

## CÁLCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDADE A PARTIR DE UMA NOVA EQUAÇÃO TEÓRICA

Ana Isabel S. F. Carvalho, José Inácio F. P. Martins

Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise e Materiais  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

### ABSTRACT

An electrolyte local composition model is developed to establish an equation to calculate isothermal activity coefficients, in a range of concentrations until 2.5M, for solutions of strong 1-1, 1-2 and 1-3 electrolytes. The validity of the equation with two adjustable parameters has been confirmed on thirty compounds.

### INTRODUÇÃO

Desde que Debye e Huckel propuseram uma equação para a determinação de coeficientes de actividade, vários foram os esforços desenvolvidos no sentido de superar a inoperacionalidade da mesma para soluções concentradas. Contudo, só nas últimas duas décadas, através de novas concepções para a estrutura dos electrólitos e utilizando os métodos da mecânica estatística, os investigadores conseguiram estabelecer relações que possibilitaram a abordagem do cálculo da energia livre excedentária dos sistemas. De entre os diversos modelos desenvolvidos salientam-se o modelo de Pitzer[1], o modelo NRTL de Cruz e Renon[2], o modelo NRTL de Chen e outros[3], o modelo UNIQUAC de Sander[4] e o modelo de Liu e outros[5]. Para além das interacções de longa distância entre as espécies presentes em solução, estes modelos introduzem novas contribuições na determinação do excesso de energia livre das soluções electrolíticas: interacções de curta distância (modelos NRTL, Virial e UNIQUAC); interacção entre as forças de longa distância e de curta distância (modelo de Liu); dependência da constante dieléctrica com a concentração. No

entanto, as equações deduzidas destes modelos não são de fácil aplicação em cálculos de equilíbrio iónico.

O presente trabalho tem como objectivo apresentar uma nova equação teórica para o cálculo de coeficientes de actividade de espécies iónicas. A equação deduzida é semi-empírica, visto que depende de um parâmetro  $k'$  a ser estimado a partir de dados experimentais, utilizando uma correlação do tipo  $k' = a' \times c^b$  (sendo  $c$  a concentração).

Foram realizados estudos para diferentes sistemas de electrólitos fortes do tipo 1:1; 1:2; e 1:3 numa vasta gama de concentração, obtendo-se erros relativos médios entre os coeficientes de actividade calculados pela equação proposta e os experimentais inferiores a 1%. na maioria dos casos.

Há a salientar que em todos os sistemas estudados foi determinado arbitrariamente o coeficiente de actividade do anião (podendo no entanto ser feita o mesmo tipo de análise para o catião).

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A ideia base para a dedução da nova equação consiste em admitir que a estrutura do electrólito é constituída por um somatório de condensadores esféricos associados a cada ião[6]. A eventual movimentação do ião-central resultaria da alteração da capacitância por via da saída de um dos iões do condensador. O gradiente de potencial assim criado será pois o responsável pela velocidade de deslizamento que aquele ião irá adquirir. Supondo que toda a energia potencial se transforma instantaneamente em energia cinética, a partir de uma analogia com os circuitos eléctricos e recorrendo á teoria cinética dos gases e ao potencial de campo da expressão de Debye-Huckel[7], obtém-se a seguinte equação:

$$k' = \frac{C_1}{2 \times w_3 \times f} \times \left(1 - \left(\frac{w_3}{w_4}\right)^2 \times (2 \times w_1 + 1)^2\right) z \quad (1)$$

sendo:

$$w_1 = \frac{K \times T}{\sqrt{2} \times \sigma \times \left(\frac{8 \times K \times T}{\pi \times \mu}\right)^{0.5}} \times \frac{1}{C_1 \times L} \quad (2)$$

$$w_2 = \left( \frac{z \times e}{\left(\frac{z \times e \times q_0}{2 \times \pi \times \epsilon \times (1 + k \times a) \times m} \times \left(\frac{\exp(k \times a)}{r \times \exp(k \times r)}\right)\right)^{0.5} \times ff \times C_1} + 1 \right) \quad (3)$$

$$w_3 = \frac{-2 \times z \times e}{ff} \quad (4)$$

$$w_4 = \frac{K \times T}{\sqrt{2} \times \sigma \times L} \quad (5)$$

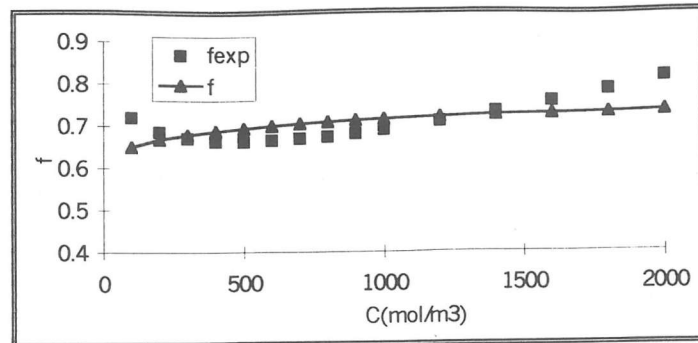
### RESULTADOS

A Figura 1 mostra, para exemplo, a comparação entre os resultados do coeficiente de actividade do anião em electrólitos fortes do tipo 1-1, 1-2 e 1-3, obtidos a partir de dados experimentais e os resultantes da aplicação da eq.1.

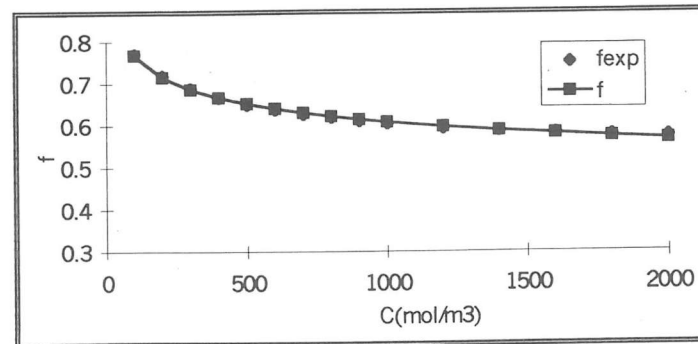
### LISTA DE SIMBOLOS

- a - Distância de maior aproximação entre dois iões
- c - Concentração total
- $C_1$  - Capacitância esférica
- e - Carga do electrão
- f - Coeficiente de actividade
- $f_{exp}$  - Coeficiente de actividade experimental
- $f_{teó}$  - Coeficiente de actividade teórico
- ff - Factor de fricção
- k - Inverso do comprimento de Debye-Huckel

Coefficientes de actividade do ião brometo em soluções de BaBr<sub>2</sub>



Coefficientes de actividade do ião cloreto em soluções de KCl



Coefficientes de actividade do ião cloreto em soluções de LaCl<sub>3</sub>

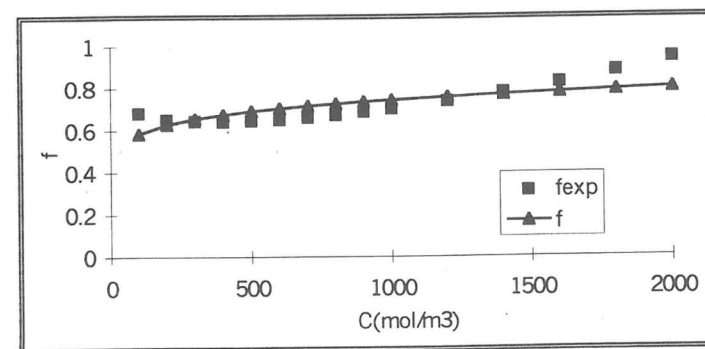


Figura 1 Exemplos de cálculo de coeficientes de actividade

$k'$  - Parâmetro de proporcionalidade da resistência

$K$  - Constante de Boltzmann

$L$  - Numero de Avogadro

$m$  - Massa da partícula em estudo

$r$  - raio

$q_0$  - Carga da partícula

$T$  - Temperatura

$z$  - Carga do ião

$\epsilon$  - Permittividade do meio

$\mu$  - Massa reduzida

$\sigma$  - Área da secção do tubo de colisões

## REFERÊNCIAS

- [1] - Pitzer, K. S., Thermodynamics of Electrolytes I. Theoretical Basis on General Equations, *J. Phys. Chem.*, 77, 268(1973).
- [2] - Cruz, J. L., Renon, H., A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Non Ideality in the Whole Range of Concentrations, *AIChE J.*, 24, 817(1978).
- [3] - Chen, C.-C., Britt, H. I., Boston, J. F., Evans, J. B., Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, *AIChE J.*, 28, 588(1982).
- [4] - Sander, B., Fredeslund A, Rasmussen P., Calculation of Vapour - Liquid Equilibrium in Mixed Solvent Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1171 (1986).
- [5] - Liu, Y., Harvey, Pransnitz A. H., J. M., Thermodynamic of Concentrated Electrolyte Solutions, *Chem. Eng. Comm.*, 77, 43 (1989).
- [6] - Carvalho, A. I., Martins, J. P., An Approach to Activity Coefficient Determination of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions, submetido ao *Analytica Chimica Acta*.
- [7] - Debye, P., Hückel, E. (1923). *Physik. Z.* 24, 305