força iônica de 0,25 M e obtiveram um valor de β de 0,078, com uma precisão nas medidas experimentais da ordem de ± 1 mV. Utilizando os coeficientes de atividade em soluções de um só sal¹¹, a mesma força iônica da mistura e na escala molal, através da Equação (14) é determinado um valor para β igual a 0,070. Pode ser observado uma excelente concordância entre os dois valores de β , tendo em vista o erro introduzido pela diferença entre as escalas de concentração utilizada e o erro nas medidas da fem. Por outro lado, as medidas de fem para uma mistura de $\text{KI} + \text{KF}$ em água na mesma força iônica, utilizando um eletrodo seletivo de potássio, não foram bem sucedidas devido ao erro experimental já mencionado¹⁰. Com as mesmas aproximações feitas para o sistema de sódio, a aplicação da Equação (14) para este sistema resulta em um valor de β igual a 0,008 o qual é muito pequeno para ser determinado com medidas de fem com erro da ordem de ± 1 mV.

Um outro exemplo apresentado na literatura, também envolvendo medidas de fem, resultou na determinação de coeficientes de atividade de azoteto de sódio em soluções de um só sal⁷. Foram preparados vários conjuntos de quatro eletrodos de $\text{Ag}/\text{AgN}_3/\text{N}_3^-$, reversíveis a azoteto, como descrito para o caso de cloreto¹². As medidas de potencial desses eletrodos, com referência a um eletrodo de calomelano saturado, mostraram que a estabilidade no potencial desses eletrodos é restrita a um intervalo de tempo que varia de duas a quatro horas. Além desta pequena estabilidade, a comparação entre os vários conjuntos mostrou que, mesmo aplicando o mesmo processo de preparação, esses eletrodos apresentam muito pouca reprodutibilidade no potencial. Essas observações experimentais, somadas a ausência de valores de coeficientes de atividade médio do azoteto de sódio na literatura, levaram a determinação da fem utilizando uma célula descrita como⁷:



sendo o tratamento dos resultados feito através da Equação (14). Os valores de β resultantes das medidas de fem com os correspondentes erros experimentais são apresentados na Tabela 1. Esses valores introduzidos na Equação (14) juntamente com os de $(\gamma_{\text{NaCl}}^0)_I$ reportados na literatura¹¹, permitiram calcular os valores do coeficiente de atividade médio (γ^0) de NaN_3 (Tabela 1).

CONCLUSÕES

O desenvolvimento matemático apresentado mostra um método para a determinação de coeficientes de atividade em

Tabela 1. Valores de β resultantes das medidas de fem através do sistema descrito na Equação (14), erros experimentais estimados e coeficiente de atividade médio (γ^0) de NaN_3 calculados.

I / M	β	Erro Experimental	$\gamma_{\text{NaN}_3}^0$
0,25	-0,012	$\pm 0,003$	0,730
0,50	-0,034	$\pm 0,006$	0,705
0,95	-0,076	$\pm 0,004$	0,709

misturas binárias de sais. Este método já foi desenvolvido de forma similar para misturas de sais 1:1 com uma das espécies iônicas comum aos dois sais³ e a generalização apresentada, bem como os exemplos de sua aplicação, reforçam a aplicabilidade do mesmo. Com algum esforço este método pode ser expandido para a previsão de coeficientes de atividade em misturas binárias onde os sais não sejam de mesma espécie. Um exemplo desta possibilidade é a determinação dos coeficientes de atividade de NaCl na mistura $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$, a qual foi recentemente estudada¹³ através de medidas fem e analisadas pelos métodos de Pitzer¹⁴ e de Lim⁵ de ajustes dos dados experimentais.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece aos auxílios que tem sido concedidos pelo CNPq e pela FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. Lakshmanan, S.; Rangarajan, S. K.; *J. Electroanal. Chem.*, (1970), **27**, 170.
2. Rosseinsky, D. R.; Hill, R. J.; *J. Electroanal. Chem.*, (1971), **30**, App. 7.
3. Rosseinsky, D. R.; Hill, R. J.; *Electrochim. Acta*, (1974), **19**, 313.
4. Friedman, H. L.; Krishnan, C. V.; *J. Phys. Chem.*, (1974), **78**, 1929.
5. Lim, T.-K.; *J. Sol. Chem.*, (1987), **16**, 917.
6. Guggenheim, E. A.; Turgeon, J. C.; *Trans. Faraday Soc.*, (1955), **51**, 747.
7. Motheo, A. J.; González, E. R.; Avaca, L. A.; *Can. J. Chem.*, (1986), **64**, 413.
8. Silva, Z. M. M. P.; Gonzalez, E. R.; Avaca, L. A.; Motheo, A. J.; *J. Chim. Phys.*, (1988), **85**, 523.
9. Gonzalez, E. R.; Motheo, A. J.; *Electrochim. Acta*, (1989), **34**, 641.
10. Fawcett, W. R.; McCarrick, T. A.; *J. Electrochem. Soc.*, (1976), **123**, 1325.
11. Robinson, R. A.; Stokes, R. H.; *"Electrolyte Solutions"*, Butterworth & Co Ltd., London (1959).
12. Ives, D. J. G.; Janz, G. J.; *"Reference Electrodes"*, Academic Press Inc., New York (1969).
13. Galleguillos, H.; Hernández-Luis, F.; Fernández-Mérida, L.; Esteso, M. A.; *Anais do XI CIBAE-IX SIBEE*, Águas de Lindóia (1994).
14. Pitzer, K. S.; *"Activity Coefficients in Electrolyte Solutions"*, CRC Press, Florida, (1990).

Publicação financiada pela FAPESP