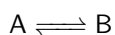


# Atividades e concentrações

Leandro Martínez  
Instituto de Química - UNICAMP  
19 de outubro de 2017  
Atualizado em 31 de julho de 2019

Consideremos uma transformação simples na forma



Aprendemos na termodinâmica que, no equilíbrio, a energia livre pode ser associada à população das espécies envolvidas, segundo

$$\Delta G = -RT \ln \frac{P_B}{P_A} \quad (1)$$

À razão  $P_B/P_A$  chamamos damos o nome de constante de equilíbrio,  $K$ , e comumente na Química substituímos as populações pelas concentrações, já que o número de partículas de cada tipo é proporcional à sua concentração, de forma que

$$K = \frac{[B]}{[A]}.$$

As mesmas equações são válidas para gases, com a única diferença que em lugar de concentrações (que poderiam também ser usadas), costumamos usar as pressões parciais dos componentes na definição de  $K$ . Isto simplesmente porque a pressão parcial é uma propriedade natural de ser medida para um gás, e para gases ideais também é proporcional ao número de partículas de cada espécie.

Tudo isto parece plenamente satisfatório, até o momento em que um professor diz que essas equações só são válidas para soluções diluídas ou gases ideais. Ainda, que no caso geral essas concentrações devem ser substituídas por outra propriedade, de caráter físico obscuro, chamada de *atividade* das espécies, e as pressões devem ser substituídas por outra propriedade de caráter obscuro, a *fugacidade*.

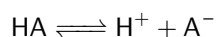
O que são atividade e fugacidade? O que exatamente não é válido para soluções mais concentradas que necessite esta transformação? Estes conceitos costumam gerar grande confusão. Tentaremos aqui explicar a origem e necessidade destas ideias.

## Onde as definições falham

A equação 1, que relaciona a energia livre com as populações das espécies, e portanto com suas concentrações, é sempre válida. Em certo sentido, a diferença de energia livre entre duas espécies nada mais é que a conversão, em unidades de energia, da relação entre as populações destas duas espécies. A percepção desta generalidade pode ser reforçada pela intuição do significado de  $\Delta G$ : sabemos que representa a estabilidade relativa entre as espécies. Intuitivamente, uma espécie mais estável é aquela que está presente em maior quantidade (ou a maior parte do tempo). O  $\Delta G$  nada mais é que uma medida de quão mais (ou menos) provável é possível encontrar uma espécie em relação à outra, e isso é a relação entre suas populações, ou concentrações. Portanto, não há nada de errado na equação 1, e ela é válida para qualquer sistema, em qualquer concentração.

Em seguida definimos que a relação entre as concentrações seria chamada de “constante de equilíbrio”. O nome já indica que acreditamos que essa relação é constante em algum sentido. Sabemos que ela é dependente da pressão e da temperatura, e nunca nos confundimos com isso. Ao aumentar a temperatura, favorecemos a reação no sentido endotérmico, aprendemos isso muito cedo, portanto modificamos a proporção relativa das espécies e, assim, o valor da constante de equilíbrio.

Chamamos a constante de equilíbrio de constante porque assumimos, na prática, que ela não é dependente da composição do sistema. Aqui está o problema. Vamos ver alguns exemplos. Imaginemos a reação de dissociação de um ácido fraco,



cuja constante de equilíbrio é, como usual,

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Geralmente associamos a esta constante um valor bem definido. Por exemplo, para o fenol (a 1 ATM e 25°C), é  $1.0 \times 10^{-10}$ . É um ácido bastante fraco, mas ainda é um ácido. Naturalmente, estamos falando de uma solução aquosa. Consideremos as seguintes modificações do meio:

- Substituição do solvente por clorofórmio: O fenol é solúvel em clorofórmio, mas os íons fenolato e o  $\text{H}^+$ , não. Neste novo solvente, portanto, a dissociação será muito menor, para a mesma concentração que em água. Logo, a proporção entre as espécies torna-se diferente e, evidentemente, dependente do meio.
- Adição de um sal inerte em alta concentração: Imagine que adicionamos à solução aquosa de fenol 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de NaCl. A associação entre dois íons fenol e  $\text{H}^+$  depende da aproximação destes íons. Quando na solução estão presentes muitos íons, neste caso  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , estes íons interagem favoravelmente com os outros íons da solução. Por exemplo, um íon fenolato estará, em média, cercado nas proximidades por vários íons de sódio, e será assim estabilizado. O sal adicionado estabiliza os íons em solução, portanto favorecendo a dissociação do ácido. Novamente, a proporção entre as espécies é diferente e, portanto, dependente do meio.

Os dois exemplos acima mostram que a proporção entre as espécies é dependente do meio reacional. Mais ainda, reforçemos o argumento do segundo exemplo: a presença de íons na solução, em grande concentração, estabiliza os outros íons por interações eletrostáticas médias favoráveis.

Mas a própria dissociação gera íons! Os íons da própria dissociação podem exercer um efeito estabilizador das espécies dissociadas. Desta forma, a “constante de equilíbrio” pode depender não só do meio, mas da própria concentração das espécies! O que é constante, então?

A proporção entre as espécies só é constante em mudanças de condições para as quais o *não há variação no ambiente experimentado pelas espécies* (A e B na primeira reação, ou HA,  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na dissociação do ácido). Para que o ambiente experimentado por uma dessas espécies não mude, a mudança nas condições devem ser muito particulares, na verdade. Essencialmente, quando as espécies estão cercadas até distâncias grandes apenas por moléculas do solvente, e a mudança de condições é tal que após esta mudança as moléculas continuam sendo cercadas até distâncias muito grandes também só por moléculas do mesmo solvente. Naturalmente, isto ocorre quando a solução é muito diluída antes da mudança, e a mudança não muda o caráter do solvente, nem sua condição de diluição extrema.

Portanto, o que é falho nas nossas interpretações mais comuns é a suposição de que a proporção entre as espécies é constante. Na verdade, só é constante para um conjunto muito particular de mudanças do meio reacional.

O que fazemos, então, com a constante de equilíbrio? Teríamos talvez três opções:

1. Abandonar o conceito de constante de equilíbrio totalmente. Referir-se sempre à “relação da concentrações das espécies em equilíbrio”, eliminando o termo “constante”, para não induzir ao erro. Esta não é uma boa opção, porque sabemos que a constante de equilíbrio é razoavelmente constante, e muito útil, em muitas situações.
2. Usar a constante de equilíbrio apenas em situações muito particulares, controladas, nas quais conhecemos sua validade aproximada. Em grande parte fazemos isso, porque na maior parte das vezes, na Química, usamos sua definição em termos de concentrações que sabemos ser válida apenas para soluções diluídas.

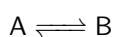
3. Definir a constante de equilíbrio de forma mais geral, para que ela efetivamente seja constante, independente de outros fatores além da temperatura e pressão. Para isto, é necessário abandonar, em soluções mais concentradas, sua interpretação como a relação entre as concentrações, mas poderemos continuar usando-a para soluções diluídas, como na alternativa 2.

O que se convencionou, na termodinâmica, é a opção 3. Escolheu-se redefinir a constante de equilíbrio para que fosse efetivamente constante, e reescrever as equações da termodinâmica em função desta escolha.

A argumentação acima é totalmente análoga no caso de gases reais. Quando a densidade do gás aumenta, as moléculas estão em média mais próximas umas das outras, e interagem mais fortemente entre si. Estas interações fazem com que as propriedades do gás (pressão, densidade, concentrações de equilíbrio se há reação química) variem com a densidade de forma não-linear. Para um gás muito diluído, as interações são desprezíveis, e o ambiente experimentado pelas moléculas é sempre o mesmo (o vácuo), sendo assim também para gases ideais onde, por definição, não há interação entre as partículas.

## Definição de atividade

Para qualquer reação



definimos o  $\Delta G$  como a diferença entre a energia livre do sistema no estado em que se encontra em relação à energia do sistema no estado de equilíbrio. O uso do estado de equilíbrio como estado de referência é a única escolha razoável, porque é a que preserva a interpretação do  $\Delta G$  como trabalho máximo que o sistema pode realizar.

A relação entre as concentrações é  $N_B/N_A$ , e pode ser associada diretamente com a energia livre do sistema,

$$\Delta G = \Delta G^{\text{eq}} + RT \ln \frac{N_B}{N_A}$$

onde  $\Delta G^{\text{eq}}$  deve ser

$$\Delta G^{\text{eq}} = -RT \ln \frac{N_B^{\text{eq}}}{N_A^{\text{eq}}}$$

e está diretamente associado à relação das populações das espécies no equilíbrio. Cuidado com a interpretação de  $\Delta G^{\text{eq}}$ . Poderíamos estar tentados a achar que é nula. No entanto, da forma como está colocada, é a diferença de estabilidade entre as duas espécies no equilíbrio e, portanto, só é nulo se as populações das duas espécies forem iguais.

No entanto, vimos que a razão  $N_B^{\text{eq}}/N_A^{\text{eq}}$  pode variar com as propriedades do meio (inclusive com a própria relação entre  $N_A$  e  $N_B$ ). Portanto, definido desta forma, o que costumamos chamar de  $\Delta G^\circ$  (energia livre padrão), que ocupa o lugar de  $\Delta G^{\text{eq}}$  na equação acima, não teria um valor bem definido.

Convencionou-se, assim, definir

$$K \equiv \lim_{N_A, N_B \rightarrow 0} \frac{N_B}{N_A}.$$

Este é um valor bem definido, que é usado para a definição de  $\Delta G^\circ$ , para qualquer composição,

$$\Delta G^\circ \equiv -RT \ln K$$

Agora  $\Delta G^\circ$  tem um valor bem definido, constante. Que preço pagamos por isso? Um bastante alto, na verdade, porque agora

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{N_B}{N_A}$$

não seria mais nulo no equilíbrio, exceto quando  $N_B/N_A \approx K$ . Mas isto é muito inconveniente, porque neste caso  $\Delta G$  deixaria de poder ser interpretado da forma usual (trabalho máximo em geral, zero no equilíbrio).

Desta forma, temos que redefinir também o segundo termo da equação. Para isso, definimos as funções da concentração  $a_B(C_B)$  e  $a_A(C_A)$ , tais que, em qualquer sistema em equilíbrio,

$$-RT \ln \frac{a_B^{\text{eq}}}{a_A^{\text{eq}}} = \Delta G^\circ$$

E temos, agora,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_B^{\text{eq}}}{a_A^{\text{eq}}} = 0$$

A constante de equilíbrio fica assim redefinida por

$$K = \frac{a_B^{\text{eq}}}{a_A^{\text{eq}}}$$

que é efetivamente constante, por definição. As funções das concentrações  $a(C)$  são o que chamamos de “atividades” das espécies.

Em outras palavras, o que fizemos foi procurar manter a forma funcional da equação de  $\Delta G$  para todas as concentrações, abrindo mão da interpretação microscópica dos termos como relação entre populações das espécies.

A alternativa seria definir um estado padrão dependente da concentração. Ou seja, uma “constante” de equilíbrio dependente da concentração,  $K(C)$ . Neste caso, teríamos

$$\Delta G = \Delta G^\circ(C) + RT \ln Q(C)$$

onde  $Q(C)$  é efetivamente a relação das concentrações (e não das atividades), e  $\Delta G^\circ(C)$  varia com a concentração, mas no equilíbrio  $K(C) = e^{-\Delta G^\circ(C)/RT}$  manteria sua interpretação microscópica associada à relação efetiva das populações das espécies.

Do ponto de vista da interpretação físico-química do que está acontecendo, esta alternativa provavelmente é mais interessante. No entanto, do ponto de vista prático é inconveniente, porque demandaria a definição de estados padrão distintos para cada condição reacional. Além disso, muitas vezes, não se medem explicitamente as concentrações, mas alguma propriedade diretamente relacionada à termodinâmica do sistema (como as pressões dos gases, ou os potenciais de células eletrolíticas). Nestes casos, manter a forma funcional das equações em função das concentrações seria efetivamente inútil, porque as concentrações não são necessariamente conhecidas.

## Exemplo: atividade na eletroquímica

Os sistemas eletroquímicos estão entre os que as diferenças entre concentrações e atividades são mais importantes, porque soluções iônicas só se comportam de maneira ideal se muitíssimo diluídas.

O potencial de uma pilha,  $\Delta E$ , está relacionado com a energia livre da reação por

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{\nu F}$$

onde  $F$  é a constante de Faraday e a  $\nu$  é o número de elétrons transportados por mol de avanço da reação.<sup>1</sup> Esta relação decorre diretamente da relação entre potencial e trabalho elétrico em um circuito, e do fato da energia livre de Gibbs ser o trabalho máximo de *não-expansão* que uma transformação pode prover.<sup>2</sup> O trabalho elétrico é um trabalho de não-expansão, portanto a energia livre de Gibbs é o máximo trabalho elétrico que a reação química da pilha pode produzir.

<sup>1</sup>Ver: P. H. Atkins, Physical Chemistry, 5th ed. Sec. 10.4

<sup>2</sup>Ver: P. H. Atkins, Physical Chemistry, 5th Ed. Sec. 4.8.

O trabalho máximo que a pilha pode produzir está associado, naturalmente, ao trabalho que pode ser produzido na medida que a reação progride espontaneamente do seu estado inicial para equilíbrio. No equilíbrio, não há mais avanço espontâneo da reação em nenhum sentido, portanto não é possível mais utilizar a reação para produzir trabalho. O trabalho máximo da reação é, portanto,

$$\Delta G = \Delta G^{\text{eq}} + RT \ln Q$$

e, pela relação entre energia livre e potencial, temos

$$\Delta E = \Delta E^{\text{eq}} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

onde  $Q$  é a relação das concentrações das espécies (por exemplo, em uma pilha de cobre e zinco,  $Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ ).

A definição de  $\Delta E^{\text{eq}}$  deve ser tomada agora com ainda mais cuidado. Ela deriva do que chamamos de  $\Delta G^{\text{eq}}$  anteriormente, que está associada à diferença de estabilidade (de populações) das espécies envolvidas, no equilíbrio. Portanto,  $\Delta G^{\text{eq}}$  não é nulo, e  $\Delta E^{\text{eq}}$  também não é.

O que é nulo, no equilíbrio, é o potencial efetivo da pilha,  $\Delta E$ , que está associada a sua capacidade de realização de trabalho elétrico. Nesta situação,

$$\Delta E^{\text{eq}} = \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

onde  $Q$  é a relação das concentrações no sistema em equilíbrio. Como foi discutido, esta relação é dependente das concentrações (não é uma constante "de equilíbrio", exceto em casos particulares). Assim,  $\Delta E^{\text{eq}}$  não é um bom estado de referência, em geral. Neste caso, ainda mais, torna-se intuitivamente inconveniente, porque gostaríamos que qualquer coisa chamada "potencial da pilha no equilíbrio" fosse nulo.

A mudança de estado de referência para o cálculo do potencial da pilha segue os mesmos princípios do cálculo do  $\Delta G$ . Primeiramente, substituímos o estado de referência (a pilha em equilíbrio), por um estado arbitrário, que chamamos de estado padrão, que corresponde à diferença de energia livre das espécies no caso de uma solução ideal. Ou seja, definimos

$$\Delta E^{\circ} = \frac{RT}{\nu F} \ln K$$

onde  $K$  é a relação das concentrações entre as espécies em equilíbrio, em uma solução ideal (muito diluída, por exemplo). Fazendo isto, temos que em geral  $\Delta E^{\text{eq}} \neq \Delta E^{\circ}$  e, portanto, para que  $\Delta E = 0$  em sistemas em equilíbrio, é necessário modificar a definição de  $Q$ .  $Q$  deixa de estar associado diretamente à relação entre concentrações das espécies, e passa a ser calculado pela relação entre suas atividades. No exemplo,

$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

com a propriedade de que  $Q = K = a_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{eq}}/a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{eq}}$  para qualquer sistema em equilíbrio, independentemente das concentrações efetivas das espécies. O potencial da pilha passa a ser calculado por

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

e é nulo, como esperado, no equilíbrio.