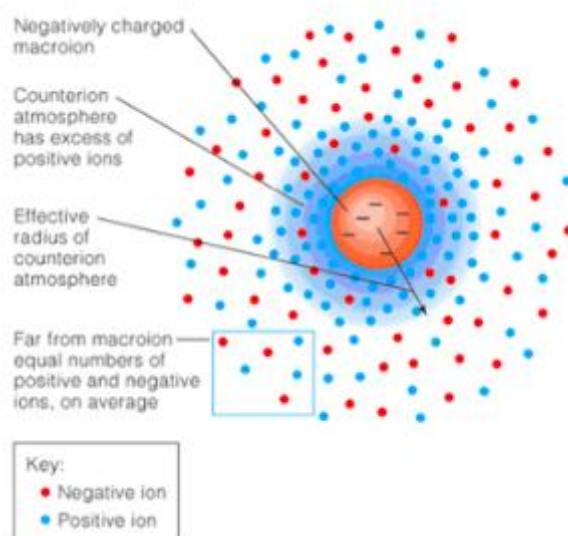


Macroión em solução - distribuição de carga e potencial elétrico

A maioria dos sistemas físico-químicos ou bio-físicos (químicos) consiste de moléculas ou agregados moleculares que dissociam em solução aquosa: proteínas hidrossolúveis, agregados micelares (detergentes) ou vesiculares (membrana lipídica). Muitas vezes, a solução é uma solução salina.

O tratamento estatístico de sistemas-modelo para estes casos evoluiu muito mais lentamente do que o de tratamento de sistemas não coulombianos, devido ao longo alcance da energia potencial elétrica.

Um modelo básico nesta área consiste em imaginar esferas de superfície carregada, imersas em um fluido de esferas menores, carregadas, que representam os contraíons e os íons do sal. Haverá uma concentração maior de cargas de sinal oposto ao do macroión, nas proximidades de sua superfície, e mais distante do mesmo, os íons devem se distribuir uniformemente.



Esse modelo foi desenvolvido matematicamente por diversos autores.

No texto que segue, apresentamos duas abordagens diferentes que levam à descrição da distribuição de cargas no espaço e ao desenvolvimento de uma energia potencial de interação entre os íons, para o caso de baixas densidades:

- (i) A abordagem conhecida como Poisson-Boltzmann, que, como o nome indica, envolve um tratamento da 1ª equação de Maxwell, bem como uma distribuição de Boltzmann para a densidade de íons.
- (ii) Um tratamento do potencial Coulombiano no contexto das teorias integrais, com base na equação de Ornstein-Zernike, na aproximação de baixas densidades para as duas séries de densidade, $S(r)$ e $C(r)$.

I. A equação de Poisson-Boltzmann para solução iônica

a. Distribuição de Boltzmann e o gás ideal de partículas

Vamos considerar um macroíon de raio a , e carga Zq (Z inclui o sinal da carga do macroíon) rodeado por íons pequenos, pontuais. O **equilíbrio mecânico** das partículas em um elemento de volume dv , pode ser descrito pela equação

$$[P(\vec{r} + d\vec{r}) - P(\vec{r})]da = \vec{F}_{\text{externa nas partículas do elemento de volume}} \quad (1)$$

No caso de força elétrica,

$$\vec{F}_{\text{elétrica}} = \sum_i q_i [n_i(\vec{r})dv] \vec{E}(\vec{r}). \quad (2)$$

A hipótese adotada é de que as partículas (íons da “atmosfera” do macroíon) não interagem entre si, mas apenas com o campo externo, elétrico, do sistema de cargas. Portanto, comportam-se termicamente como um gás ideal, e sua pressão local, no pequeno volume dv em torno de $\vec{r}$, será dada por

$$P_i(\vec{r}) = n_i(\vec{r})k_B T, \quad (3)$$

em que $n_i(\vec{r}) \equiv \frac{dN(\vec{r})}{dv}$ é a densidade local. Esta equação é a equação empírica para o gás ideal, $PV = NkT$. Esta equação empírica é reproduzida por um modelo de partículas não interagentes.

Na ausência de interações, a pressão local será igual à soma das pressões das diferentes partículas, portanto, podemos reescrever a equação para o equilíbrio mecânico na forma

$$[P_i(\vec{r} + d\vec{r}) - P_i(\vec{r})]da = \vec{F}_{\text{externa nas partículas } i}. \quad (4)$$

Nesta aproximação de gás ideal, temos, reunindo as Eq. (1) a (4),

$$k_B T dn_i(\vec{r}) = q_i n_i(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

que, integrada, fica

$$n_i(|\vec{r}| \geq a) = n_i(\vec{r}_0) \exp \left\{ -\frac{q_i [\varphi(\vec{r}) - \varphi(\vec{r}_0)]}{k_B T} \right\} \quad (5)$$

porque $\int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} \vec{E}(\vec{r}) d\vec{r} = -\varphi(\vec{r}) + \varphi(\vec{r}_0)$.

A escolha do ponto $\vec{r}_0$, no qual a densidade de partículas é $n_i(\vec{r}_0)$ e o potencial é $\varphi(\vec{r}_0)$ é **arbitrária**. Deve ser escolhida por conveniência matemática.

Questão importante na definição do referencial

Pode-se adotar o referencial mais comum, $\vec{r}_0 = \infty$, e, $\varphi(\vec{r}_0 \rightarrow \infty) = 0$, desde que $n_i(\vec{r}_0 = \infty) \neq 0$ (veja a Eq. 5). No caso de soluções iônicas, há duas situações:

- (i) A solução de macroíons contém apenas contraíons. Nesse caso, os contraíons se concentram nas proximidades da superfície do macroíon, de forma que para $\vec{r}_0 \rightarrow \infty$, a densidade de íons é nula. Neste caso, não é possível tomar o referencial para

o potencial a uma distância infinita do centro do macroión. Este caso necessita de um tratamento especial.

- (ii) A solução de macroíons contém contraíons e também íons de sal. Nesse caso, os íons de mesmo sinal de contraíons se concentram próximo ao macroión, mas a densidade de íons é sempre a densidade do sal. Nesse caso, podemos adotar $\vec{r}_0 = \infty$, e , e $\varphi(\vec{r}_0 \rightarrow \infty) = 0$, e a equação para a densidade de íons torna-se mais simples:

$$n_i(\vec{r}) = n_i(\infty) \exp \left\{ -\frac{q_i \varphi(\vec{r})}{k_B T} \right\} \quad (6)$$

Devido ao fator exponencial, $e^{-\frac{q_i \varphi(\vec{r})}{k_B T}}$, conhecido como fator de Boltzmann, pois tem como expoente a razão entre uma energia e a temperatura, esta distribuição da densidade no espaço é conhecida como distribuição de Boltzmann.

Este é o caso que iremos desenvolver a seguir, isto é, o caso de uma solução de macroíons e seus contraíons, na presença de sal. Temos, na Eq. (6), uma relação entre a função densidade de carga, $qn_i(\vec{r})$, e a função potencial elétrico, $\varphi(\vec{r})$. Para encontrar uma solução para estas funções, precisamos de uma segunda relação entre as mesmas. Esta relação nos é oferecida pela equação de Poisson:

$$\nabla \cdot \vec{E} = -\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = \frac{qn(\vec{r})}{\epsilon}. \quad (7)$$

b. Potencial elétrico e distribuição de carga em uma solução iônica

Vamos estudar o caso de uma solução iônica, em que os íons do sal e também os contraíons possuem valência 1. Nesse caso, $q_i = \pm q$, $n_+(sal) = n_-(sal) = n_{sal}$, em que n_{sal} é a densidade numérica de sal adicionado à solução. Além disso, $n_+(\infty) = n_-(\infty) = n_{sal}$.

Reunindo as equações (6) e (7), sob as condições acima, obtemos a equação

$$-\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = \frac{q}{\epsilon} \left\{ n_+(\infty) \exp \left[-\frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T} \right] - n_-(\infty) \exp \left[\frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T} \right] \right\}. \quad (8)$$

Devido à sua origem, essa equação é denominada de equação de Poisson-Boltzmann.

Ela tem solução em alguns casos especiais. Vamos explorar o caso em que $\frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T} \ll 1$, isto é, para casos em que a energia potencial elétrica é muito menor do que a energia cinética média dos íons. Esta é a aproximação proposta por Debye e Huckel:

$$-\nabla^2 \varphi(\vec{r}) \approx -\frac{2qn_{sal}}{\epsilon} \frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T} \quad (9)$$

que reescrevemos

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) \approx \frac{2q^2 n_{sal}}{\epsilon k_B T} \varphi(\vec{r}) = K^2 \varphi(\vec{r}), \quad (9)$$

em que $K^2 \equiv \frac{2q^2 n_{sal}}{\epsilon k_B T}$ é conhecida como constante de Debye.

c. Solução da equação de Poisson-Boltzmann na aproximação de Debye-Huckel ($\frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T} \ll 1$)

(a solução abaixo segue o texto de VO, cap 2, parágrafo 4; McQ, ; Hill, cap)

A solução para $\varphi(\vec{r})$, em coordenadas esféricas, centradas no macroíon positivo, escreve-se

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial r} \right) = K^2 \varphi(\vec{r})$$

Essa equação tem solução

$$\varphi(\vec{r}) = A \frac{e^{-Kr}}{r}, \quad (10)$$

com $\varphi(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$ e $-\vec{E}(\vec{r} \rightarrow \infty) = \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial r} \Big|_{\vec{r} \rightarrow \infty} = \left\{ A e^{-Kr} \left[-\frac{1}{r^2} - \frac{K}{r} \right] \right\}_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rightarrow 0$.

Podemos verificar essa solução:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} [-A e^{-Kr} (1 + Kr)] = -A e^{-Kr} [K - K(1 + Kr)] = A K^2 r e^{-Kr},$$

e

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial r} \right) = K^2 A \frac{e^{-Kr}}{r}.$$

Falta determinar A a partir das condições de contorno.

O campo do macroíon é

$$\vec{E}(|\vec{r}| \geq a) = \frac{Zq}{4\pi\epsilon r^2},$$

portanto

$$\vec{E}(|\vec{r}| = a) = -\left\{Ae^{-Kr}\left[-\frac{1}{r^2} - \frac{K}{r}\right]\right\}_{r=a} = Ae^{-Ka}\left[\frac{1}{a^2} + \frac{K}{a}\right] = \frac{Zq}{4\pi\epsilon a^2},$$

$$A = \frac{Zq}{4\pi\epsilon} \frac{1}{1+Ka} e^{Ka}. \quad (11)$$

Finalmente,

o potencial elétrico de uma esfera de carga Zq , de raio a , rodeada por contraíons e sal monovalente, com potencial e campo nulos a uma distância “grande” do macroíon, é dado por

$$\varphi(r) = \frac{Zq}{4\pi\epsilon r} \frac{e^{-K(r-a)}}{(1+Ka)}, \quad \text{com} \quad K^2 \equiv \frac{2q^2 n_{sal}}{\epsilon k_B T}. \quad (12)$$

$\varphi(r)$ é um potencial coulombiano “blindado”.

d. Solução salina

Um caso particular desta solução aplica-se à solução de sal puro, de íons monovalentes. Podemos tomar, para os íons de sal, $a \rightarrow 0$, então

$$\varphi_{\pm}(r) = \pm \frac{qe^{-Kr}}{4\pi\epsilon r}. \quad (13)$$

A densidade de íons negativos em torno de um íon positivo será dada por

$$n_{-}(r) = n_{sal} \exp\left[\frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T}\right] \approx n_{sal} \left[1 + \frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T}\right].$$

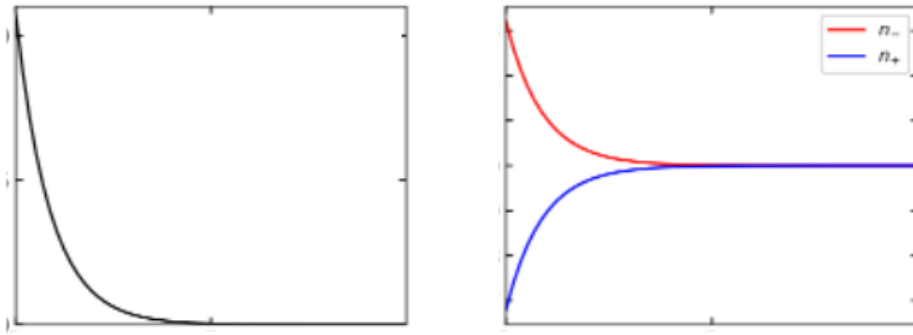
A densidade de íons positivos em torno deste mesmo íon positivo será dada por

$$n_{+}(r) = n_{sal} \exp\left[-\frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T}\right] \approx n_{sal} \left[1 - \frac{q\varphi(\vec{r})}{k_B T}\right].$$

Então

$$n_{\pm \text{ em torno de íon positivo}}(r) = n_{sal} \left\{1 \mp \frac{q^2 e^{-Kr}}{4\pi\epsilon r k_B T}\right\} = n_{sal} \mp \frac{K^2 e^{-Kr}}{8\pi r},$$

já que $K^2 \equiv \frac{2q^2 n_{sal}}{\epsilon k_B T}$.

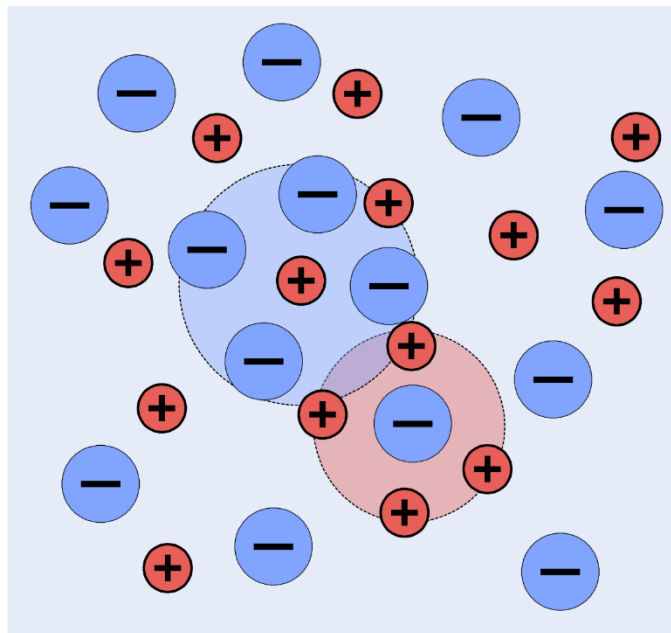


Um íon positivo terá em torno de si uma “atmosfera” de íons negativos, na casca esférica em r , composta de $N_-(r)$ íons, com

$$N_-(r) = 4\pi r^2 n_-(r) = 4\pi r^2 n_{sal} + \frac{K^2}{2} r e^{-Kr}.$$

A distribuição $N_-(r)$ **possui um máximo em $Kr = 1$** . Assim, os íons negativos se concentram em uma “atmosfera” em torno do íon positivo, como na figura abaixo:

A distribuição $N_+(r)$ **possui um mínimo em $Kr = 1$** . Há uma diminuição da densidade de íons positivos em torno do íon positivo, igual, em módulo, ao aumento da densidade de íons negativos.



e. Energia dos íons na solução de sal

Para dois íons do sal em solução, considerados partículas pontuais, a uma distância R entre si, a energia de interação será dada por

$$u_{i,j}(R) = q_i \int_{\text{volume}} n_i(\rho) \varphi_j(\rho) d^3\rho, \quad \text{sendo } n_i(\rho) = \delta(\rho - R), \text{ para cargas pontuais.}$$

Utilizando esta expressão, obtemos

$$u_{++}(r) = u_{--}(r) = \frac{q^2 e^{-Kr}}{4\pi\epsilon r}$$

e

$$u_{-+}(r) = -\frac{q^2 e^{-Kr}}{4\pi\epsilon r}$$