



qfl2427 - Físico - Química XVIII - 2024

Roberto M. Torresi

Depto. Química Fundamental, Instituto de Química,
Universidade de São Paulo,
São Paulo, Brazil

e-mail: rtorresi@iq.usp.br ou rtorresi@usp.br

Interações íon-solvente

Eletrodo: condutor eletrônico ou condutor misto

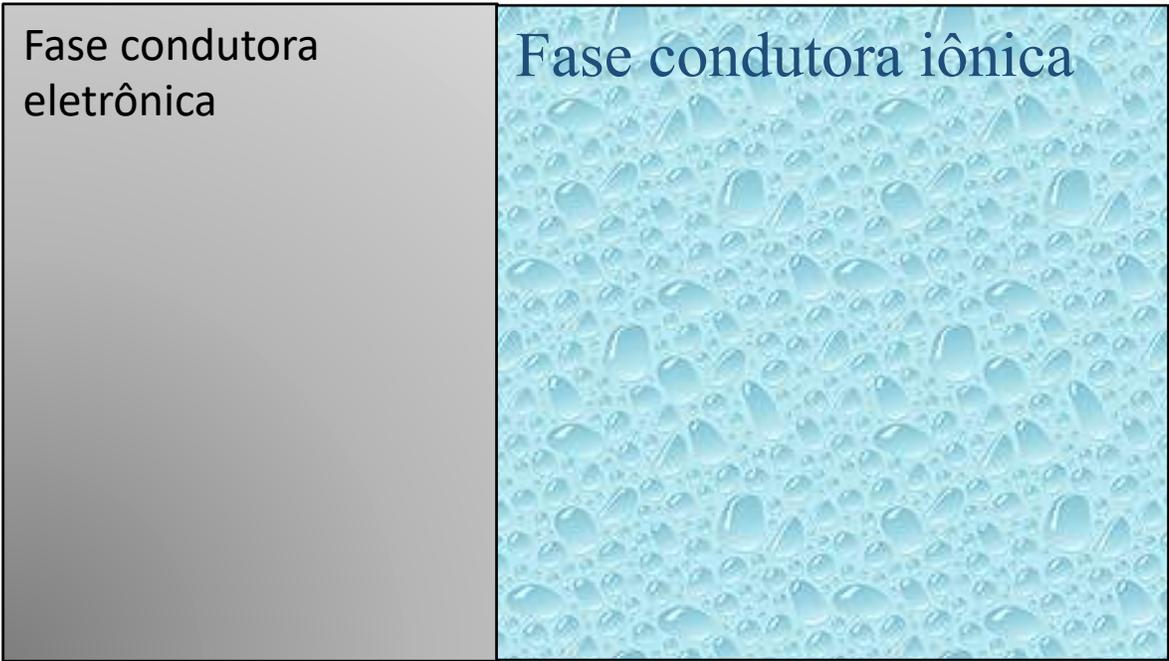
Interface: condutor eletrônico – condutor eletrônico

Condutor eletrônico ou misto/condutor iônico

Interface

Fase condutora
eletrônica

Fase condutora iônica



Interface

Bloqueadora: íons ou elétrons

Permeável: íons ou elétrons

Eletrólito

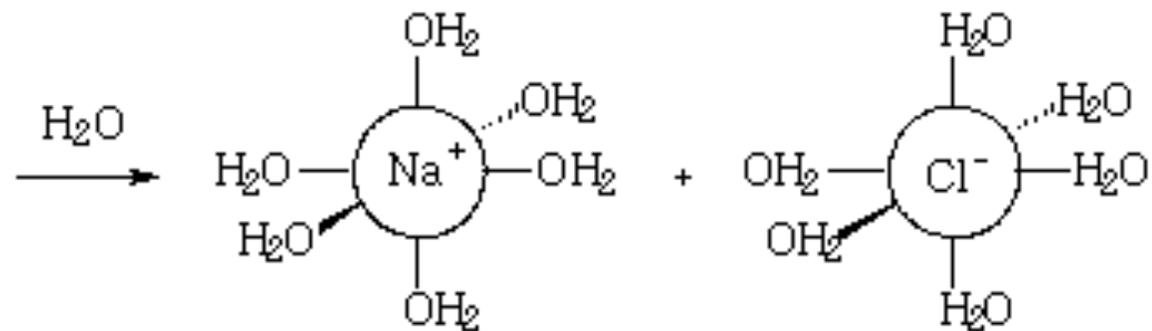
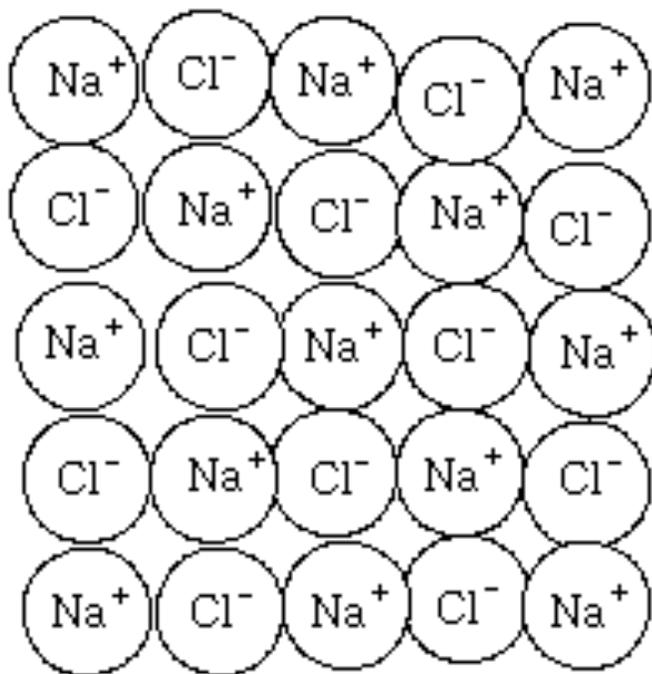
Soluto + solvente

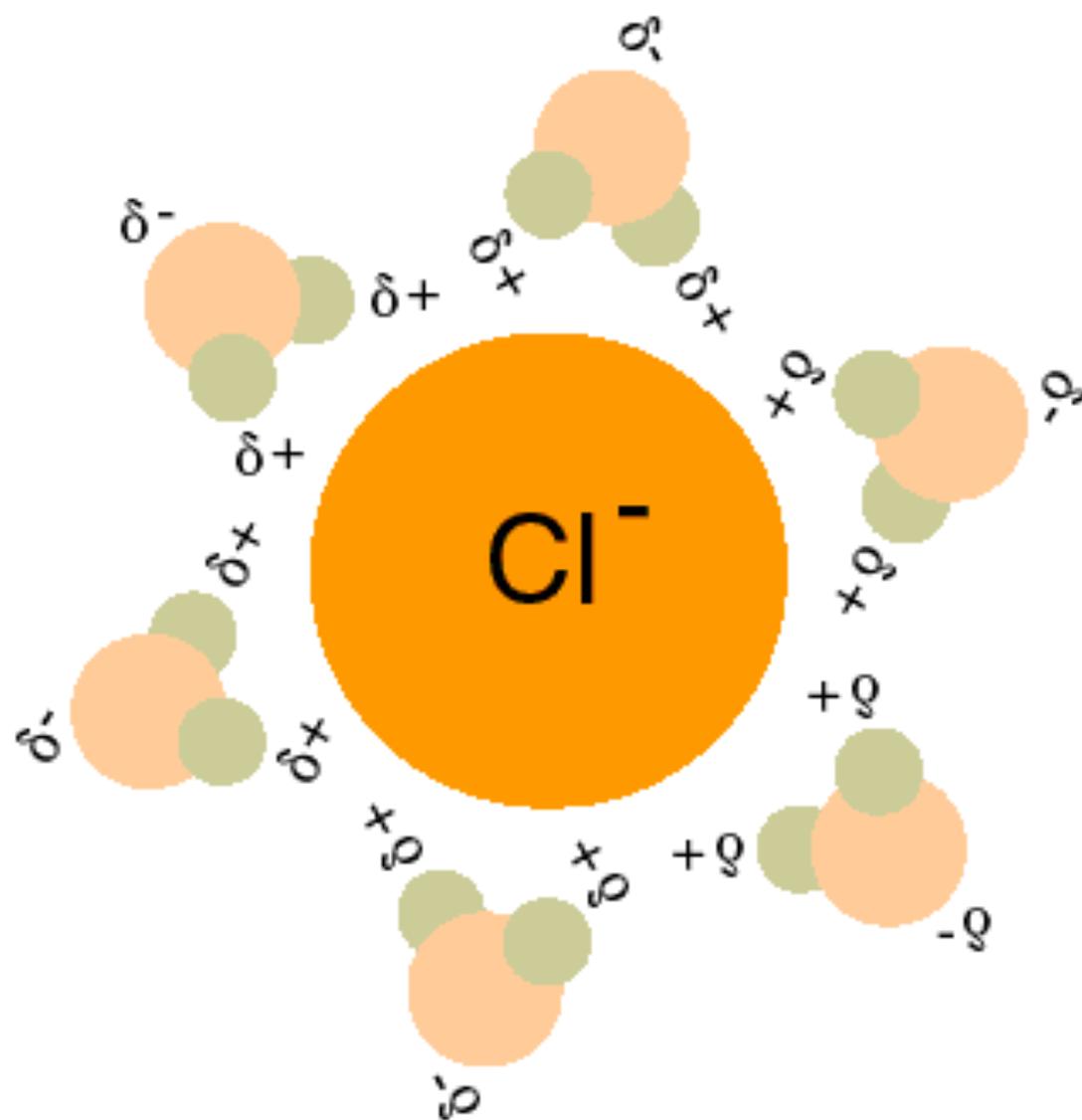


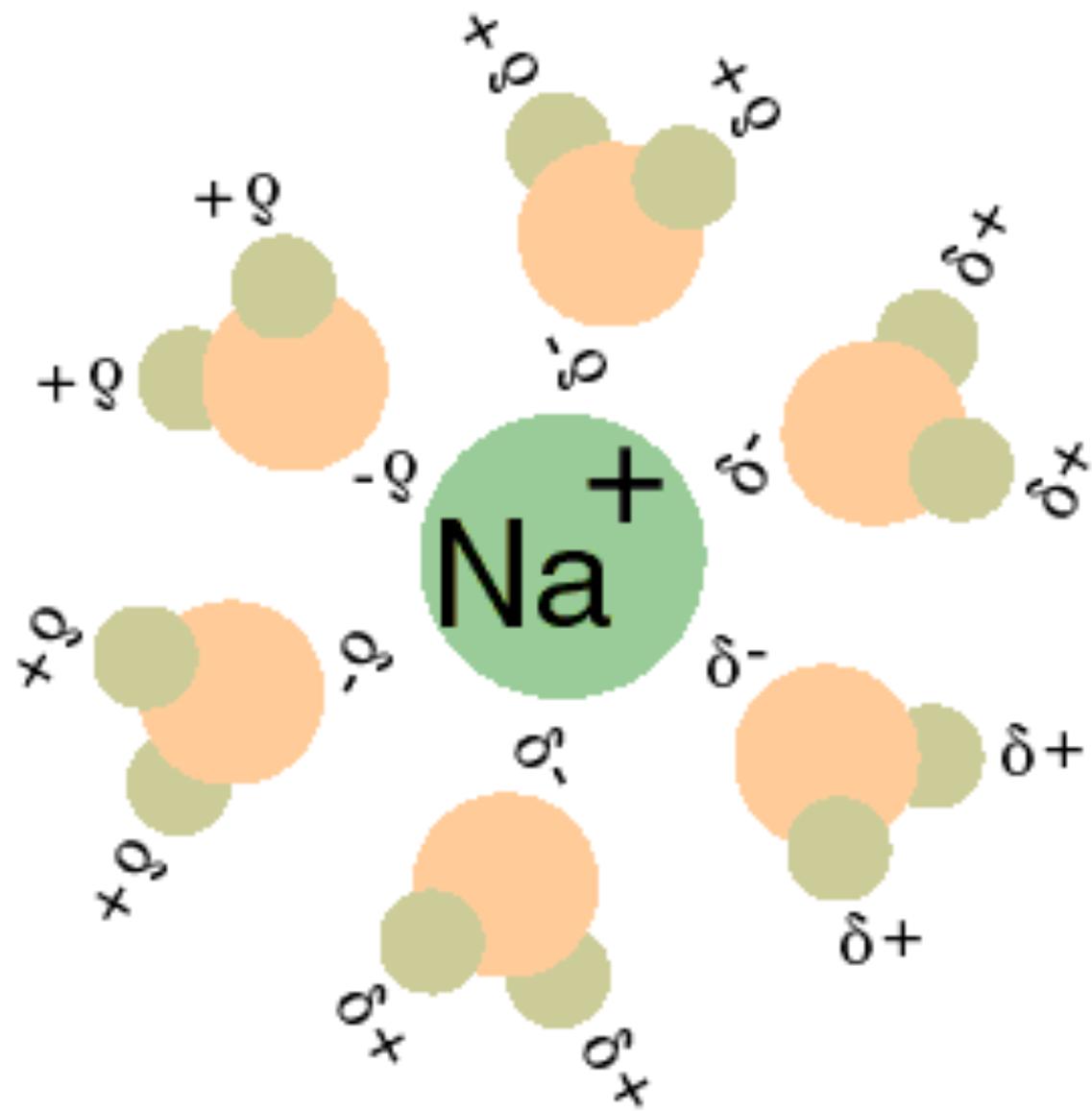
Interações íons – solvente

Interações íons - íons

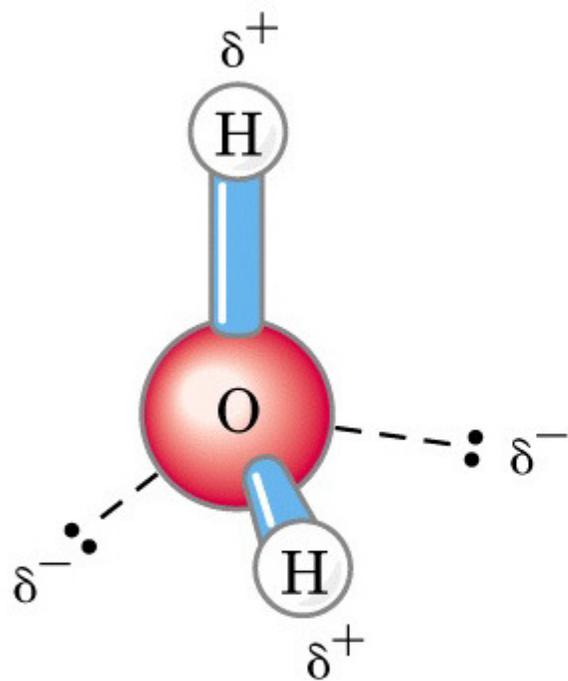
De que maneira pode-se obter um meio de íons móveis?



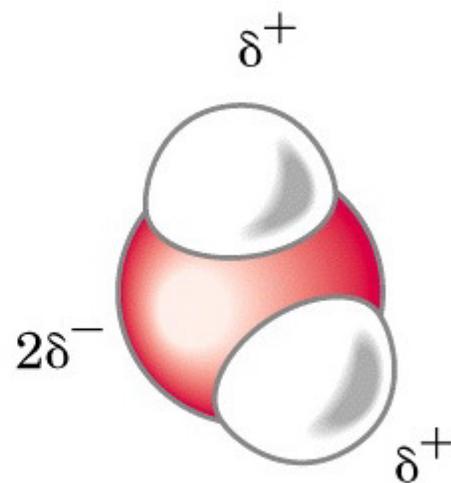




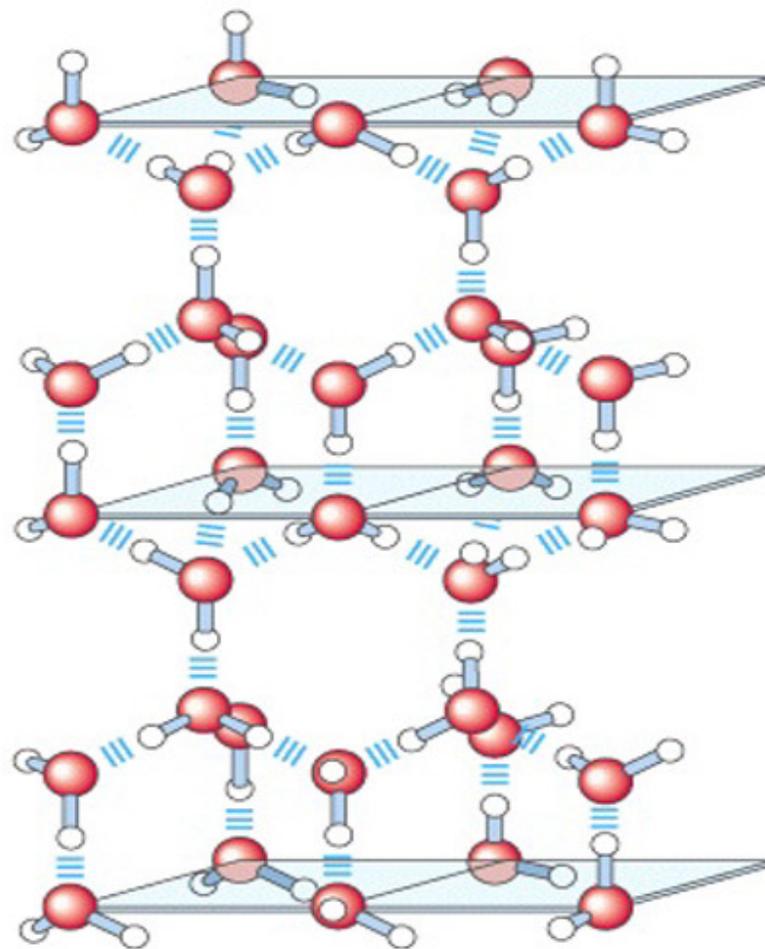
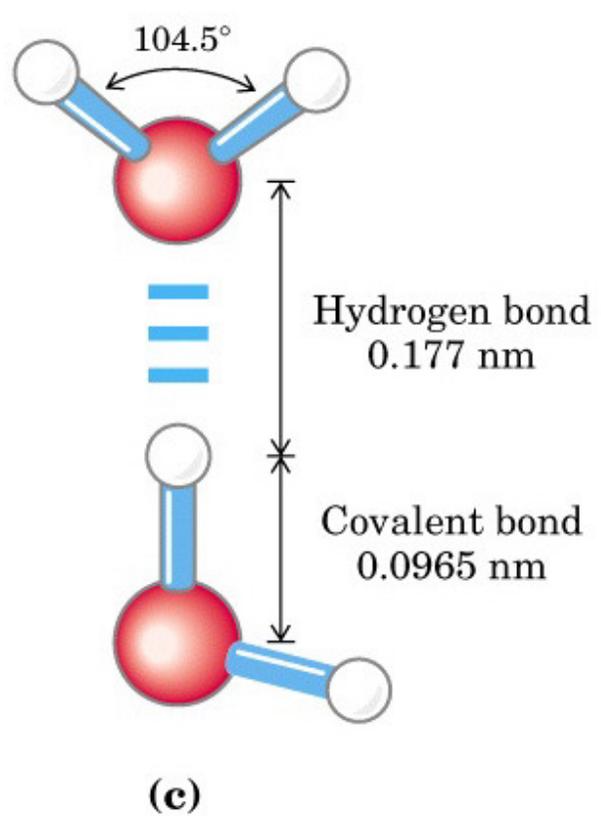
Water Structure



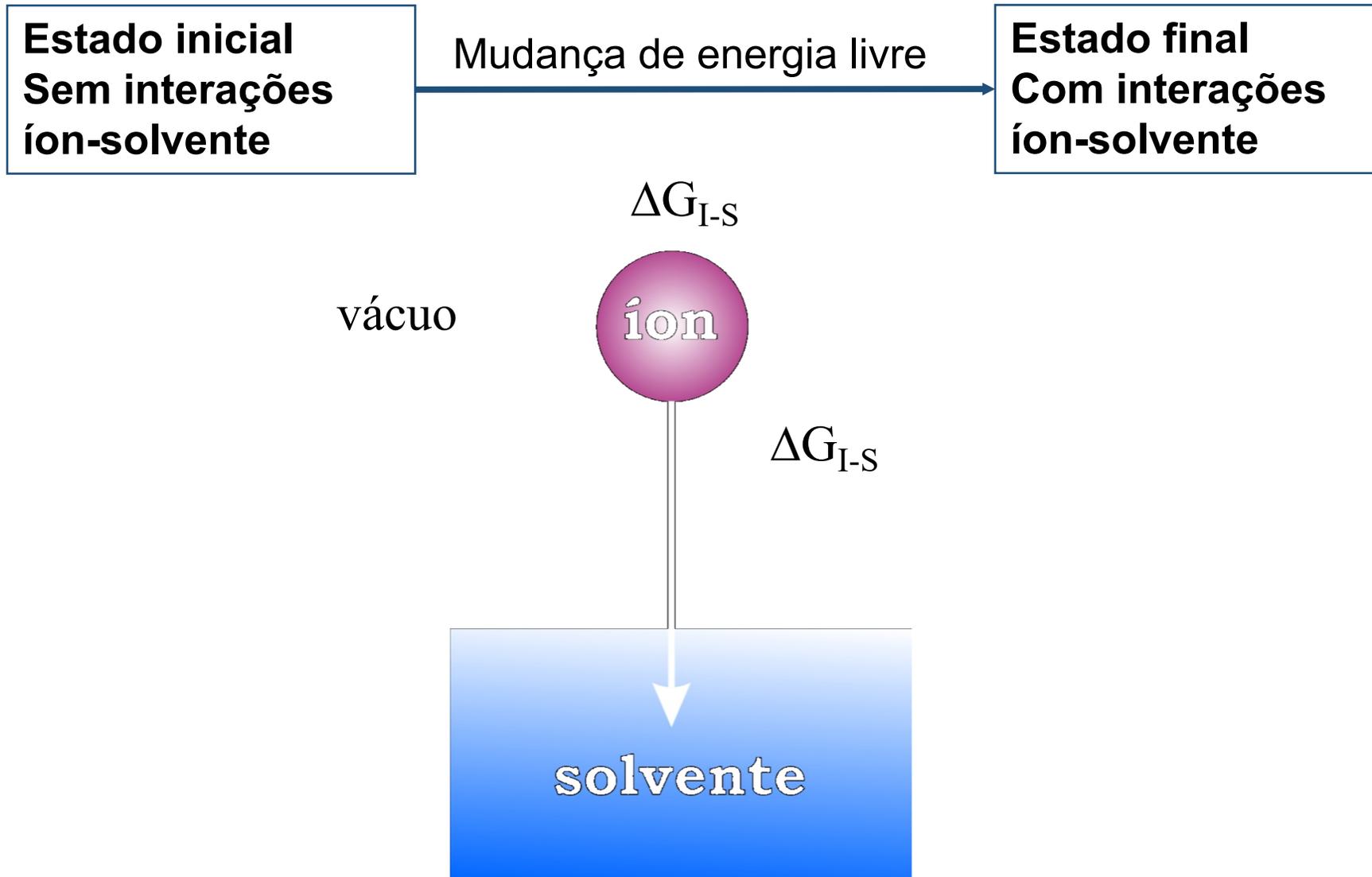
(a)

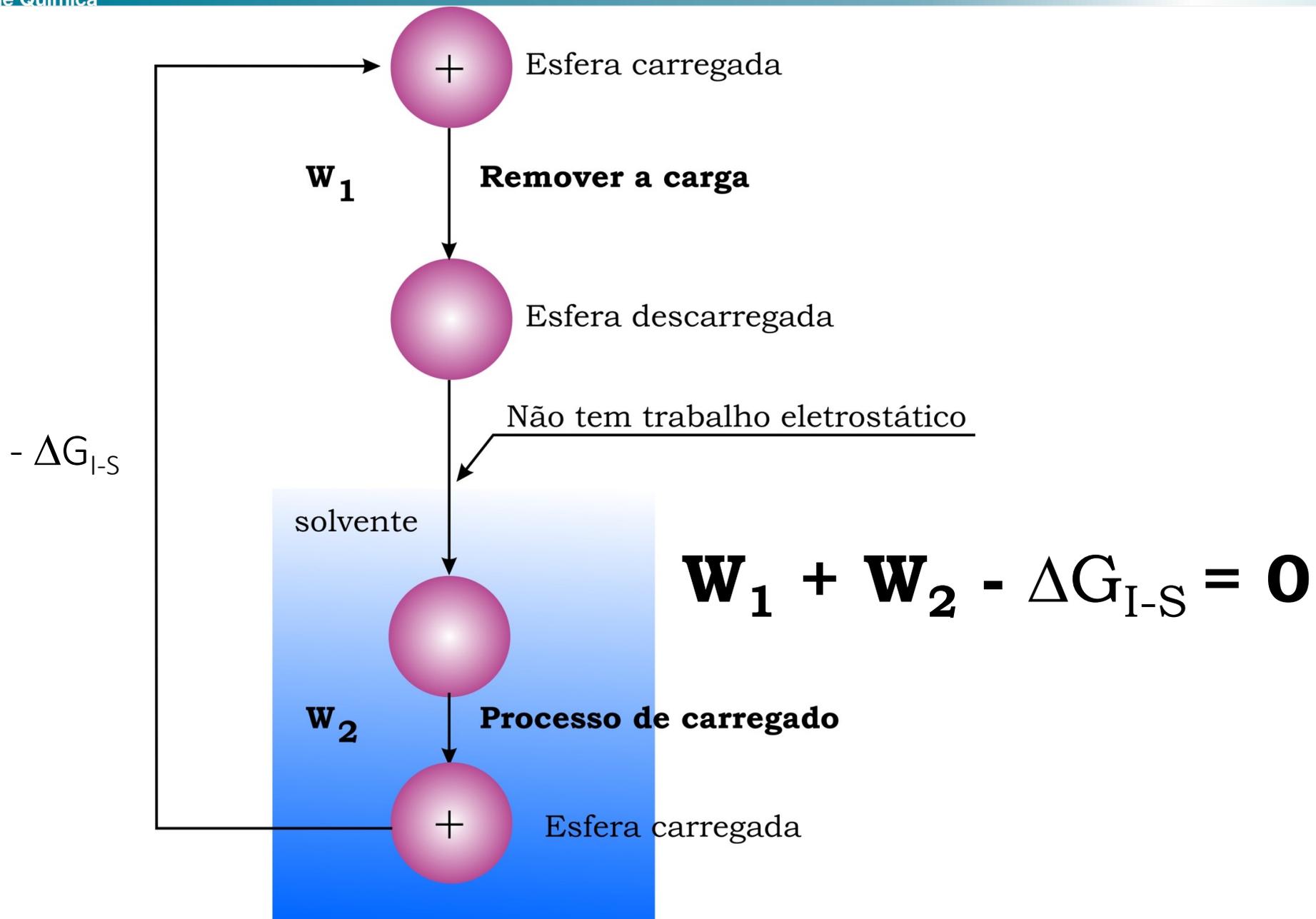


(b)

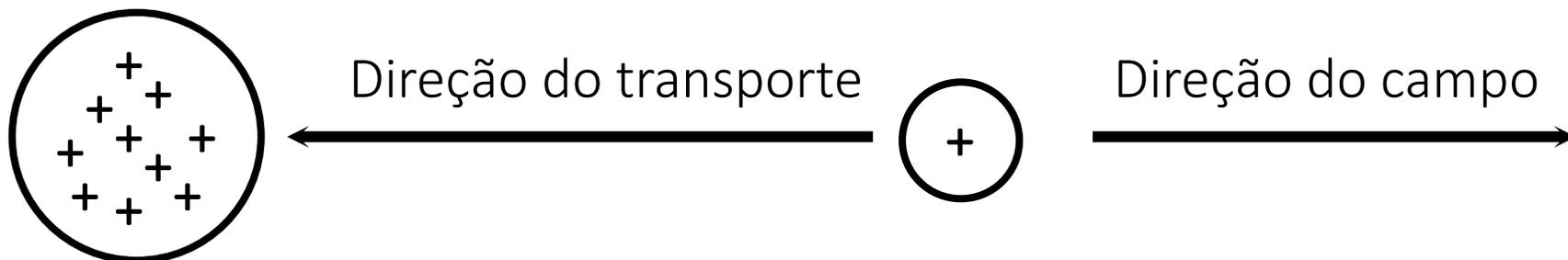


Tratamento para as interações íon-solvente





Campo elétrico



$$\psi_r = - \int_{\infty}^r X_r \, dr$$

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad X_r = \frac{q}{r^2} \quad \searrow$$
$$\psi_r = + \frac{q}{r} \quad \longleftarrow \quad \psi_r = - \int_{\infty}^r X_r \, dr$$

Qual é o trabalho para carregar uma esfera de raio r com carga $q = z_i e_0$

$$W = \int dW = \int_0^{z_i e_0} \psi_{r_i} \, dq$$

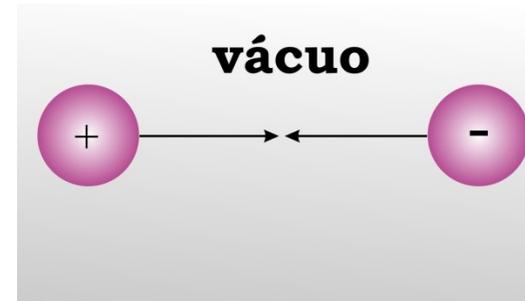
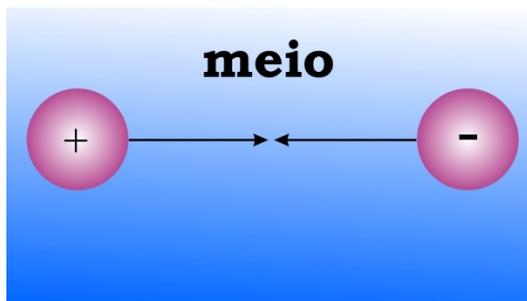
$$W_{\text{descarga}} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2 r_i \epsilon_0} \quad \text{No vácuo}$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$W_{\text{carga}} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2 \epsilon r_i \epsilon_0} \quad \text{Num meio qualquer}$$

Constante dielétrica

$$\epsilon = \frac{\text{força elétrica no vácuo}}{\text{força elétrica no meio}} = \text{constante dielétrica}$$



$$F_m = \frac{q_+ q_-}{\epsilon_0 \epsilon r^2} \implies \mathbf{\hat{E}} \text{ } \epsilon \text{ vezes menor que} \implies F_v = \frac{q_+ q_-}{\epsilon_0 r^2}$$

Modelo de Born (1920)

Considerações:

- **Íon como esfera carregada**
- **Solvente estruturado como meio contínuo sem estrutura**

Então:

As interações são de natureza eletrostática

Modelo de Born (1920)

$$\mathbf{W}_1 + \mathbf{W}_2 - \Delta G_{I-S} = \mathbf{0}$$

$$\Delta G_{I-S} = - N_A \frac{(z_i e_o)^2}{2 r_i \epsilon_o} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right)$$

Modelo de Born (1920)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ a } T = \text{constante}$$

$$\Delta S_{I-S} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{I-S}}{\partial T} \right)_P = - \frac{N_A (z_i e_o)^2}{2 r_i \epsilon_o} \frac{1}{\epsilon_s^2} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T}$$

$$\Delta H_{I-S} = - \frac{N_A (z_i e_o)^2}{2 r_i \epsilon_o} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{T}{\epsilon_s^2} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right]$$

Calores de solvatação de diferentes sais com o mesmo ânion

Sal	$\Delta H_{s, \text{água}} / \text{kcal mol}^{-1}$	Diferença
LiF	-245,2	
NaF	-217,8	-27,4
LiCl	-211,2	
NaCl	-183,8	-27,4
LiBr	-204,7	
NaBr	-177,3	-27,4
LiI	-194,9	
NaI	-167,5	-27,4

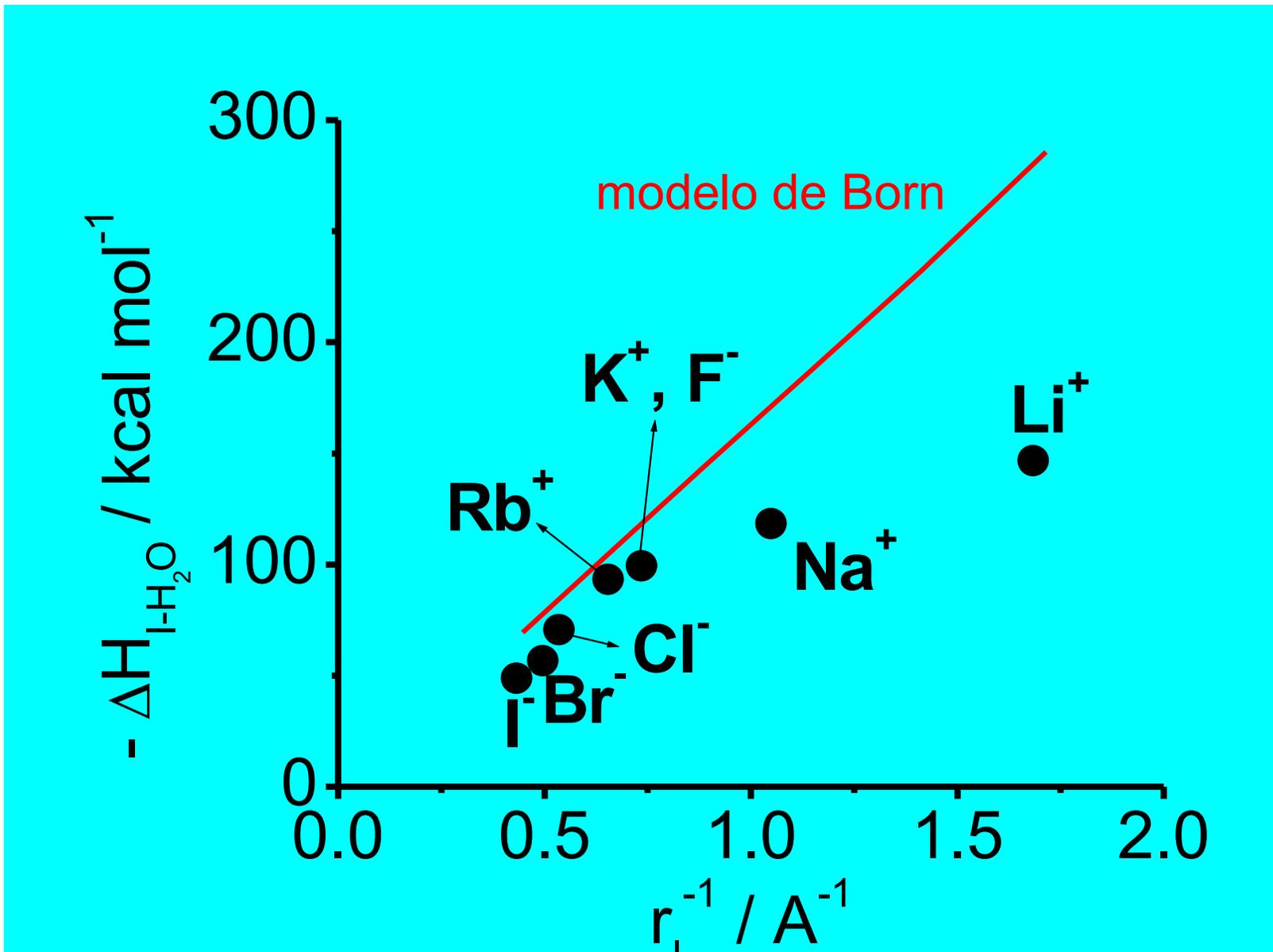
Calores de solvatação de diferentes sais com o mesmo ânion

Sal	$\Delta H_{s, \text{ água}} / \text{kcal mol}^{-1}$	Diferença
NaCl	-183,8	
KCl	-163,8	-20,0
NaBr	-177,3	
KBr	-157,3	-20,0
NaI	-167,5	
KI	-147,5	-20,0

$$\Delta H_{I-S} = - \frac{N_A (z_i e_0)^2}{2 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{T}{\epsilon_s^2} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right]$$

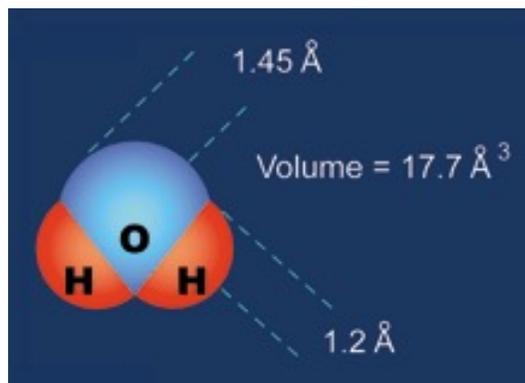
Raio iônico, energia livre e entalpia (calculada com o modelo de Born das interações íon-água a 25 °C

Íon	$r_i / \text{Å}$	$\Delta G_{i\text{-água}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta H_{i\text{-água}} / \text{kcal mol}^{-1}$	
			Cálculado	Experimental
Li ⁺	0,60	-273,2	-277,7	-146,3
Na ⁺	0,95	-172,6	-175,5	-118,9
K ⁺	1,33	-123,2	-125,3	- 98,9
Rb ⁺	1,48	-110,8	-113,1	- 93,8
Cs ⁺	1,69	- 97,0	- 98,6	- 88,0
F ⁻	1,36	-120,5	-122,6	- 98,9
Cl ⁻	1,81	- 90,6	- 92,1	- 64,9
Br ⁻	1,95	- 84,1	- 85,5	- 58,4
I ⁻	2,16	- 75,9	- 77,2	- 48,6

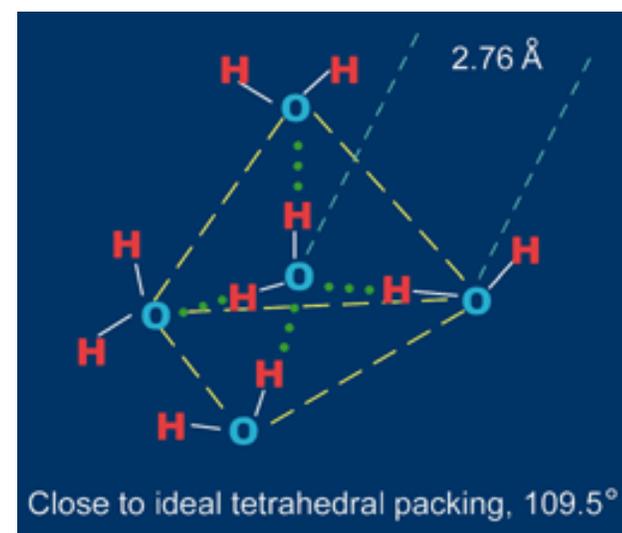
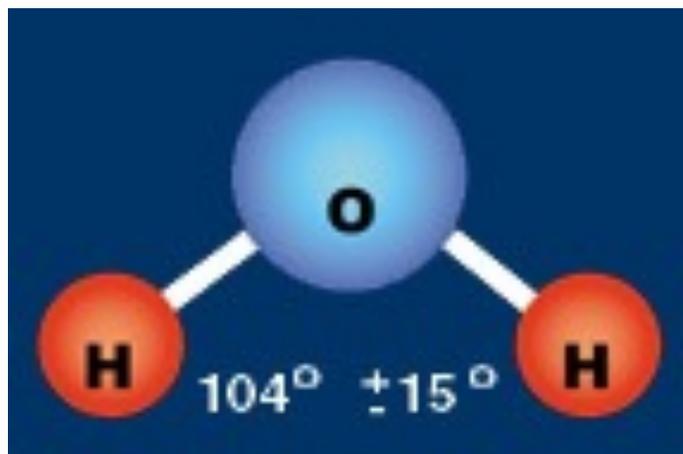


$$\Delta H_{I-S} = - \frac{N_A (z_i e_0)^2}{2 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{T}{\epsilon_s^2} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right]$$

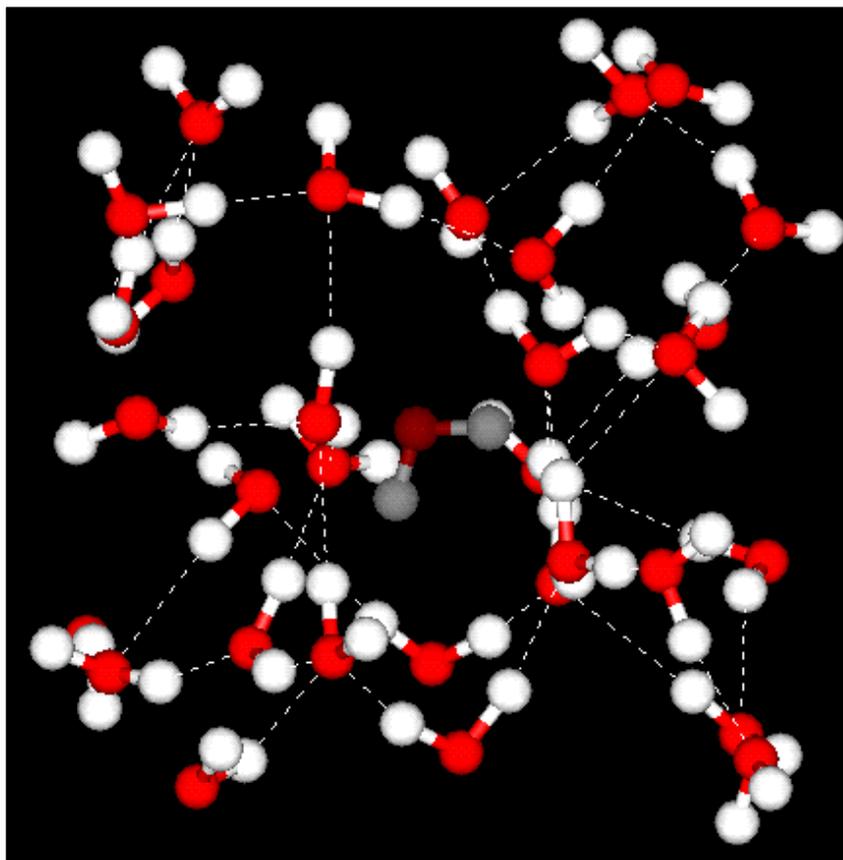
Considerar a estrutura do solvente: o caso da H₂O



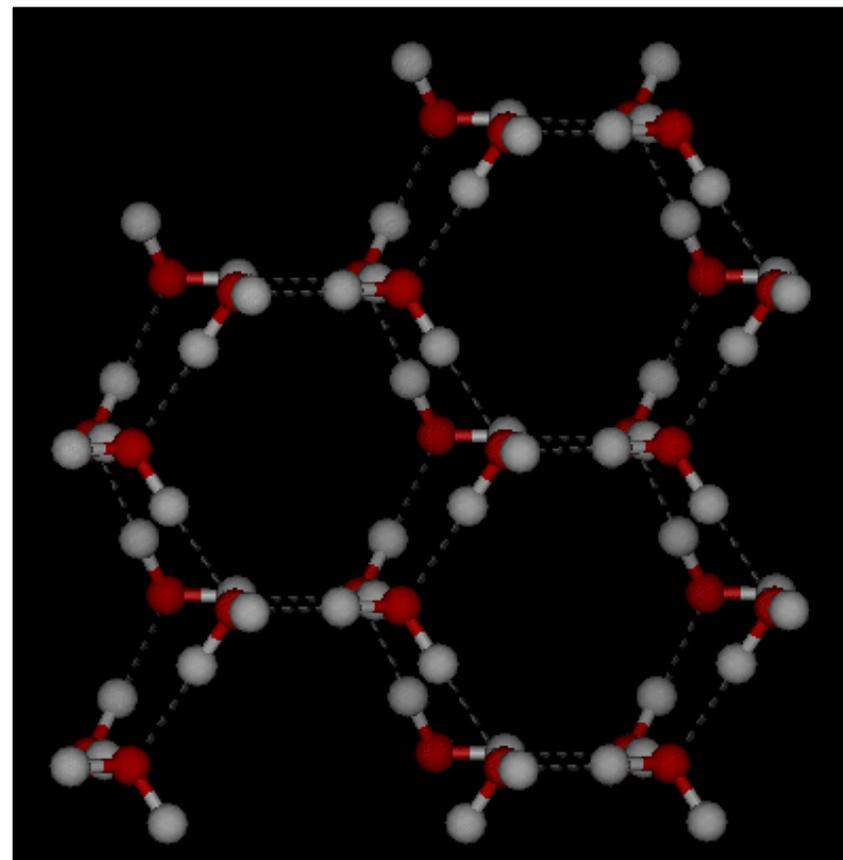
Momento dipolar = 1,87 debyes



Considerar a estrutura do solvente: o caso da H₂O

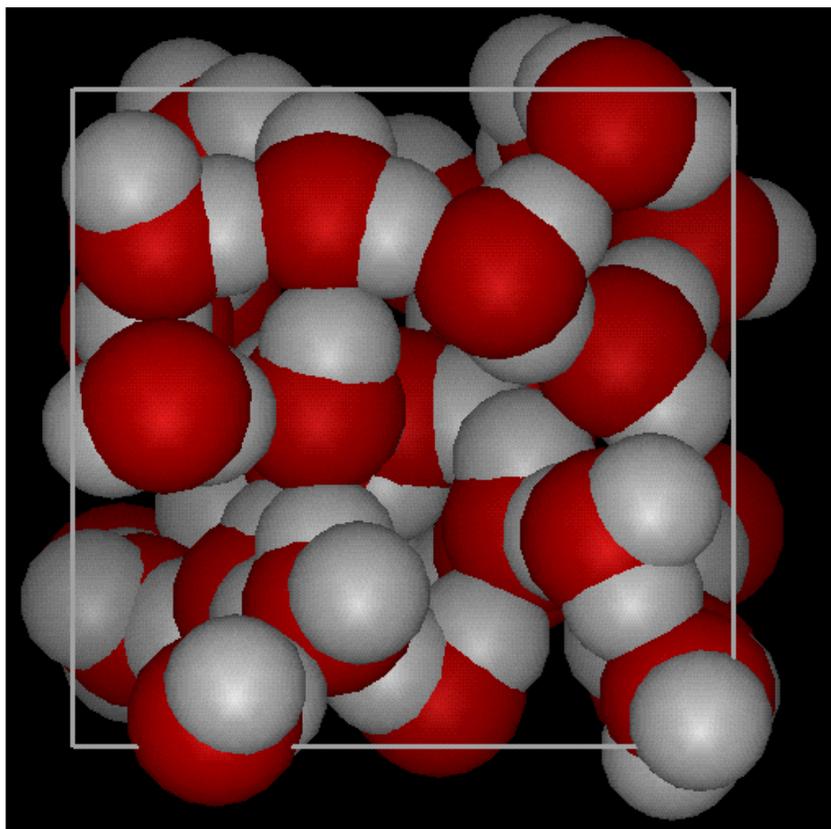


Água líquida

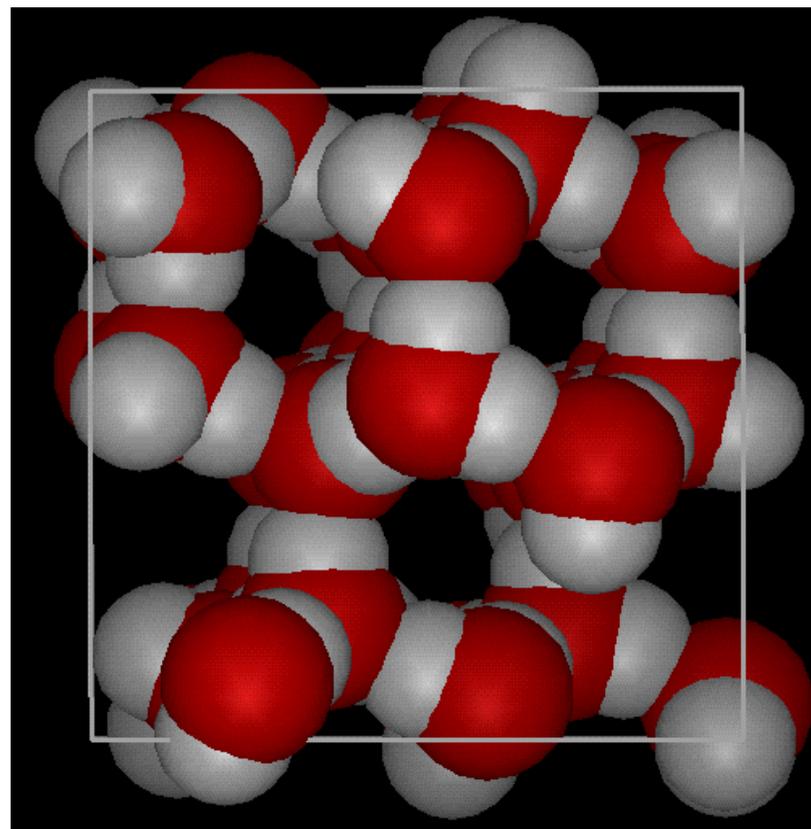


gelo

Considerar a estrutura do solvente: o caso da H₂O



Água líquida ($\delta = 1 \text{ g/ml}$)

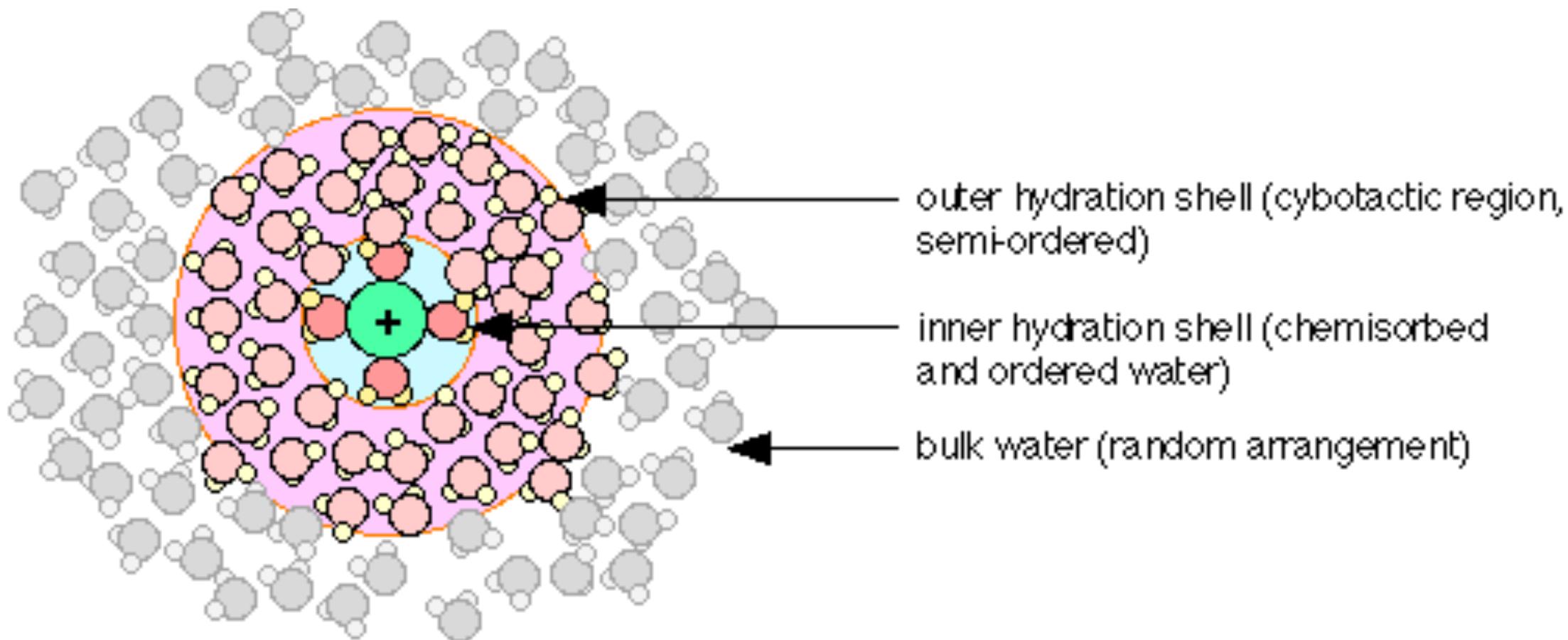


Gelo ($\delta = 0,931 \text{ g/ml}$)

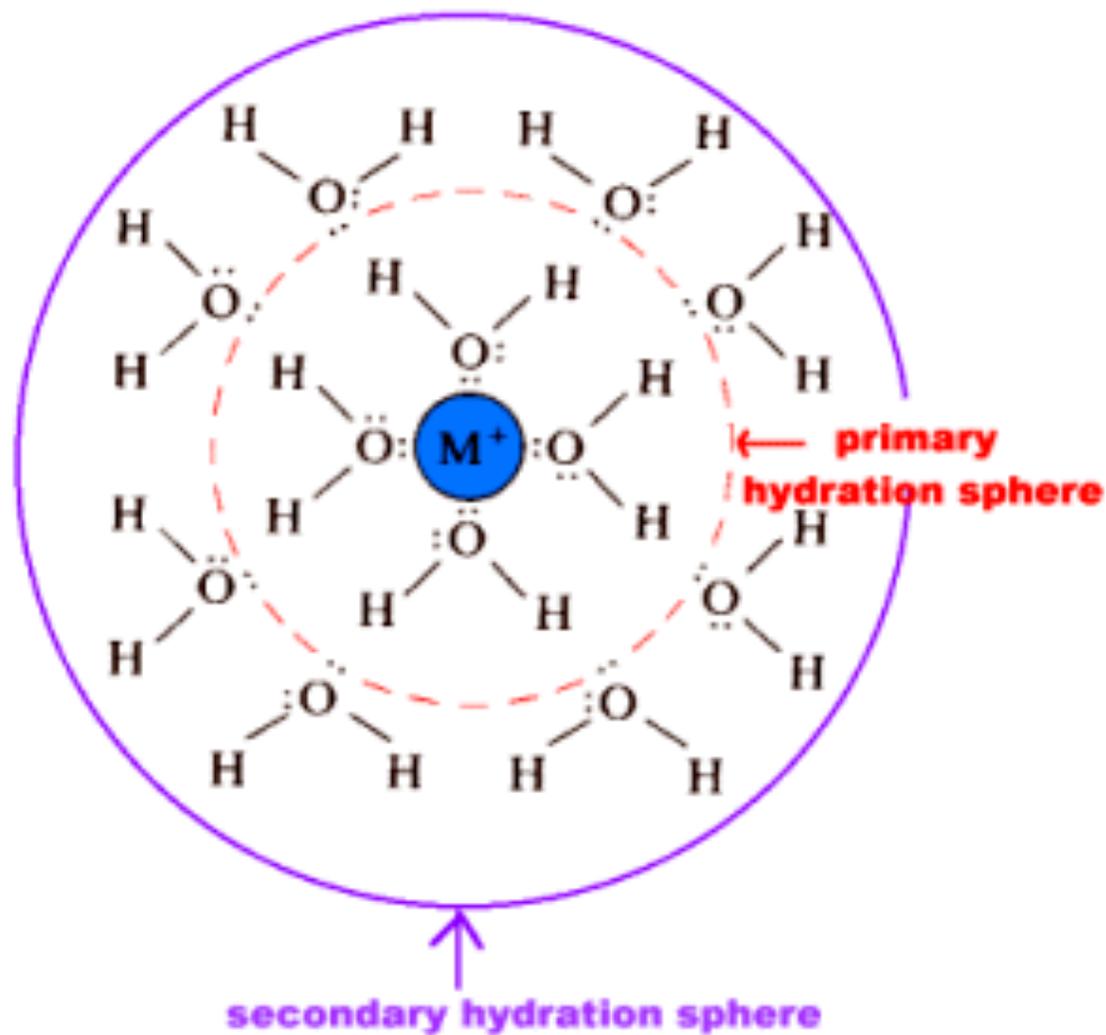
Considerar a estrutura do solvente: o caso da H₂O

	Gelo	Água líquida
Distância média O-O	2,92 Å	2,76 Å
Número de vizinhos mais próximos	4,4-4,6 Å	4 Å

Como a H_2O se estrutura perto de um íon?



Como a H_2O se estrutura perto de um íon?



Como a H₂O se estrutura perto de um íon?

Número de solvatação primário: número de moléculas de solvente que perde seus graus de liberdade translacionais e permanecem com o íon quando este se move com relação à moléculas de solvente vizinhas.

Íon	Número de solvatação	Diferentes experimentos
Li ⁺	5 ± 1	5
Na ⁺	5 ± 1	5
K ⁺	4 ± 2	4
Rb ⁺	3 ± 1	4
F ⁻	4 ± 1	3
Cl ⁻	1 ± 1	1

Como a H_2O se estrutura perto de um íon?

Número de coordenação: número de moléculas de solvente em contato com o íon dado pela geometria do sistema.

Muitas vezes o número de coordenação é maior que o número de solvatação determinado experimentalmente.

Motivos?

Outros modelos para explicar as interações íon-solvente

Modelo íon-dipolo

Modelo íon-quadripolo