

3. ATIVIDADE IÔNICA

Quando preparamos uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 podemos deduzir de imediato que a concentração do íon potássio, K^+ , é $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Lembrando do número de Avogadro, poderíamos também informar que existem $0,2 \times 6,02 \cdot 10^{23}$ ou $1,20 \cdot 10^{23}$ íons K^+ em um litro daquela solução. Esse cálculo corresponde a uma situação ideal. Soluções ideais são aquelas nas quais admitimos não existir nenhuma interação entre solutos ou entre soluto e solvente.

Para postular que a concentração de potássio na solução em questão seja **realmente** expressa por $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ou $1,20 \cdot 10^{23}$ íons $\text{K}^+ \text{ L}^{-1}$, temos que aceitar que esses íons em solução não são afetados nem pelas moléculas do solvente H_2O nem pelos íons SO_4^{2-} . Na verdade isso é simplificar um pouco demais as coisas, pois íons positivos K^+ e íons negativos SO_4^{2-} obviamente não são indiferentes uns aos outros. Forças de atração e repulsão ocorrem entre partículas carregadas eletricamente como expresso pela Lei de Coulomb. Também há que se considerar interação entre os íons e as moléculas de água, que como vimos são polares.

Quando no século passado foram estudadas as propriedades coligativas das soluções, procurava-se justificar efeitos que um soluto provocava num solvente como elevação de temperatura de ebulição, abaixamento do ponto de congelamento, aumento da pressão de vapor.

Propriedades coligativas são aquelas determinadas pelo número de partículas em solução. Soluções apresentam ponto de ebulição maior que o do solvente puro e a lei de Raoult evidencia que quanto maior a concentração, maior será a elevação da temperatura de ebulição.

Daí poderia pensar que tanto $0,5 \text{ mol}$ de sacarose como $0,5 \text{ mol}$ de K_2SO_4 ao serem dissolvidos em 1 litro de água, deveriam proporcionar a mesma elevação de seu ponto de ebulição. Contudo isso não ocorre e é fácil perceber porque:

solução de sacarose $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

contém $0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas de sacarose em um litro de solução

solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 :

contém:

$$\begin{aligned} 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} &= 3,01 \cdot 10^{23} \text{ íons } \text{SO}_4^{2-} \\ 2 \cdot 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} &= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ íons } \text{K}^+ \\ \text{Total} &= 9,03 \cdot 10^{23} \text{ íons} \end{aligned}$$

Ou seja, a solução iônica tem um número três vezes maior de partículas que a solução molecular de sacarose, embora ambas apresentem a mesma concentração molar. Note que não importa se as partículas são íons ou moléculas.

Será então que, se isso for verdade, a dissolução de 0,5 mol de K_2SO_4 em um litro de água promove um aumento do ponto de ebulição da água três vezes maior que a dissolução de 0,5 mol de sacarose? Também não é bem assim... não é exatamente três vezes maior...

A quantidade total de $9,03 \cdot 10^{23}$ íons K^+ e SO_4^{2-} por litro de solução foi calculada a partir da massa de soluto dissolvida, informando como a solução foi preparada, por isso mesmo é denominada **concentração analítica**.

Não se pode ignorar que existem forças de atração e repulsão de natureza eletrostática entre íons SO_4^{2-} , K^+ e outros presentes em solução que levam à formação de aglomerados denominados **pares iônicos**, que no fundo se comportam como uma única partícula.

Na prática a solução se comporta como se existissem menos de $9,03 \cdot 10^{23}$ íons totalmente independentes em solução. Isso explica porque a elevação da temperatura de ebulição pelo K_2SO_4 não é exatamente três vezes maior que aquela proporcionada pela sacarose. Aliás, essa discrepância é uma forma de se avaliar o grau de associação entre os íons.

3.1 Atividade e coeficiente de atividade

Devido à formação dos chamados pares iônicos, na maioria das vezes, a solução se comporta como se tivesse uma **concentração efetiva** menor que a **concentração analítica**. Assim, em diferentes processos nos quais a nossa solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 participasse, ela atuaria como se tivesse não $1,0 \text{ mol L}^{-1} K^+$, mas uma concentração efetiva de $0,89 \text{ mol L}^{-1} K^+$, por exemplo. Diríamos, então que a **atividade** do íon potássio na solução é $0,89 \text{ mol L}^{-1}$.

A atividade de um íon a_i em solução é dada pela expressão:

$$a_i = f_i [i]$$

onde f_i é o coeficiente de atividade

$[i]$ é a concentração analítica

Para o exemplo anterior, f_K , o coeficiente de atividade do íon potássio na solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 seria:

$$f_i = a_i/[i] = 0,89/1,0 = 0,89$$

Na maioria dos casos o **coeficiente de atividade** pode ser encarado como um coeficiente de correção da concentração analítica, para se levar em consideração a formação dos pares iônicos e, conseqüentemente, a diminuição da concentração analítica.

É muito comum que soluções sejam consideradas diluídas o suficiente para que não seja preciso considerar a atividade das espécies em solução. Contudo, isso pode ser em muitos casos uma simplificação excessiva de uma questão que poderia ser mais bem interpretada empregando o conceito de atividade.

3.2. Força iônica

A formação de pares iônicos é decorrente da ação de forças eletrostáticas de todas as espécies eletricamente carregadas em solução, os íons, que devem afetar a atividade de uma espécie em particular presente nessa mesma solução.

Para expressar essa característica da solução, em essência seu “conteúdo” em íons, existe o parâmetro denominado força iônica, μ :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (z_i)^2 \cdot c_i$$
$$\mu = \frac{1}{2} [c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + c_3 \cdot z_3^2 \dots + c_n \cdot z_n^2]$$

em que c_i é a concentração analítica de cada íon presente em solução e z_i sua carga. A força iônica é uma medida do potencial elétrico da solução e não tem unidade.

Em soluções de força iônica abaixo de 0,001, o meio pode ser considerado como suficientemente diluído para que as interações eletrostáticas sejam mínimas, de modo que:

$$f_i \approx 1$$

$$a_i \approx [i]$$

Para soluções de força iônica entre 0,001 e 0,1 em geral tem-se:

$$f_i < 1$$

$$a_i < [i]$$

Quando a força iônica da solução é superior a 0,1 a situação fica mais complicada, podendo-se obter coeficientes de atividade superiores a 1. Por esse motivo é que foi dito anteriormente que na **maioria dos casos** o coeficiente de atividade seria um fator de diminuição da concentração analítica.

3.3. Cálculo do coeficiente de atividade de um íon

O coeficiente de atividade de um íon em uma solução é função de parâmetros que refletem características do íon e do solvente. Esses parâmetros estão reunidos na equação de Debye-Huckel:

$$\log f_i = \frac{-0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + d_i \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{\mu}}$$

Os parâmetros 0,509 e $0,329 \cdot 10^8$ são válidos para o solvente água a 25°C, o que corresponde às soluções com as quais estaremos envolvidos. A força iônica μ é uma característica da solução como vimos. Os parâmetros referentes ao íon i em que estamos interessados são a carga elétrica z_i e o raio iônico efetivo d_i .

Na tabela 1 aparecem os valores do raio iônico efetivo para alguns íons.

Tabela 1. Valores de raio iônico efetivo para diversos íons

Raio iônico efetivo (cm)	Íons
$2,5 \cdot 10^{-8}$	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺
$3,0 \cdot 10^{-8}$	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻
$3,5 \cdot 10^{-8}$	OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻
$4,0 \cdot 10^{-8}$	Na ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , IO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻
$4,5 \cdot 10^{-8}$	Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻
$5,0 \cdot 10^{-8}$	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻
$6,0 \cdot 10^{-8}$	Li ⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺
$8,0 \cdot 10^{-8}$	Mg ²⁺ , Be ²⁺
$9,0 \cdot 10^{-8}$	H ⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ce ³⁺

Para soluções diluídas, cuja força iônica for menor que 0,001 o denominador da equação de Debye-Huckel tende para o valor 1, podendo-se então empregar a equação chamada **lei limite de Debye-Huckel**:

$$\log f_i = -0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

Exemplo: Dada uma solução 0,025 mol L⁻¹ em Na₂SO₄, 0,012 mol L⁻¹ em KCl e 0,02 mol L⁻¹ em Ca(NO₃)₂ calcular a atividade do íon Ca²⁺:

1º passo - cálculo da **força iônica**: temos que calcular a concentração de cada um dos íons em solução e conhecer suas cargas:

$$\begin{aligned} 0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ em Na}_2\text{SO}_4: & \quad [\text{Na}^+] = 0,050 \text{ mol L}^{-1} \\ & \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,025 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,012 \text{ mol L}^{-1} \text{ em KCl} : & \quad [\text{K}^+] = 0,012 \text{ mol L}^{-1} \\ & \quad [\text{Cl}^-] = 0,012 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ em Ca(NO}_3)_2: & \quad [\text{Ca}^{2+}] = 0,020 \text{ mol L}^{-1} \\ & \quad [\text{NO}_3^-] = 0,040 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+].(+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}].(-2)^2 + [\text{K}^+].(+1)^2 + [\text{Cl}^-].(-1)^2 + [\text{Ca}^{2+}].(+2)^2 + [\text{NO}_3^-].(-1)^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,050.1 + 0,025.4 + 0,012.1 + 0,012.1 + 0,020.4 + 0,040.1)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,050 + 0,100 + 0,012 + 0,012 + 0,080 + 0,040)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,294) = 0,147$$

2º passo - cálculo do **coeficiente de atividade** do íon Ca²⁺: para isso basta empregar a equação de Debye Huckel, sabendo que o raio iônico efetivo do íon Ca²⁺ é 6,0 10⁻⁸ cm (Tabela 1):

$$\log f_i = \frac{-0,509 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,147}}{1 + 6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,147}}$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,359$$

3º passo - cálculo a **atividade** do íon Ca^{2+} :

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,359 \cdot 0,020 = 0,00718 \text{ mol L}^{-1}$$

Embora a concentração analítica do íon Ca^{2+} na solução seja $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ela atua como se fosse $0,00718 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4. Constantes de equilíbrio em termos de atividade

As constantes de equilíbrio deveriam idealmente variar apenas com a temperatura. Expressando-as em termos de concentração, contudo, observa-se que elas dependem da concentração salina, ou da força iônica do meio. Na realidade, as constantes de equilíbrio só são realmente constantes quando expressas em termos de atividade das espécies participantes do equilíbrio:

$$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$$
$$K = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot (a_{\text{Ac}^-})}{(a_{\text{HAc}})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{Ac}^-}}{f_{\text{HAc}}}$$

Nesta equação o coeficiente de atividade da espécie molecular HAc é considerado como igual à unidade.

Como exemplo vejamos como a constante de dissociação do ácido acético é afetada pela concentração de KCl no meio, como mostram os dados da tabela a seguir:

KCl mol L ⁻¹	Ka HAc
0,00	1,754 10 ⁻⁵
0,02	2,302 10 ⁻⁵
0,11	2,891 10 ⁻⁵
0,51	3,340 10 ⁻⁵
1,01	3,071 10 ⁻⁵

A constante de equilíbrio em termos de atividade é denominada constante termodinâmica, representada por K_t , e a constante de equilíbrio usual é denominada constante de equilíbrio em termos de concentração, K_c . Assim, temos:

$$K_c = \frac{[H_3O^+].[Ac^-]}{[HAc]} \quad K_t = \frac{(a_{H_3O^+}) \cdot (a_{Ac^-})}{(a_{HAc})}$$

$$K_t = K_c \cdot f_{H_3O^+} \cdot f_{Ac^-}$$

Aumentando-se a força iônica, pela elevação da concentração de KCl até 0,51 mol L⁻¹, diminuem-se os coeficientes de atividade, de modo que para K_t permanecer invariável, a “constante” K_c deve aumentar.

3.5. O que a atividade tem a ver com agronomia ?

O conceito de atividade é estabelecido para refletir o comportamento real de uma solução. Nos sistemas naturais quem precisa de comportamentos ideais? O que queremos é justamente modelos que permitam previsões próximas das reais.

A toxicidade às plantas de um elemento presente na solução do solo pode ser diminuída pela presença de outros íons, pelo simples fato de que promovem aumento da força iônica. Quanto maior μ , menor será o coeficiente de atividade e, portanto, menor a atividade do elemento tóxico na solução do solo e menor sua chance de ser prejudicial. É por raciocínios como esse, por exemplo, que se justifica o efeito da adição de sulfato de cálcio na redução da toxicidade às plantas do íon alumínio Al³⁺ presente na solução do solo.

Na tabela a seguir é mostrado como raízes de plantas de trigo, cultivadas em solução nutritiva que contém alumínio crescem mais, quando sua força iônica é aumentada pela adição de sulfato de cálcio. Veja que a atividade do íon alumínio cai rapidamente e, segundo os autores do trabalho de pesquisa, essa é a explicação para o aumento do comprimento das raízes.

Observe também que a concentração do íon Al³⁺ na solução nutritiva decresce, pois se forma o par iônico AlSO₄⁺. O efeito tóxico do alumínio às plantas se manifesta sobretudo através da redução do crescimento das raízes das plantas.

Força iônica	Concentração mol L ⁻¹		Atividade mol L ⁻¹		Crescimento de raiz (mm/planta)
	Al ³⁺	AlSO ₄ ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	
0,00043	0,000114	0,000060	0,000060	0,0027	28
0,00074	0,000104	0,000071	0,000046	0,0049	55
0,00164	0,000093	0,000085	0,000029	0,0098	89
0,00306	0,000087	0,000093	0,000200	0.0160	107

Adaptado de Camargo, C.E.O.; Oliveira, O.,F.; Lavorenti,A., **Bragantia** 40:93-191, 1981.

O aumento da força iônica no meio favorece a dissolução de sais pouco solúveis. Isso pode auxiliar quando se interpreta o fornecimento de nutriente às plantas por uma fonte pouco solúvel.

Finalmente devemos ressaltar que as medidas de pH, efetuadas através de métodos potenciométricos, estão relacionadas diretamente a atividade do íon H⁺ nas soluções. Deste modo, medir o pH através de potenciometria é medir a atividade do íon H⁺ nas soluções aquosas.

Problemas

3.1. Calcular a força iônica das seguintes soluções:

- 0,01 mol L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃
- 0,01 mol L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ + 0,05 mol L⁻¹ de Mg(NO₃)₂
- 0,02 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄ + 0,012 mol L⁻¹ de KAl (SO₄)₂
- 0,052 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ + 0,003 mol L⁻¹ de CaCl₂
- 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ + 0,01 mol L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ + 0,05 mol L⁻¹ de KCl + 0,5 g L⁻¹ de KAl(SO₄)₂

3.2. Calcular o coeficiente de atividade do íon Li⁺ em uma solução aquosa na qual a força iônica é 0,04 a 25°C.

3.3. Calcular a atividade do íon Mg²⁺ em uma solução aquosa que é 0,01 mol L⁻¹ MgCl₂, 0,001 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,001 mol L⁻¹ HCl a 25°C.

3.4. Calcular as atividades dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} em uma solução aquosa $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$, $0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaSO}_4$ e $0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ AlCl}_3$, a 25°C .

3.5. No problema anterior calcular as atividades dos ânions.

3.6. Calcular a atividade dos íons K^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} presentes em uma solução aquosa $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl ; $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de AlCl_3 , a 25°C .