

# Eletroquímica de equilíbrio e Teoria de Debye-Huckel

Leandro Martínez

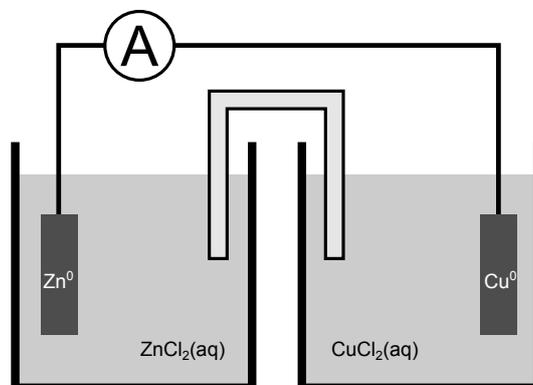
Instituto de Química - UNICAMP

14 de novembro de 2017

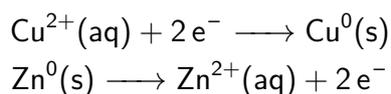
Atualizado em 11 de novembro de 2019

Neste texto, vamos apresentar uma discussão detalhada de conceitos de eletroquímica de equilíbrio, como a necessidade da definição de atividades e coeficientes de atividade. Em seguida, mostraremos como a Teoria de Debye-Huckel procura obter estes coeficientes, associados à não-idealidade das soluções, a partir de um modelo microscópico das interações iônicas na solução.

Consideremos uma pilha de Daniell, como a apresentada abaixo.



No eletrodo positivo e negativo temos, respectivamente, as reações de redução do cobre e oxidação do zinco,



Quando a reação de oxido-redução avança, há também variação da concentração dos contraíons em ambas as soluções, pela migração destes através da ponte salina de forma a manter as soluções neutras. Portanto, a reação global é



onde os subscritos “Cu” e “Zn” indicam em que lado da pilha o íon de cloreto se encontra. O quociente reacional deste processo é

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}_{\text{Zn}}^{-}]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}_{\text{Cu}}^{-}]^2}$$

É possível preparar a pilha com quaisquer concentrações de  $\text{ZnCl}_2$  e de  $\text{CuCl}_2$ . Enquanto o circuito não for fechado, as concentrações permanecerão constantes. Quando o circuito

da pilha for fechado, as reações acima começam a ocorrer, oxidando o zinco e reduzindo o cobre, até que o sistema entre em equilíbrio. Quando o sistema estiver em equilíbrio, as concentrações não variam mais. Nesta situação, temos uma relação de concentrações particular,

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{Cl}_{\text{Zn}}^-]_{\text{eq}}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{Cl}_{\text{Cu}}^-]_{\text{eq}}^2}$$

que não chamaremos de constante de equilíbrio porque, como as soluções eletrolíticas se comportam de forma bastante não-ideal,  $Q_{\text{eq}}$  não é efetivamente constante, ou seja, depende das próprias concentrações.<sup>1</sup>

No processo que leva das concentrações iniciais ao equilíbrio há transporte de elétrons pelo circuito, portanto realização de trabalho elétrico. A energia livre de Gibbs do sistema, antes da reação, é a capacidade máxima de realização de trabalho de não-expansão (como o trabalho elétrico). Portanto, a capacidade máxima de realização de trabalho elétrico é a energia livre de Gibbs do sistema. Esta é

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

onde  $Q$  é o quociente reacional no início, e

$$\Delta G^{\text{eq}} = -RT \ln Q_{\text{eq}}$$

Este  $\Delta G^{\text{eq}}$  varia com as concentrações, portanto é um estado de referência pouco conveniente. Definimos, assim,

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

onde  $K$  é o quociente reacional calculado para um sistema em equilíbrio, mas ideal. Por exemplo, o quociente reacional no caso das soluções serem muito diluídas. A energia livre de

---

<sup>1</sup>Para que, no equilíbrio as concentrações das espécies sejam diferentes em cada cela da pilha, é necessário que a ponte salina seja semi-permeável. Nesse caso, seria possível manter uma solução pura de cloreto de cobre em um lado, e outra de cloreto de zinco do outro. Este não é, no entanto, o caso mais comum. As soluções efetivamente se misturam, e no equilíbrio todas as concentrações são uniformes em toda a pilha. Em particular, a concentração de cloreto é a mesma dos dois lados, então

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

Nestas condições, a constante de equilíbrio é  $K = a_{\text{Zn}^{2+}}/a_{\text{Cu}^{2+}}$ , que é o que geralmente encontramos nas discussões sobre potenciais de pilhas a partir de semi-reações, nas quais ignora-se a presença dos contra-íons que não estão diretamente envolvidos nas reações de óxido-redução. A construção experimental mais simples, neste caso, consiste em colocar uma peça de zinco metálico em uma solução de cloreto de cobre. A reação avança até que as concentrações de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  sejam tais que a redução de mais íons de cobre seja igualmente provável à redução de íons de zinco (muito mais  $\text{Zn}^{2+}$  que  $\text{Cu}^{2+}$  é necessário para que esta condição seja satisfeita, porque o cobre se reduz mais facilmente). Neste caso, a concentração de cloreto em solução é sempre constante e, evidentemente, não joga nenhum papel.

Gibbs da reação, neste caso, passa a ser

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q' \quad (1)$$

onde escrevemos  $Q'$  porque, para que o  $\Delta G$  continue tendo o mesmo significado, o quociente reacional não pode mais ser calculado através das relação de concentrações. Para isso são definidas as atividades das espécies, de tal forma que

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

seja o número que, somado a  $\Delta G^\circ$ , resulte no valor correto esperado da energia livre do sistema.

Trabalho elétrico corresponde ao transporte de cargas através de um potencial. Ao medirmos o potencial da pilha, obtemos um valor,  $E$ , bem determinado. O trabalho elétrico associado ao transporte de um mol de elétrons através desse potencial é  $-E(q_e N_A) = -EF$ , onde  $q_e$  é a carga elementar,  $N_A$  o número de Avogadro, e  $F$  a constante de Faraday. Como para cada íon de Cobre reduzido dois elétrons são transportados, o trabalho associado ao avanço da reação em 1 mol é

$$w_e = -2EF$$

Chamemos o número de elétrons transportados pelo circuito, por mol de avanço da reação, de  $\nu$  (neste caso,  $\nu = 2$ ). Então,  $w_e = \nu EF$ , ou

$$E = -\frac{w_e}{\nu F}$$

o trabalho elétrico máximo que a pilha pode realizar neste processo é a energia livre de Gibbs, portanto,

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

Usando este resultado na Equação 1, temos que o potencial de uma pilha é

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q' \quad (2)$$

onde  $\Delta E^\circ \equiv -\Delta G^\circ / \nu F$ . Quando a pilha atingir o equilíbrio, teremos  $\Delta E = 0$ , e portanto

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

com  $Q' = K$ , sendo  $K$  a constante de equilíbrio. Mas note que  $Q' = K$  somente porque está sendo calculado a partir das atividades dos íons, e não de suas concentrações, e as atividades são definidas exatamente para que esta igualdade se satisfaça. Portanto, a relação acima não introduz nenhuma informação nova para o sistema, exceto o fato de que podemos calcular as constantes de equilíbrio a partir de tabelas de potenciais padrão. Se, por outro

lado, medíssemos efetivamente as concentrações das espécies no equilíbrio, verificaríamos que  $Q \neq K$ .

O quociente reacional, escrito em função das atividades, pode ainda ser decomposto em contribuições das concentrações e do coeficiente de atividade. Definimos o coeficiente de atividade de uma espécie A,  $\gamma_A$ , como  $\gamma_A = a_A/C_A$ . Como a atividade fica igual à concentração quando a solução fica diluída,  $\lim_{C_A \rightarrow 0}(\gamma_A) = 1$ . Com esta definição, temos

$$Q' = \frac{\gamma_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 C_{\text{Cl}^-}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 C_{\text{Cl}^-}^2} =$$

$$= \frac{C_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Cl}^-}^2}{C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{Cl}^-}^2} \times \frac{\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2} = Q \times \frac{\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2}$$

onde  $Q$  é o quociente reacional escrito em termos das concentrações.

O potencial da pilha, então, pode ser escrito como

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2} \quad (3)$$

estando a não-idealidade das soluções contemplada completamente no último termo. Vamos explorar um pouco mais este resultado.

Suponhamos, agora, que preparamos uma pilha na qual a relação das concentrações,  $Q$ , coincide com a relação de concentrações da constante de equilíbrio  $K$ . Note que, em geral, esta pilha *não* vai estar em equilíbrio, porque apenas em uma condição ideal as concentrações de equilíbrio correspondem à constante  $K$ . No entanto, pela relação entre  $\Delta E^\circ$  e  $K$ , esta condição nos leva a que

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

e o potencial da pilha se resume a

$$\Delta E = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2}$$

Em outras palavras, o potencial da pilha está totalmente associado ao desvio das propriedades da solução em relação às propriedades de uma solução ideal de mesmas concentrações.  $\Delta E$  continua sendo o potencial associado ao máximo trabalho elétrico que a pilha pode realizar. Este potencial é, portanto, associado ao trabalho envolvido na transformação de uma pilha ideal em não-ideal.

Naturalmente, este potencial pode ser separado nas contribuições de cada lado da pilha,

$$\Delta E = -\frac{RT}{\nu F} \ln \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{RT}{\nu F} \ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2$$

de forma que para entender os desvios da idealidade, é necessário conhecer  $\ln \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2$  e  $\ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2$ .

A cada um desses termos está associado uma parte do trabalho máximo elétrico, e corresponde ao trabalho envolvido em transformar cada lado da pilha em uma solução ideal. Mais especificamente,

$$\Delta G_{\text{ZnCl}_2} = RT \ln \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2$$

é o trabalho associado à transformação da solução de cloreto de zinco em uma solução ideal (ou vice-versa). Obter este trabalho a partir de um modelo em escala molecular é a proposta da Teoria de Debye-Huckel.

Antes de entrar na teoria de Debye-Huckel, vamos entender exatamente o que vai ser calculado. O objetivo é obter um valor para, por exemplo,

$$RT \ln \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2$$

e o mesmo para os outros componentes da pilha. Assim, no exemplo, seria desejável obter os coeficientes de atividade do íon de zinco ( $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ ) e do íon de cloreto na mesma solução ( $\gamma_{\text{Cl}^-}$ ). A não-idealidade da solução, no entanto, depende da presença e das interações eletrostáticas de todos os íons. Ou seja,  $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$  depende da concentração de íons de cloreto. Além disso, a solução não pode ser preparada apenas com um tipo de íon. Portanto, obter separadamente os coeficientes de atividade não faz muito sentido.

Define-se então, um “coeficiente de atividade médio”,  $\gamma_{\pm}$ , que neste exemplo seria

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2)^{\frac{1}{3}}$$

tal que  $\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2$ , e

$$RT \ln \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = RT \ln \gamma_{\pm}^3$$

No caso geral, se o sal tem a fórmula  $M_p A_q$ , teríamos um termo na equação da energia livre da forma  $\gamma_M^p \gamma_A^q$ . Define-se  $\gamma_{\pm} = (\gamma_M^p \gamma_A^q)^{\frac{1}{p+q}}$ , de tal forma que

$$RT \ln \gamma_M^p \gamma_A^q = RT \ln \gamma_{\pm}^{p+q} = RT(p+q) \ln \gamma_{\pm}.$$

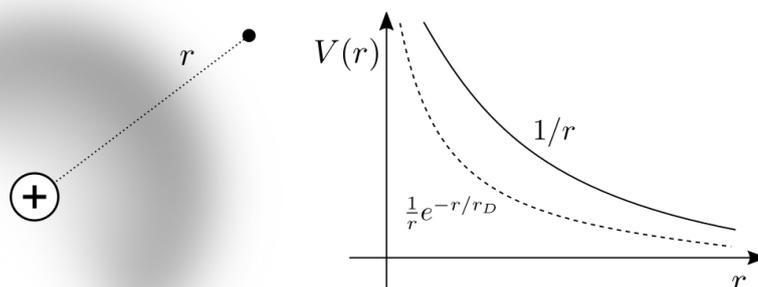
A determinação do coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , a partir de um modelo microscópico das interações, é a proposta das teorias de soluções eletrolíticas.

Entender a proposta da Teoria de Debye-Huckel envolve assimilar o fato de que calcular

$$RT(p+q) \ln \gamma_{\pm} \tag{4}$$

consiste em calcular o trabalho necessário para converter uma solução *real* dos eletrólitos em uma solução *ideal*, com as mesmas concentrações. A não-idealidade está associada às interações entre as partículas, sendo as interações eletrostáticas as mais determinantes para os efeitos de interesse aqui. Portanto, a teoria vai procurar obter o trabalho associado ao surgimento de interações eletrostáticas entre as partículas em uma solução.

A teoria de Debye-Huckel começa pela proposta de um potencial eletrostático efetivo associado a um íon em solução: considere-se um ponto na solução distante  $r$  de um íon, como representado na figura abaixo.



Na ausência de outras variáveis (de outros íons), o potencial eletrostático percebido no ponto  $r$  é dependente apenas da carga do íon,  $q$ , e da permissividade do meio,  $\varepsilon$ ,

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q}{r}$$

ou seja, o potencial decai com a distância de acordo com  $1/r$ .

Na presença de outros íons na solução, representados de forma difusa como uma “atmosfera iônica” na figura, o potencial percebido na posição  $r$  será diferente. No equilíbrio, os íons vão se organizar, em média, de forma a minimizar o potencial eletrostático. Isto é, haverá uma concentração de íons de carga negativa em torno do íon de carga positiva, e vice-versa. Isto leva a uma compensação do potencial eletrostático do íon de referência, de forma que o potencial eletrostático percebido à distância  $r$  vai ser menor que aquele sentido na ausência da atmosfera iônica.

Mais especificamente, o decaimento do potencial vai ser mais rápido que  $1/r$  em função da atmosfera iônica. Debye e Huckel propuseram, simplesmente, que este potencial vai ter uma fórmula simples, do tipo

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q}{r} e^{-r/r_D}. \quad (5)$$

Ou seja, multiplicam o decaimento usual do íon,  $1/r$ , por uma função com um decaimento mais rápido,  $e^{-r/r_D}$ , que deve representar a atenuação do potencial eletrostático do íon associada à atmosfera iônica.

A constante de decaimento  $r_D$ , será dependente das propriedades da solução: natureza dos íons envolvidos, concentração, temperatura. Já é possível prever de forma qualitativa como o decaimento deve depender destes parâmetros. Se os íons têm maior carga ou estiverem em maior concentração, o efeito de blindagem deve ser maior, portanto o decaimento é mais rápido ( $r_D$  menor). Se a temperatura for maior, os íons estarão menos organizados na solução em função dos potenciais eletrostáticos, portanto o efeito de blindagem será menor ( $r_D$  maior).

O potencial eletrostático sugerido depende da própria distribuição dos íons na solução. Ou seja, para que o potencial do íon seja atenuado na forma da Equação 5, é necessário que

exista uma distribuição característica dos íons em solução. Cada distribuição de íons diferente geraria uma atenuação diferente. Existe uma relação unívoca entre o potencial eletrostático e a distribuição de cargas que o gera. Esta distribuição pode ser obtida, por um lado, pela resolução das equações do eletromagnetismo. Mesmo que não lembremos dos detalhes de como calcular isso, deve ser natural imaginar que o potencial atenuado sugerido depende de que os íons estejam distribuídos de uma forma específica na solução.

A equação que associa a distribuição de cargas com potencial eletrostático, no eletromagnetismo, é a equação de Poisson. A equação de Poisson pode ser derivada da Lei de Gauss e da relação entre campo e potencial elétricos. A Lei de Gauss, na sua forma mais intuitiva, associa, para superfícies fechadas, o fluxo de campo elétrico com a carga no interior. Portanto, relaciona campo elétrico com distribuição de cargas. Em paralelo, se o campo é conservativo, pode ser escrito como o gradiente de um potencial. Usando estas duas propriedades, obtém-se uma relação entre a distribuição de cargas (da Lei de Gauss) e o gradiente do potencial. É uma relação desta natureza que precisamos para associar o potencial sugerido por Debye e Huckel com a distribuição dos íons na solução.

Para um potencial esfericamente simétrico, como o da Equação 5, a equação de Poisson tem a forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon}$$

onde  $\rho(r)$  é a densidade de cargas. Substituindo o potencial da Equação 5, tem-se facilmente a solução

$$\rho(r) = -\frac{\varepsilon}{r_D^2} V(r). \quad (6)$$

Ou seja, a distribuição de cargas que gera um potencial simples como o proposto por Debye e Huckel é também muito simples. Na sua forma funcional, difere do potencial apenas por uma constante. Este resultado é natural, já que seria estranho se um potencial que é apenas um decaimento contínuo e monótono fosse gerado por uma distribuição de cargas complexa.

No entanto, este resultado não resolve ainda nosso problema de descrever a distribuição de cargas da solução, porque a dependência do parâmetro  $r_D$  continua existindo. Ainda não temos como relacionar o decaimento com as propriedades da solução, para sermos capazes de fazer previsões a partir da natureza física da solução em estudo.

Para deduzir o parâmetro  $r_D$  a partir de considerações físicas, vamos usar o fato da solução em si ser um sistema termodinâmico. Isto é, os íons estão se mexendo em solução, mas ocupam cada posição na solução de acordo com a probabilidade de Boltzmann associada a cada posição. Segundo a distribuição de Boltzmann, a probabilidade de encontrar um íon em uma posição  $r$  no espaço em relação a uma outra posição  $r'$  depende das energias potenciais do íon nas duas posições. Mais especificamente, a relação entre as concentrações dos íons nos diferentes pontos da solução será

$$\frac{c(r)}{c(r')} = e^{-\Delta E/kT}$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia potencial eletrostática que o íon possui em cada posição,  $r$  ou  $r'$ . Se tomarmos como ponto de referência  $r'$  regiões da solução em que o potencial é nulo, a concentração nesses pontos será igual à concentração dos íons em toda a solução (não há atração ou exclusão dos íons). Então podemos usar a concentração do íon na solução,  $c_i$  no lugar de  $c(r')$ , desconsiderar a energia do íon nesse ponto de referência, que será nula. Então, a equação acima se simplifica para

$$\frac{c(r)}{c_i} = e^{-E_i(r)/kT}$$

A energia potencial de um íon em uma posição do espaço é o produto do potencial eletrostático naquele ponto pela carga do íon,  $E(r) = qV(r)$ . A carga do íon é  $z_i q_e$ , sendo  $z_i$  a carga formal do íon, de forma que  $E(r) = z_i q_e V(r)$ . Com isto, temos

$$c(r) = c_i e^{-z_i q_e V(r)/kT} \quad (7)$$

Para obter a densidade de cargas em cada ponto da solução, precisamos somar a contribuição dos íons de carga positiva com a dos íons de carga negativa,

$$\rho(r) = \rho_+(r) + \rho_-(r) \quad (8)$$

e a densidade de carga de cada íon é a concentração desse íon multiplicada pela carga dos íon,  $\rho_i(r) = z_i e c_i(r)$ . Usando isto nas Equações 7 e 8, temos

$$\rho(r) = z_+ q_e c_+ e^{-z_+ q_e V(r)/kT} + z_- q_e c_- e^{-z_- q_e V(r)/kT}$$

Esta equação nos daria a densidade, em número de íons, em cada região do espaço. Vamos converter essa medida em densidade por mol de íons, multiplicando pelo número de Avogadro  $N_A$ , e usando o fato de que  $q_e N_A = F$ . O mesmo vamos fazer com os expoentes, transformando  $q_e/k$  em  $F/R$ , já que  $R = N_A k$ . A equação fica

$$\rho(r) = z_+ c_+ F e^{-z_+ FV(r)/RT} + z_- c_- F e^{-z_- FV(r)/RT} \quad (9)$$

Temos uma relação entre a densidade de cargas,  $\rho(r)$ , o potencial,  $V(r)$ , derivada da equação de Boltzmann. Debye e Huckel escolhem fazer uma aproximação desta relação, para facilitar sua comparação com a equação derivada da equação de Poisson (Equação 6). A aproximação linear de  $\rho(r)$  (Taylor de primeira ordem) é, em torno de  $r = r'$ ,

$$\rho(r) \approx \rho(r') + \left( \frac{d\rho(r)}{dr} \right)_{r=r'} (r - r').$$

A densidade em  $r = r'$  ( $\rho(r')$ ) pode ser calculada diretamente da Equação 9, que pode ser escrita como

$$\rho(0) = z_+ c_+ F e^{-z_+ FV(r')/RT} + z_- c_- F e^{-z_- FV(r')/RT}$$

Se escolhermos  $r'$  como um ponto da solução onde  $V(r') \approx 0$ , podemos simplificar a equação acima.<sup>2</sup> Notando que  $z_+c_+$  é a concentração de carga na solução associada aos íons de carga positiva (carga formal multiplicada pela concentração), e  $z_-c_-$  a concentração de carga associada aos íons de carga negativa, temos que este termo se anula por causa da eletroneutralidade da solução.

O segundo termo da aproximação é

$$\left(\frac{d\rho(r)}{dr}\right)_{r=r'}(r-r') = \left(-\frac{z_+^2c_+F^2}{RT}e^{-z_+FV(r')/RT} - \frac{z_-^2c_-F^2}{RT}e^{-z_-FV(r')/RT}\right)\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r'}(r-r') \quad (10)$$

A aproximação de primeira ordem de  $V(r)$  em torno de  $r'$  é

$$V(r) \approx V(r') + \left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r'}(r-r')$$

portanto

$$\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r'}(r-r') \approx V(r) - V(r')$$

Usando este resultado e, mais uma vez, um ponto de referência no qual  $V(r') \approx 0$ , temos uma simplificação significativa da equação 10, que fica,

$$\left(\frac{d\rho(r)}{dr}\right)_{r=r'}(r-r') = \left(-\frac{z_+^2c_+F^2}{RT} - \frac{z_-^2c_-F^2}{RT}\right)V(r)$$

Como o termo  $\rho(0)$  é nulo dentro destas aproximações, o resultado final da simplificação da equação 9 é

$$\rho(r) \approx -\left(z_+^2c_+ + z_-^2c_-\right)\frac{F^2}{RT}V(r) \quad (11)$$

Encontramos, assim, uma nova relação linear entre  $\rho(r)$  e  $V(r)$ .

Da comparação das equações 6 e 11, temos que

$$-\frac{\varepsilon}{r_D^2} = -\left(z_+^2c_+ + z_-^2c_-\right)\frac{F^2}{RT}$$

portanto

$$r_D = \left[\frac{\varepsilon RT}{F^2(z_+^2c_+ + z_-^2c_-)}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Este resultado é interessante por si mesmo. Lembre-se que  $r_D$  é o decaimento característico do potencial devido à atmosfera iônica, de acordo com a definição do potencial de Debye-Huckel (Equação 5). Como foi discutido, espera-se que o decaimento seja mais lento quanto

---

<sup>2</sup>Para que os próximos argumentos façam sentido, temos que estar em uma situação em que o potencial é pequeno em praticamente toda a solução, de forma que todo ponto esteja próximo de um ponto no qual  $V(r') \approx 0$ . Ou seja, em uma situação em que  $r$  é grande em relação a qualquer íon. Isto, naturalmente, só ocorre em uma solução relativamente diluída. Esta aproximação é equivalente a assumir que  $V(r) \ll RT$  na equação 9, usando a aproximação  $e^x \approx 1 + x$ , válida para  $x$  pequeno.

maior for a temperatura, e mais rápido quanto maiores forem as cargas e as concentrações do íons. De fato, é isto que o resultado para  $r_D$  mostra. Quanto maior a temperatura, maior  $r_D$ , portanto mais lento é o decaimento de  $V(r)$ . No entanto, a equação mostra que esta dependência é com a raiz quadrada da temperatura. Além disso, quanto maiores as concentrações dos íons, mais rápido é o decaimento, já que  $c_+$  e  $c_-$  estão no denominador de  $r_D$ . A dependência com as concentrações também é através da raiz quadrada. Por fim, quanto maiores as cargas dos íons, maior é a blindagem (mais rápido é o decaimento), já que  $r_D$  é menor. Esta dependência de  $r_D$  é linear com as cargas.

No estudo de soluções iônicas, define-se o termo “força iônica” da solução por

$$I = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-)$$

onde  $m_+$  e  $m_-$  são as concentrações em mol/kg (molalidades) dos íons de carga positiva e negativa, respectivamente. Se a densidade da solução é  $d$ , a molalidade se relaciona com a molaridade por  $m_+ = c_+/d$ , então

$$I = \frac{1}{2d}(z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-)$$

Com isto, a equação 12 é reescrita na forma

$$r_D = \left[ \frac{\varepsilon RT}{2dF^2 I} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

e podemos dizer, de forma simplificada, que quanto maior a força iônica do meio, maior a blindagem que os íons exercem sobre as interações eletrostáticas da solução.

Estamos quase a ponto de resolver nosso problema, que é calcular o trabalho necessário para carregar, ou descarregar, todos os íons da solução, transformando uma solução de ideal em não-ideal, ou o contrário. Até agora o que fizemos foi obter uma forma funcional aceitável para o potencial eletrostático percebido em cada posição da solução, em função das propriedades da solução. Para isso, usamos as equações do eletromagnetismo e da termodinâmica estatística.

Agora, vamos estudar o processo de formação de carga nessa mesma solução, nas posições dos íons. O que vamos calcular é o trabalho de carregamento dos íons, sujeitos ao potencial eletrostático que calculamos acima.

Consideremos um íon específico, localizado na origem do sistema de coordenadas, ou seja, em  $r = 0$ . Vimos que o potencial percebido na solução a uma distância  $r$  do íon foi modelado por

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q}{r} e^{-r/r_D}$$

Este potencial tem duas componentes: o potencial gerado pelo próprio íon,  $V_{\text{ion}}(r)$ , e o potencial gerado pelos outros íons da solução, ou, como usa-se falar, pela atmosfera iônica,  $V_{\text{at}}(r)$ . Desta forma, o potencial gerado só pelos outros íons da solução é

$$V_{\text{at}}(r) = V(r) - V_{\text{ion}}(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \left( \frac{q}{r} e^{-r/r_D} - \frac{q}{r} \right)$$

já que o potencial gerado pelo íon é da forma  $q/r$ .

O íon de referência, que está na posição  $r = 0$ , está sujeito ao potencial gerado pelos outros íons da solução,  $V_{\text{at}}(r)$ . Na posição  $r = 0$ , em que ele se encontra, o potencial é

$$V_{\text{at}}(0) = \frac{q}{4\pi\epsilon} \lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{1}{r} e^{-r/r_D} - \frac{1}{r} \right)$$

Este limite pode ser calculado usando a regra de L'Hopital, e vale  $V_{\text{at}}(0) = -q/(4\pi\epsilon r_D)$ .

O íon em  $r = 0$  tem carga  $q$ . A eliminação da carga deste íon envolve um trabalho elétrico, que corresponde à remoção de uma carga  $q$  da posição  $r = 0$ , onde atua um potencial  $V_{\text{at}}(0)$ . Este trabalho é

$$w = \int_q^0 V_{\text{at}}(0) dq = \int_q^0 \frac{q}{4\pi\epsilon r_D} dq$$

portanto,

$$w = \frac{1}{8\pi\epsilon r_D} q^2$$

Se este for um íon de carga positiva,  $q = z_+ q_e$ , sendo  $z_+$  a carga formal do íon. Se for de carga negativa,  $q = z_- q_e$ . No caso positivo, temos, portanto,

$$w = \frac{1}{8\pi\epsilon r_D} z_+^2 q_e^2$$

Este é o trabalho para eliminar a carga de um único íon. Para eliminar a carga de um mol de íons,

$$w N_A = \frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D} z_+^2$$

já que  $F = q_e N_A$ .

Quando um mol sal de fórmula  $M_p A_q$  se dissolve, ele gera  $p$  mols do íon de carga positiva,  $M$ , e  $q$  mols do íon de carga negativa,  $A$ . Assim, o trabalho total de remover as cargas presentes em uma solução em que 1 mol desse sal foi dissolvido é

$$w_{\text{tot}} = \frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D} (p z_+^2 + q z_-^2)$$

Como a solução deve ser neutra,  $p z_+ = q z_-$  (o produto da carga de cada íon pelo número de mols gerados deve ser igual). Por isto, podemos escrever

$$p z_+^2 + q z_-^2 = (p z_+) z_+ + (q z_-) z_- = q |z_- z_+| + p |z_+ z_-| = (p + q) |z_+ z_-|$$

e então

$$w_{\text{tot}} = \frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D} (p + q) |z_+ z_-|$$

Este é o trabalho de remover todas as cargas da solução. O que queremos é o trabalho contrário, de carregar todos os íons, transformando a solução de ideal em não ideal. Este vai ser  $-w_{\text{tot}}$ .

Este trabalho é o trabalho elétrico associado à não idealidade da solução, e portanto deve ser associado à componente respectiva da energia livre,  $RT(p + q) \ln \gamma_{\pm}$ , de acordo com a equação 4. Portanto,

$$RT(p + q) \ln \gamma_{\pm} = -\frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D} (p + q) |z_+ z_-|$$

o que resulta em

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D RT} |z_+ z_-|$$

Finalmente, usando o valor de  $r_D$  obtido na equação 13, temos

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \left[ \frac{F^3}{4\pi N_A} \left( \frac{d}{2\epsilon^3 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] I^{\frac{1}{2}}$$

O termo entre colchetes é uma constante, apenas dependente da temperatura, que chamaremos agora de  $B$ . Assim,

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| B I^{\frac{1}{2}}$$

Mais comumente, esta equação é apresentada usando o logaritmo em base 10 em lugar do logaritmo natural, e a constante deve ser redefinida como  $A = B / \ln 10$ , sendo o resultado final

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}$$

Esta é a chamada “lei limite de Debye-Huckel”. Ela é a componente da energia livre associada à não-idealidade de uma solução eletrolítica. É chamada “lei limite” porque, pelas aproximações feitas, só é válida em um condições de diluição relativamente altas. Note que as únicas variáveis que entram na equação são as cargas formais dos íons e suas concentrações (implícitas na força iônica). Portanto, usando esta equação, é possível efetivamente calcular a energia livre de um sistema não-ideal, como proposto na equação 14. Isto é feito notando que a equação 14 pode ser escrita como

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{\gamma_{\text{ZnCl}_2}^3}{\gamma_{\text{CuCl}_2}^3} \quad (14)$$

onde  $\gamma_{\text{ZnCl}_2}$  é o coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , do cloreto de zinco, por exemplo. Estes coeficientes podem ser calculados pela lei limite de Debye-Huckel para cada solução separadamente, permitindo uma estimativa do potencial da pilha que leva em conta os desvios da idealidade.