Interação íon-ion

Importância

- ❑ Afeta as propriedades termodinâmicas de soluções iônicas.
- ❑ Afeta o movimento iônico

Depende da

- ❑ Natureza do eletrólito.
- ❑ População iônica ($6{,}023 \times 10^{23}$).

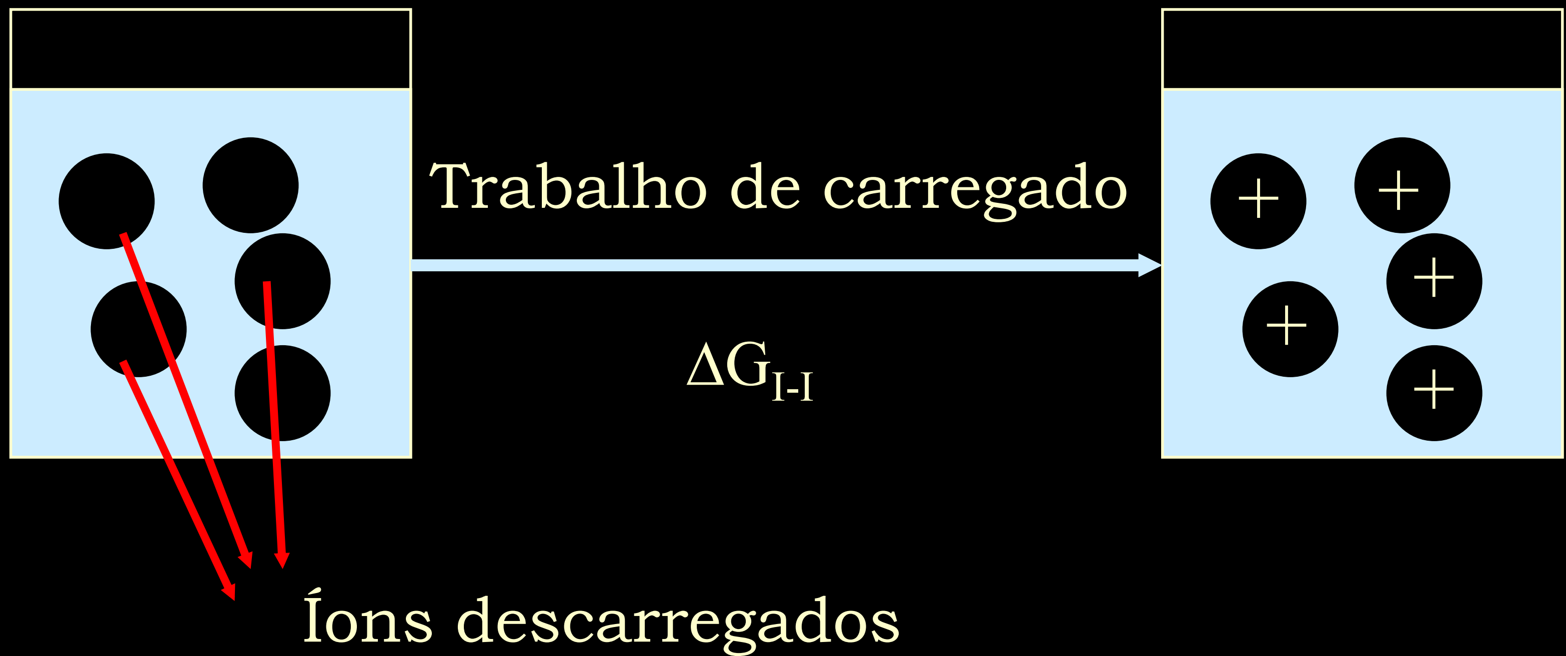
Estado inicial

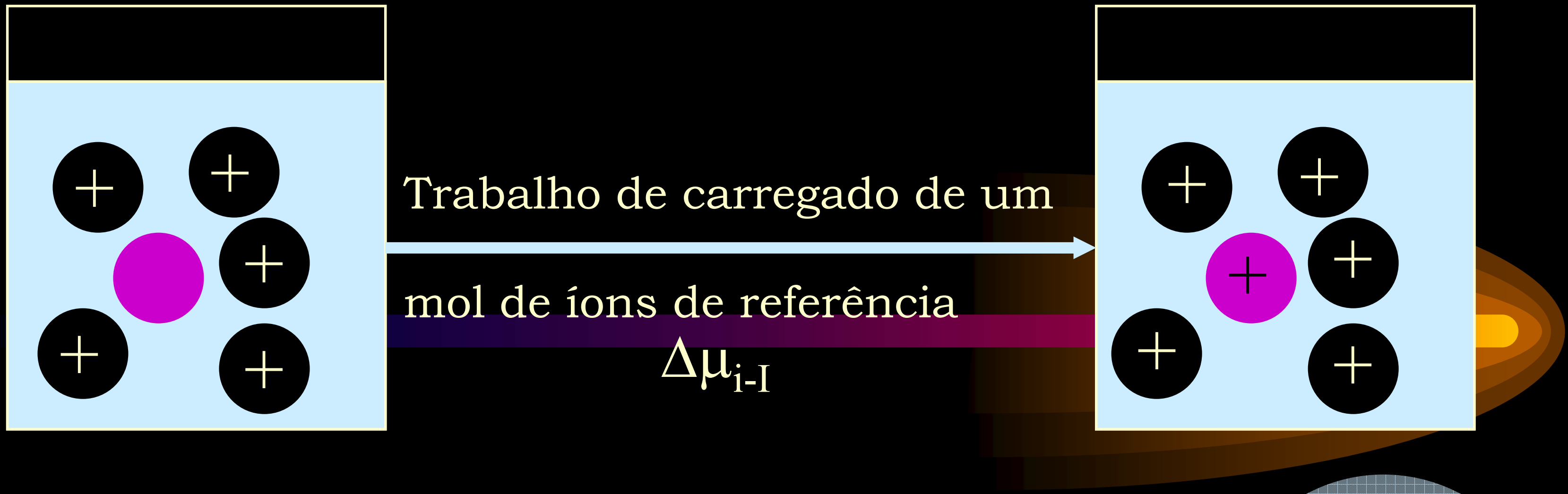
Sem interações
íon-íon

$\Delta G_{I\text{-}I}$

Estado final

Com interações
íon-íon





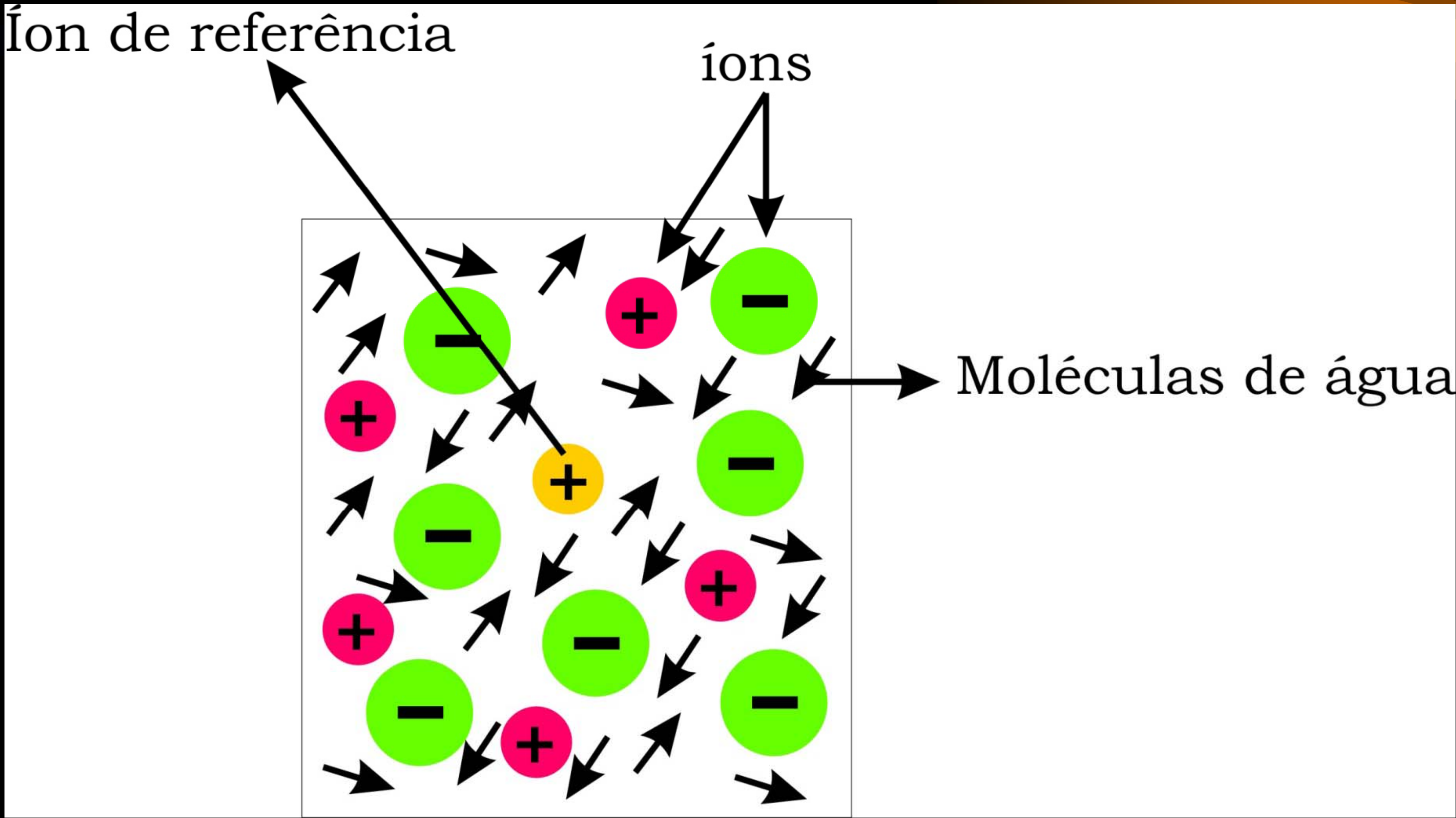
$$\Delta\mu_{I\text{-}i} = N_A\, W$$

$$W = \frac{(z_i\, e_o)^2}{2\,\varepsilon\, r_i} = \left(\frac{z_i\, e_o}{2}\right)\left(\frac{z_i\, e_o}{\varepsilon\, r_i}\right)$$

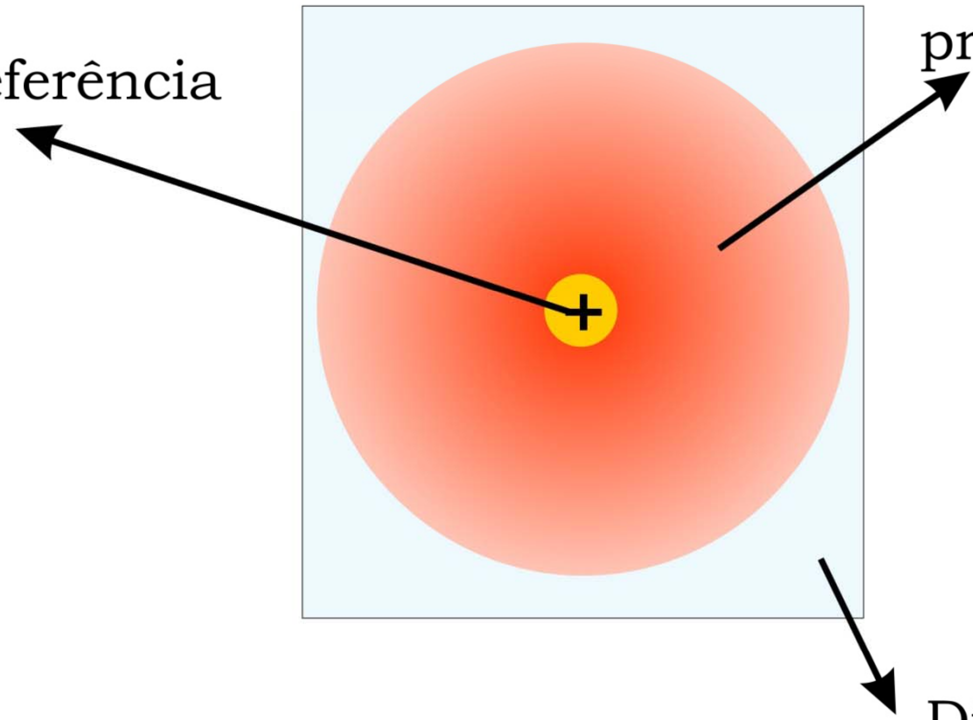
Potencial eletrostático na superfície do íon (Ψ)

$$\Delta\mu_{i\text{-}I} = \frac{N_A\, z_i\, e_o}{2}\,\psi$$

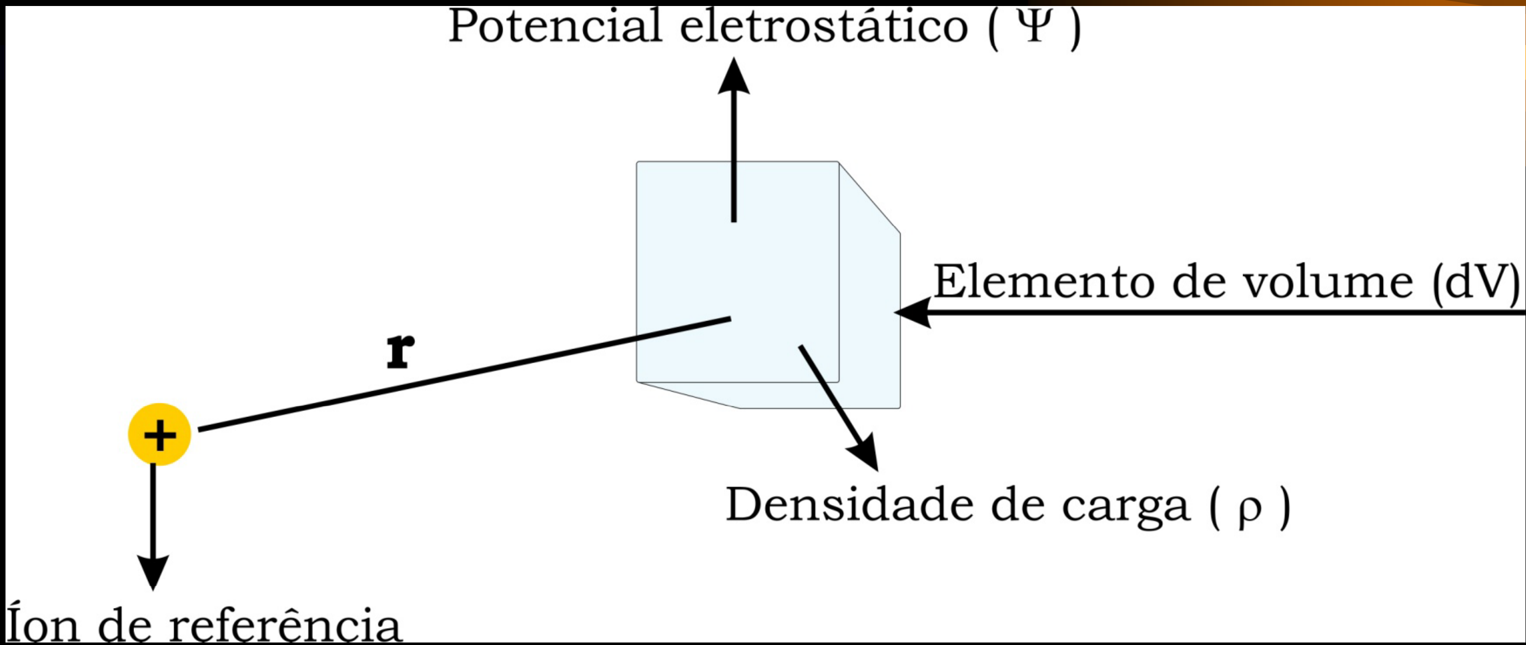
Teoria de Debye – Hückel (1923)
Modelo da nuvem iônica



Teoria de Debye – Hückel (1923)
Modelo da nuvem iônica



Relação entre a densidade de carga e o potencial eletrostático



$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho_r$$

Equação de Poisson

Como determinar a densidade de carga a uma dada distância de um íon central?

$$\rho_r = \sum_i n_i \, z_i \, e_o$$

Como se relaciona n_i com o número total de íons?

$$\frac{n_i}{n_i^o} = e^{-\frac{U}{kT}}$$

Distribuição de Boltzman

$$\rho_r = \sum_i n_i\, z_i\, e_o$$

$$U = z_i\, e_o\, \psi_r$$

$$\frac{n_i}{n_i^o} = e^{-\frac{U}{kT}}$$

$$\rho_r = \sum_i n_i^o\, z_i\, e_o\, e^{-\frac{z_i\, e_o\, \psi_r}{kT}}$$

Linearização da equação de Boltzman

$$\rho_r = \sum_i n_i^o z_i e_o e^{-\frac{z_i e_o \psi_r}{kT}}$$

$$\text{Se } \frac{z_i e_o \psi_r}{kT} << 1$$

$$\rho_r = -\sum_i \frac{n_i^o z_i^2 e_o^2 \psi_r}{kT}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho_r$$

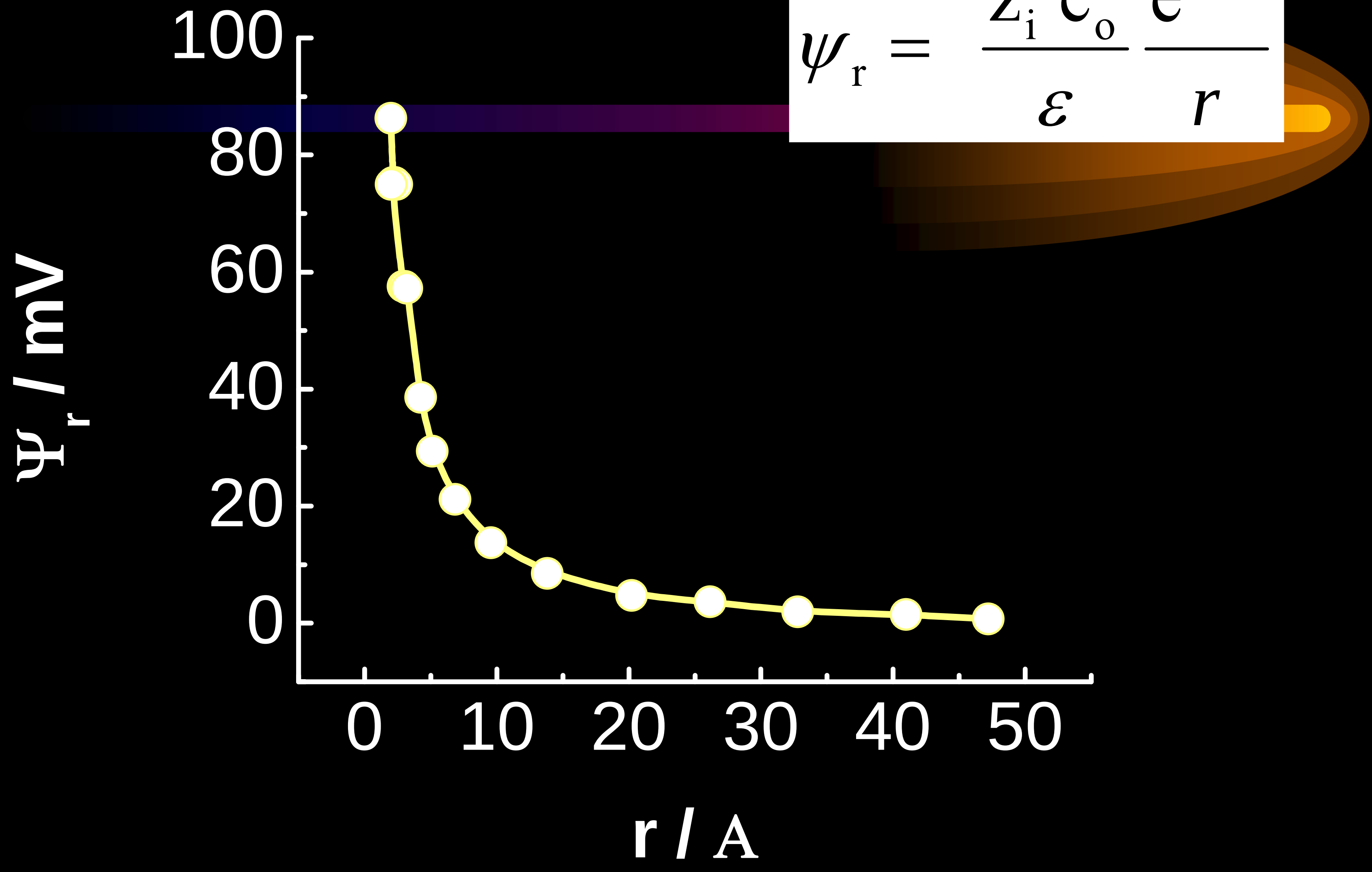
Equação de Poisson

$$\rho_r = -\sum_i \frac{n_i^o z_i^2 e_o^2 \psi_r}{kT}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = \left(\frac{4\pi}{\varepsilon k T}\sum_i n_i^o z_i^2 e_o^2\right)\psi_r$$

χ^2

$$\psi_r = \frac{z_i\, e_o}{\varepsilon} \frac{e^{-\chi r}}{r}$$

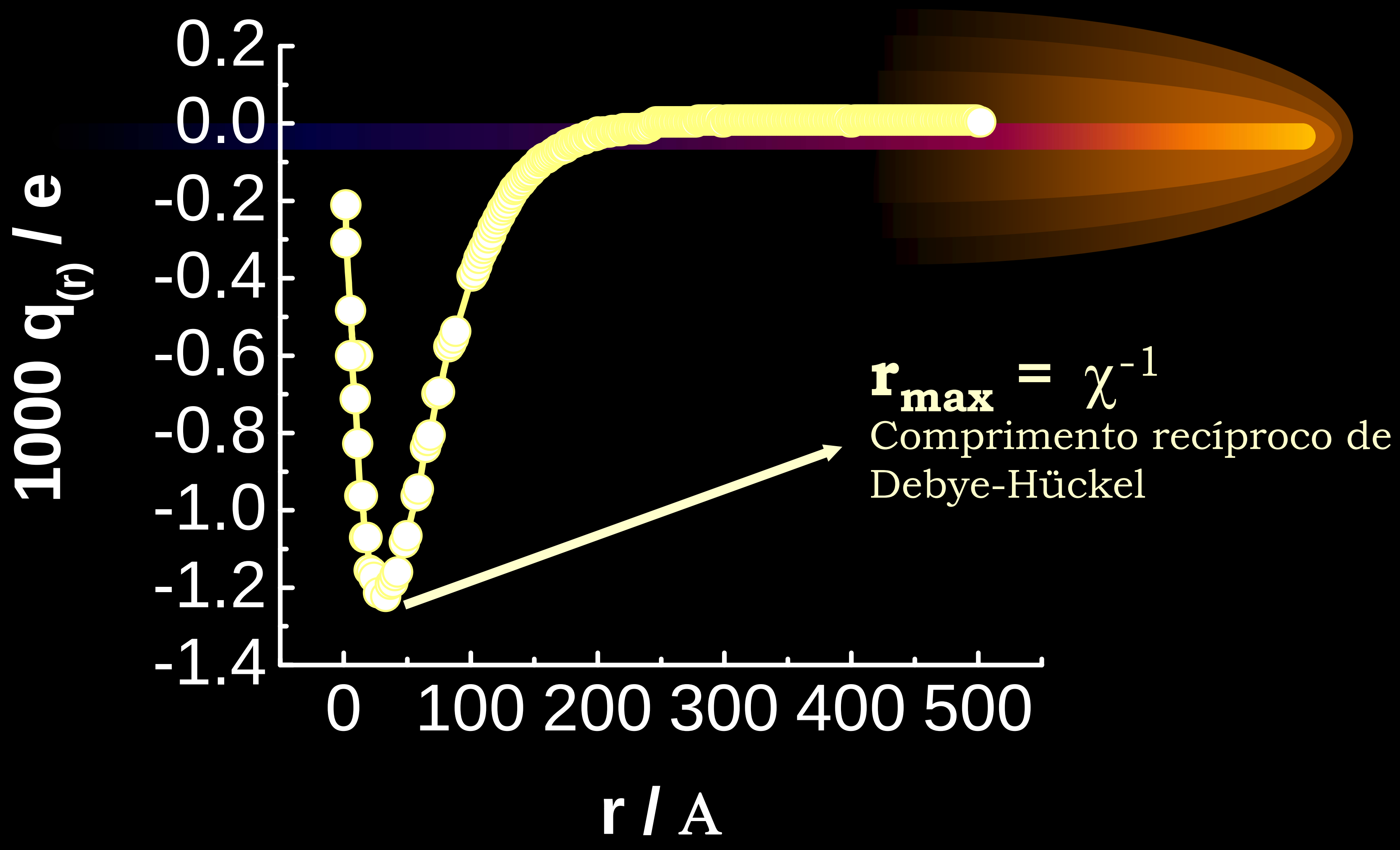


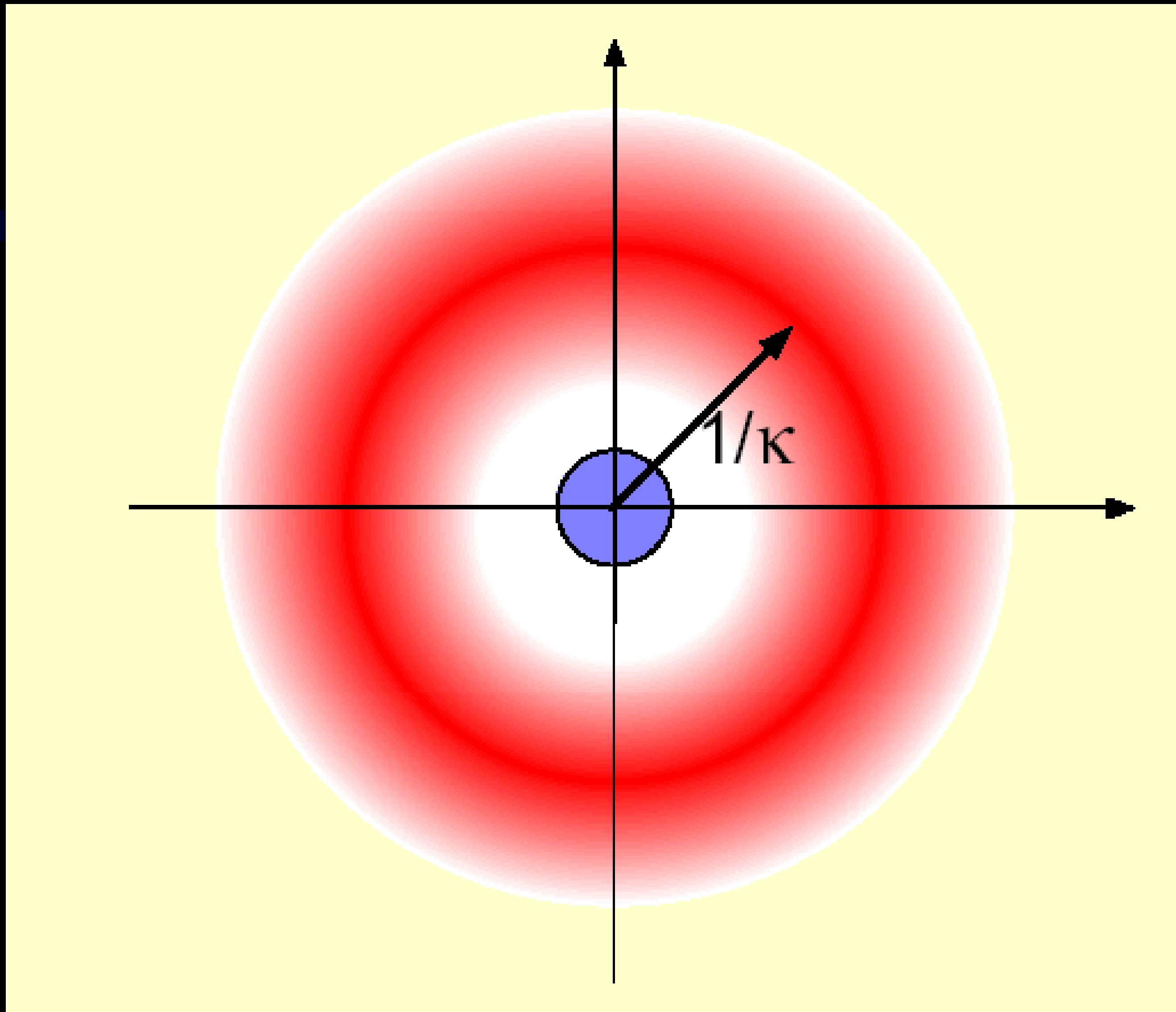
Como a carga na nuvem está distribuída ao redor do íon central?

Considerando uma co-esfera de espessura dr a uma distância r do íon central

$$q_{nuvem} = \int_{nuvem} dq = \int \rho_r \, 4 \pi r^2 \, dr$$

$$q_{nuvem} = \int_{nuvem} dq = -\int z_i \, e_o \, \chi^2 \, r \, e^{-\chi r} dr$$


1000 q(r) / e
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
-1.4
0
100
200
300
400
500
r / A
rmax = χ-1
Comprimento recíproco de
Debye-Hückel


1/κ

Como depende a espessura nuvem iônica com a concentração?

$$c_i = \frac{n_i^o}{N_A\,1000}$$

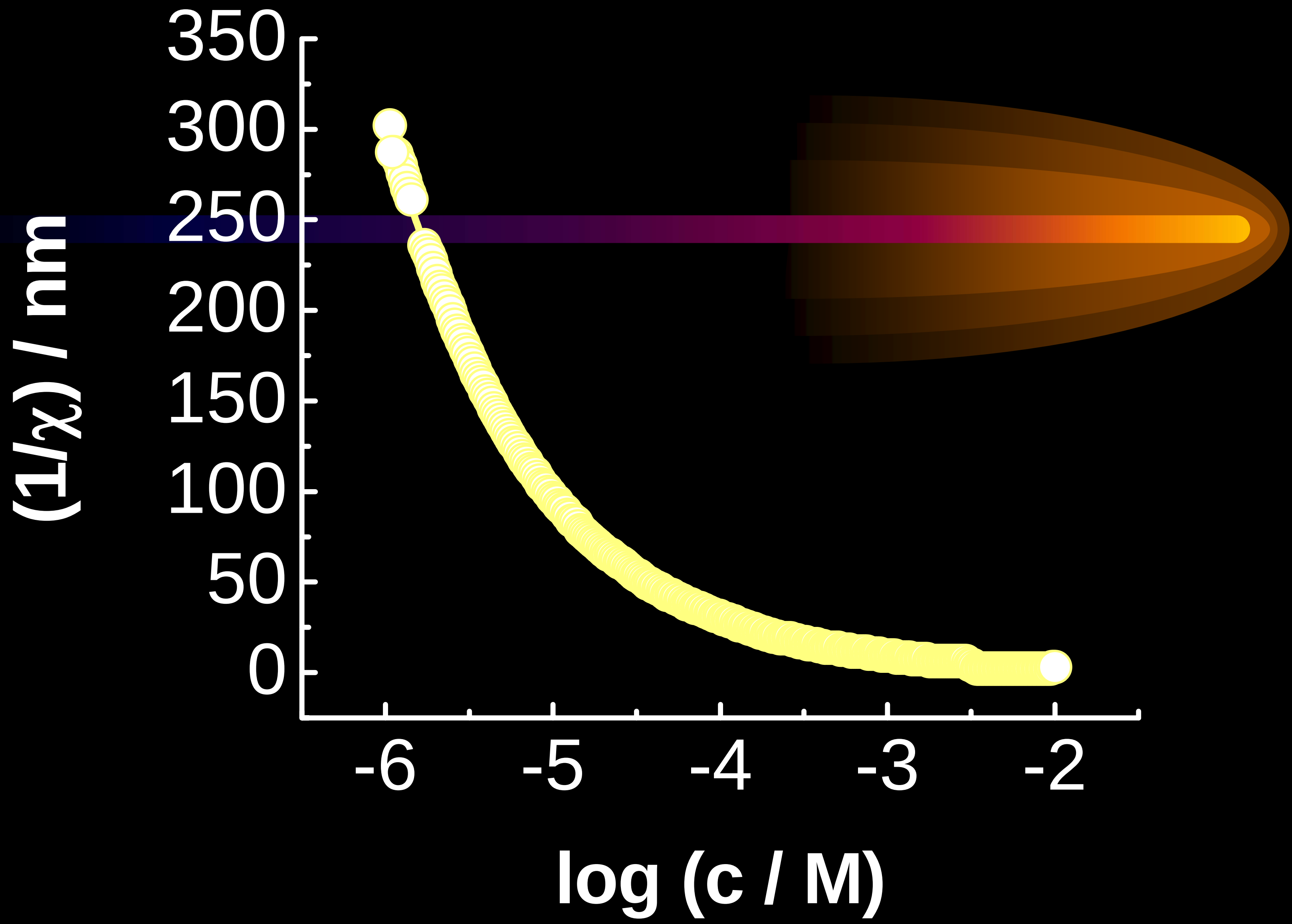
$$\chi^2 = \frac{1000\, e_o^2\, N_A}{\varepsilon\, k\, T} \sum_i c_i\, z_i^2$$

$$\chi^2 = \frac{2000\, F}{\varepsilon\, R\, T} I_c$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i\, z_i^2$$

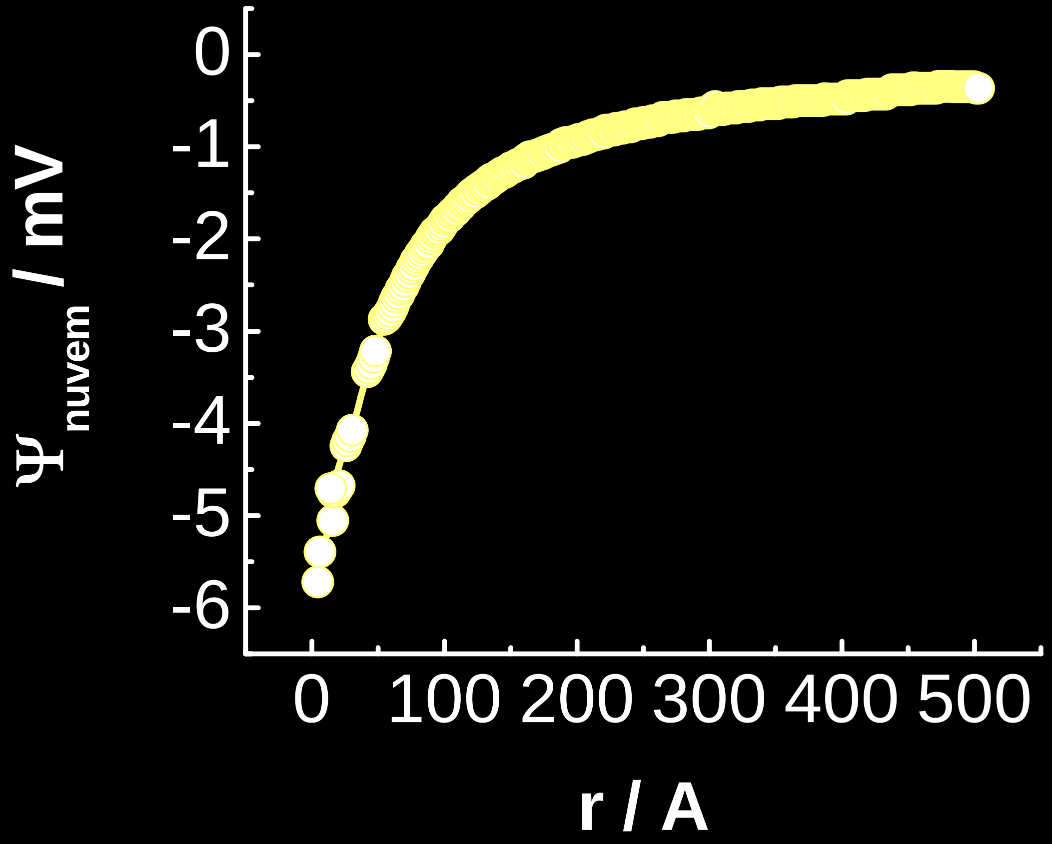
Força Iônica

Sal 1:1 (tipo NaCl)	$I_c = c$
Sal 1:2 (tipo Na_2SO_4)	$I_c = 3c$
Sal 1:3 (tipo Na_3PO_4)	$Ic = 6c$


350
300
250
200
150
100
50
0
(1/χ) / nm
-6
-5
-4
-3
-2
log (c / M)

Qual é o potencial eletrostático da nuvem?

$$\psi_{nuvem} = \psi_r - \psi_i = \frac{z_i\, e_o}{\varepsilon\, r}\left(e^{-\chi r} - 1\right)$$



Como quantificar a interação íon-íon?

$$\text{solução ideal}: \mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i$$

$$\text{solução real}: \mu_i = \mu_i^o + RT \ln\left(x_i\, f_i\right)$$

$$\text{atividade}: a_i = x_i\, f_i$$

$$\mu_{i(real)} - \mu_{i(ideal)} = \cancel{\mu_i^o} + \cancel{RT \ln x_i} + RT \ln f_i - \cancel{\mu_i^o} - \cancel{RT \ln x_i}$$

Como quantificar a interação íon-íon?

$$\Delta\mu_{i-I} = RT \ln f_i = \frac{N_A \left(z_i\, e_o\right)^2}{2\, \varepsilon\, r}\, e^{-\frac{\chi\, r}{k\, T}}$$

$$\Delta\mu_{i-I} = RT \ln f_i = -\frac{N_A \left(z_i\, e_o\right)^2}{2\, RT \varepsilon\, \chi^{-1}}$$

Não se pode medir o coeficiente de atividade de um íon isolado!

Coeficientes de atividade iônica média

$$MA \rightarrow M^{+} + A^{-}$$

$MA \rightarrow M^{+} + A^{-}$

$$\mu_{+} = \mu_{+}^{o} + RT \ln x_{+} + RT \ln f_{+}$$

$$\mu_{-} = \mu_{-}^{o} + RT \ln x_{-} + RT \ln f_{-}$$

$$(\mu_{+} + \mu_{-}) = (\mu_{+}^{o} + \mu_{-}^{o}) + RT \ln x_{+}x_{-} + RT \ln f_{+}f_{-}$$

$$\frac{(\mu_{+} + \mu_{-})}{2} = \frac{(\mu_{+}^{o} + \mu_{-}^{o})}{2} + RT \ln (x_{+}x_{-})^{1/2} + RT \ln (f_{+}f_{-})^{1/2}$$

$$\boxed{\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{o} + RT \ln x_{\pm} + RT \ln f_{\pm}}$$

$$C_{\gamma_+}A_{\gamma_-} \rightarrow \gamma_+C^+ + \gamma_-A^-$$

$$a = a_+^{\gamma^+}\ a_-^{\gamma^-} = a_\pm^{\gamma} \qquad f_+^{\gamma^+}\ f_-^{\gamma^-} = f_\pm^{\gamma} \qquad \gamma = \gamma^+ + \gamma^-$$

$$a_\pm = a^{1/\gamma} = \left(x_+^{\gamma^+}\ x_-^{\gamma^-}\ f_+^{\gamma^+}\ f_-^{\gamma^-} \right)^{1/\gamma}$$

$$\chi^2 = \frac{2000\,F}{\varepsilon\,R\,T}\,I_c$$

$$I_c = \frac{1}{2}\sum_i c_i\,z_i^2$$

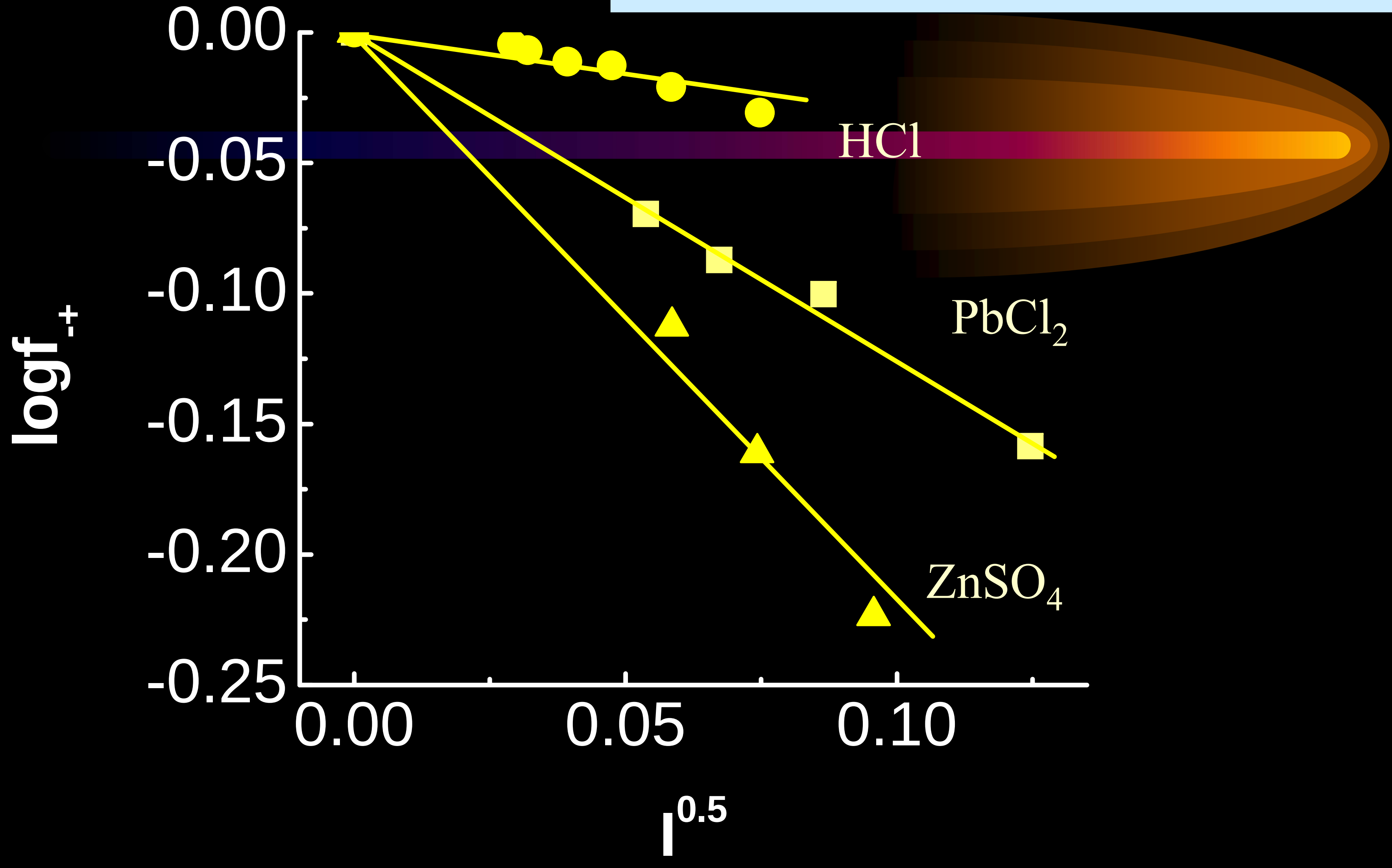
$$\Delta\mu_{i-I} = RT\ln f_i = -\,\frac{N_A\,(z_i\,e_o)^2}{2\,RT\varepsilon\,\chi^{-1}}$$

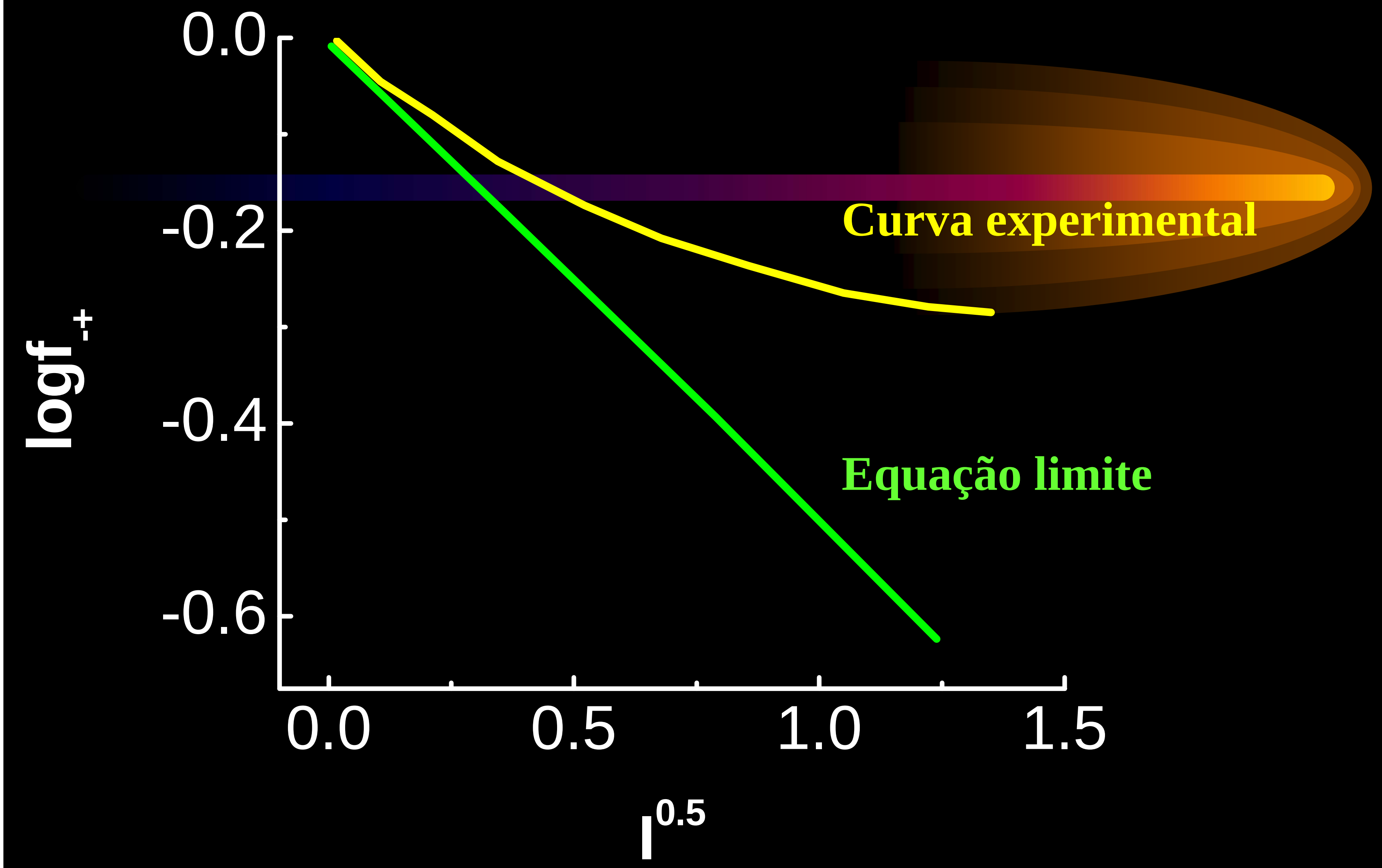
$$\log f_{\pm} = -\,A\,(z_+\,z_-)\,I^{1/2}$$

$$A = \frac{1}{2,303}\,\frac{N_A\,e_o^2}{2\,\varepsilon\,R\,T}\left(\frac{8\,\pi\,N_A\,e_o^2}{1000\,\varepsilon\,k\,T}\right)$$

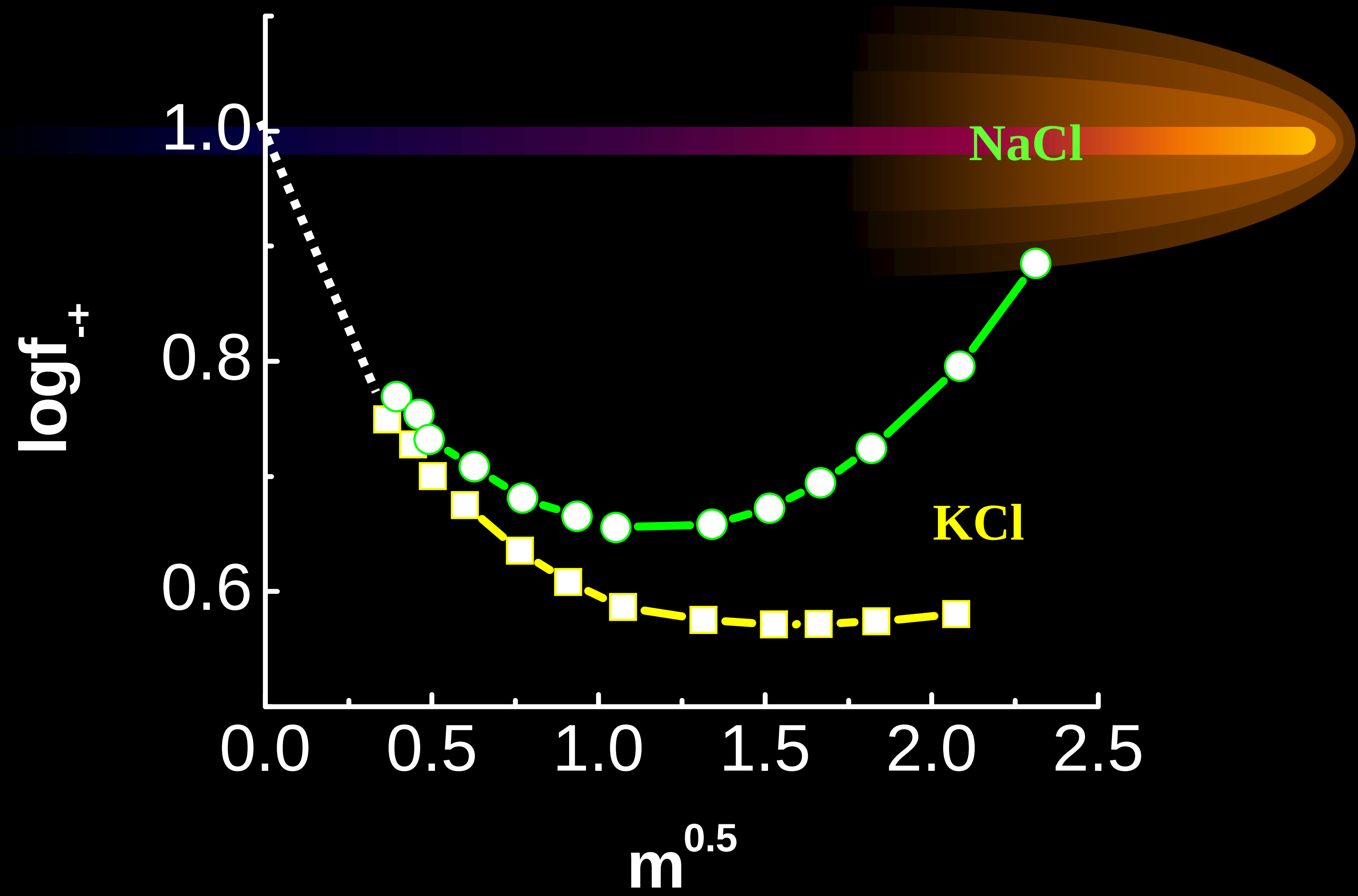
Temperatura / ºC	**Valores da constante, A**
0	0,4918
10	0,4989
20	0,5070
30	0,5161
40	0,5262
50	0,5373
60	0,5494
80	0,5767
100	0,6086

$$\log f_{\pm} = -A\left(z_{+}\, z_{-}\right) I^{1/2}$$




0.0
-0.2
-0.4
-0.6
logf-+
0.0
0.5
1.0
1.5
I0.5
Curva experimental
Equação limite

A equação de Debye-Huckel é uma lei limite!!!!



Os íons tem um tamanho finito, não são cargas pontuais

$$\log f_{\pm} = - \frac{A\left(z_{+}\, z_{-}\right) I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}}$$

Equação extendida de Debye-Huckel