

# Difusão de Electrólitos

---

**S. Velizarov**

**s.velizarov@fct.unl.pt**

**Engenharia Química e Biológica**

**Fenómenos de Transferência II**

# Velocidade do ião

Mobilidade ião

Carga iónica

Constante de Faraday

Potencial Electrostático

$$\mathbf{v}_i = -u_i (\nabla \mu_i + z_i F \nabla \Psi)$$

Potencial Químico

Potencial Eléctrico

$u_i$ : propriedade física do ião  $\sim \frac{1}{6\pi\eta R_0}$

Stokes-Einstein

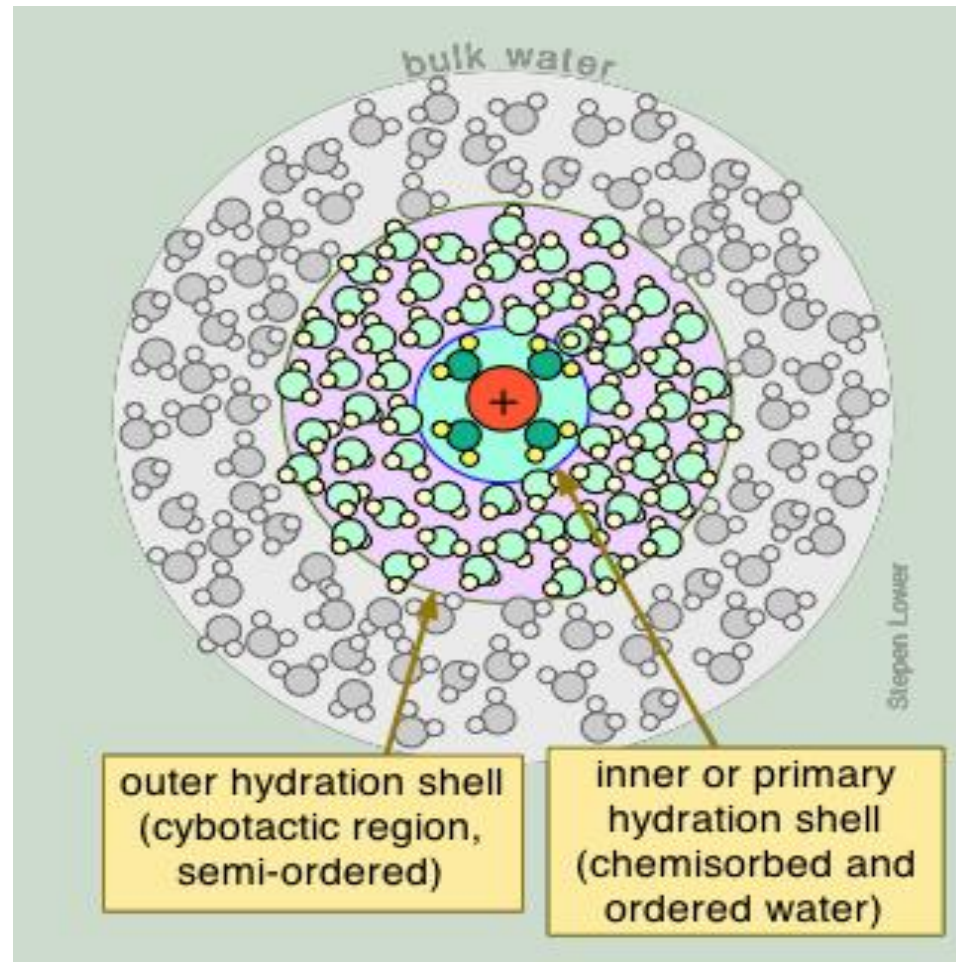
$$D_i = u_i RT$$

Relação Einstein

Raio “Efectivo” (efeitos solvatação!)

# Efeitos de solvatação

Todos os íons em água são hidratados!



# Energia de hidratação de iões



Li <sup>+</sup>	1.03	10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /sec
Na <sup>+</sup>	1.33	10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /sec
K <sup>+</sup>	1.96	10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /sec

**Efeitos do raio cristalográfico e da carga do ião**

Hydration Enthalpies of Metal Cations (kJ/mol)					
Electronegativity ≤ 1.5			Electronegativity ≥ 1.5		
ION	RADIUS	ΔH <sub>hyd</sub>	ION	RADIUS	ΔH <sub>hyd</sub>
<b>+ 1 Ions</b>					
Cs	181	-263	Tl	164	-326
Rb	166	-296	Ag	129	-475
K	152	-321	Cu	91	-594
Na	116	-405			
Li	90	-515			
H		-1091			
<b>+ 2 Ions</b>					
Ra		-1259	Pb	133	-1480
Ba	149	-1304	Sn		-1554
Sr	132	-1445	Cd	109	-1806
No	124	-1485	Cr	94	-1850
Ca	114	-1592	Mn	97	-1845
			Fe	92	-1920
			Co	88	-2054
			Ni	83	-2106
			Cu	91	-2100
			Zn	88	-2044
Mg	86	-1922	Be	59	-2487
<b>+ 3 Ions</b>					
Pu	114	-3441	Tl	102	-4184
La	117	-3283	In	94	-4109
Lu	100	-3758	Ga	76	-4685
Y	104	-3620	Fe	78	-4376
Sc	88	-3960	Cr	75	-4402
			Al	67	-4660
<b>+ 4 Ions</b>					
Ce	101	-6489			

Ionic radii are from Table C; hydration enthalpies are taken from J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, England, 1978, pp. 182-183.

# Fluxo do ião

$$a_i \Rightarrow c_i$$

Soluções diluídas

$$-J_i = D_i \nabla c_i$$

A lei de Fick não considera efeitos eléctricos

$$D_i = u_i RT$$

Relação Einstein

$$-J_i = D_i \left( \nabla c_i + c_i z_i \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right)$$

Equação Nernst-Plank

# Coeficientes de difusão de iões em água

Table 6.1-1. *Diffusion coefficients of ions in water at 25°C*

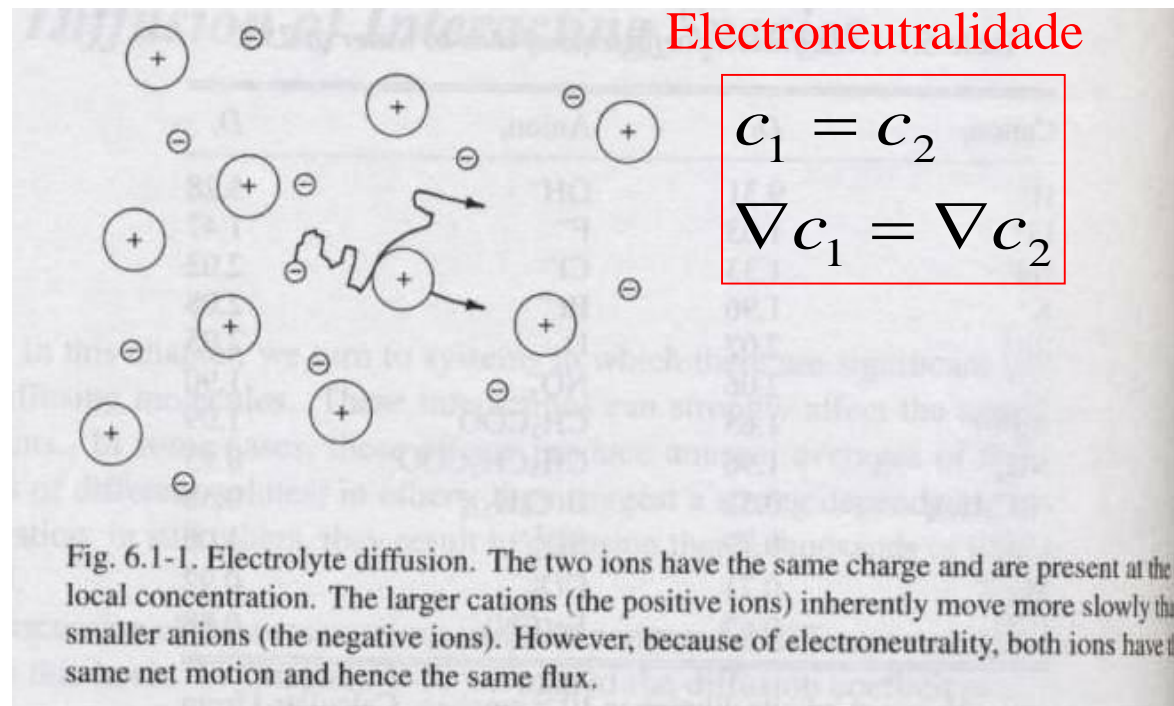
Cation <sub>i</sub>	$D_i$	Anion <sub>i</sub>	$D_i$
H <sup>+</sup>	9.31	OH <sup>-</sup>	5.28
Li <sup>+</sup>	1.03	F <sup>-</sup>	1.47
Na <sup>+</sup>	1.33	Cl <sup>-</sup>	2.03
K <sup>+</sup>	1.96	Br <sup>-</sup>	2.08
Rb <sup>+</sup>	2.07	I <sup>-</sup>	2.05
Cs <sup>+</sup>	2.06	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.90
Ag <sup>+</sup>	1.65	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.09
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.96	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0.95
N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.52	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.53
Ca <sup>2+</sup>	0.79	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.06
Mg <sup>2+</sup>	0.71	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.92
La <sup>3+</sup>	0.62	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	0.98

*Note:* Values at infinite dilution in 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec. Calculated from data of Robinson and Stokes (1960).

# Coeficientes de difusão de electrólitos

$$D_{\text{Cl}^-} > D_{\text{Na}^+} \longrightarrow D_{\text{NaCl}} = ?$$

- Como é que o potencial electrostático afecta a difusão?



# Electrólitos Fortes (1:1)

- Ionizam completamente produzindo igual número de catiões e aniões
  - Os fluxos dos iões são:

$$J_1 - J_2 = \frac{\mathbf{i}}{|z|F}$$

→ Densidade de corrente

→ Módulo da carga iónica  
Constante de Faraday

1 e 2 referem -se ao catião e anião, respectivamente



# Fluxos dos iões

$$J_1 - J_2 = \frac{\mathbf{i}}{|z|F}$$

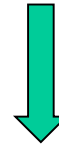
As equações de Nernst-Planck para cada ião:

$$J_1 = -D_1 \left( \nabla c_1 + |z| c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right)$$

$$J_2 = -D_2 \left( \nabla c_2 - |z| c_2 \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right)$$

Se  $z = 1$

$$\begin{aligned} c_1 &= c_2 \\ \nabla c_1 &= \nabla c_2 \end{aligned}$$



$$J_1 = -\frac{2D_1D_2}{D_1 + D_2} \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{D_1 + D_2}$$

# Dois Casos limites

$$J_1 = -\frac{2D_1D_2}{D_1 + D_2} \nabla c_1 + \frac{D_1}{D_1 + D_2} \left( \frac{\mathbf{i}}{|z|} \right)$$

Se não houver corrente:  $\mathbf{i} = \mathbf{0}$

$$J_1 = -\frac{2D_1D_2}{D_1 + D_2} \nabla c_1 = -D \nabla c_1 = -D \nabla c_2 = J_2$$

→  $D = \frac{2}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}}$

O Coeficiente de difusão é a **Média harmónica** dos dois coeficientes de difusão !

1 e 2 referem -se ao catião e anião, respectivamente

# Dois Casos limites

$$J_1 = -\frac{2D_1D_2}{D_1 + D_2} \nabla c_1 + \frac{D_1}{D_1 + D_2} \left( \frac{\mathbf{i}}{|z|} \right)$$

Se a solução for bem agitada:

$$\nabla c = 0$$

$$J_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2} \left( \frac{\mathbf{i}}{|z|} \right)$$

$$J_2 = \frac{D_2}{D_1 + D_2} \left( \frac{\mathbf{i}}{|z|} \right)$$



$$t_i = \frac{D_i}{D_1 + D_2}$$

“**Número de transferência**” (fracção da corrente transportada pelo ião,  $i$ , (1 para o catião, 2 para o anião).

É a **Média Aritmética** dos dois coeficientes de difusão !

# Exemplo: Difusão do HCl

Qual o valor do coeficiente de difusão a 25 °C de HCl em água?  
Calcule o n° de transferência para o protão nestas condições.

$$D = \frac{2}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}}$$

$$t_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2}$$

$$t_2 = \frac{D_2}{D_1 + D_2}$$

# Difusão do HCl

$$D_{H^+} = 9.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$D_{Cl^-} = 2.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$D = \frac{2}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}}$$

$$D_{HCl} = \frac{2}{\frac{1}{D_{H^+}} + \frac{1}{D_{Cl^-}}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

O íão mais lento **domina**!

$$t_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2}$$

$$t_{H^+} = \frac{D_{H^+}}{D_{H^+} + D_{Cl^-}} = 0.82$$

Os **protões** transportam 82 % da corrente!

# Electrólitos Fortes **Não** (1:1)

Ionizam completamente em água, mas o número de catiões e aniões produzidos não é igual!

$$-j_i = D_i \left( \nabla c_i + c_i z_i \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right)$$

Electroneutralidade e “zero” net current” – soma corrente nulo:

$$\begin{aligned} z_1 c_1 + z_2 c_2 &= 0 \\ z_1 \mathbf{j}_1 + z_2 \mathbf{j}_2 &= 0 \end{aligned}$$

Fluxo em função de  $\nabla c$

$$-\mathbf{j}_1 = D \nabla c_1 = \left( \frac{D_1 D_2 (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2)}{D_1 z_1^2 c_1 + D_2 z_2^2 c_2} \right) \nabla c_1$$

(Harned and Owen, 1950)

Comparar com os resultado para um electrolito forte 1-1!:

$$j_1 = j_2 = -\frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2} \nabla c_1$$

# Difusão de $\text{LaCl}_3$

Qual o coeficiente de difusão de 0.001 M  $\text{LaCl}_3$  em água a 25 °C?  
Comente o resultado obtido.

$$D_{\text{LaCl}_3-\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{D_1 D_2 (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2)}{D_1 z_1^2 c_1 + D_2 z_2^2 c_2} \right)$$

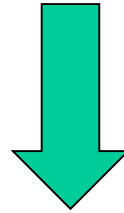
Table 6.1-1. Diffusion coefficients of ions in water at 25°C

Cation <sub>i</sub>	$D_i$	Anion <sub>i</sub>	$D_i$
H <sup>+</sup>	9.31	OH <sup>-</sup>	5.28
Li <sup>+</sup>	1.03	F <sup>-</sup>	1.47
Na <sup>+</sup>	1.33	Cl <sup>-</sup>	2.03
K <sup>+</sup>	1.96	Br <sup>-</sup>	2.08
Rb <sup>+</sup>	2.07	I <sup>-</sup>	2.05
Cs <sup>+</sup>	2.06	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.90
Ag <sup>+</sup>	1.65	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.09
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.96	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0.95
N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.52	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.53
Ca <sup>2+</sup>	0.79	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.06
Mg <sup>2+</sup>	0.71	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.92
La <sup>3+</sup>	0.62	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	0.98

Note: Values at infinite dilution in 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec. Calculated from data of Robinson and Stokes (1960).

# Difusão de $\text{LaCl}_3$ em água a 25 °C?

$$D = \left( \frac{D_1 D_2 (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2)}{D_1 z_1^2 c_1 + D_2 z_2^2 c_2} \right)$$



$$D = \frac{D_1 D_2 (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2)}{D_1 z_1^2 c_1 + D_2 z_2^2 c_2} = \frac{(0.62 \times 10^{-5})(2.03 \times 10^{-5})(3^2 \times 0.001 + (-1^2) \times 0.003)}{0.62 \times 10^{-5} \times 3^2 \times 0.001 + 2.03 \times 10^{-5} \times (-1^2) \times 0.003}$$
$$= 1.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

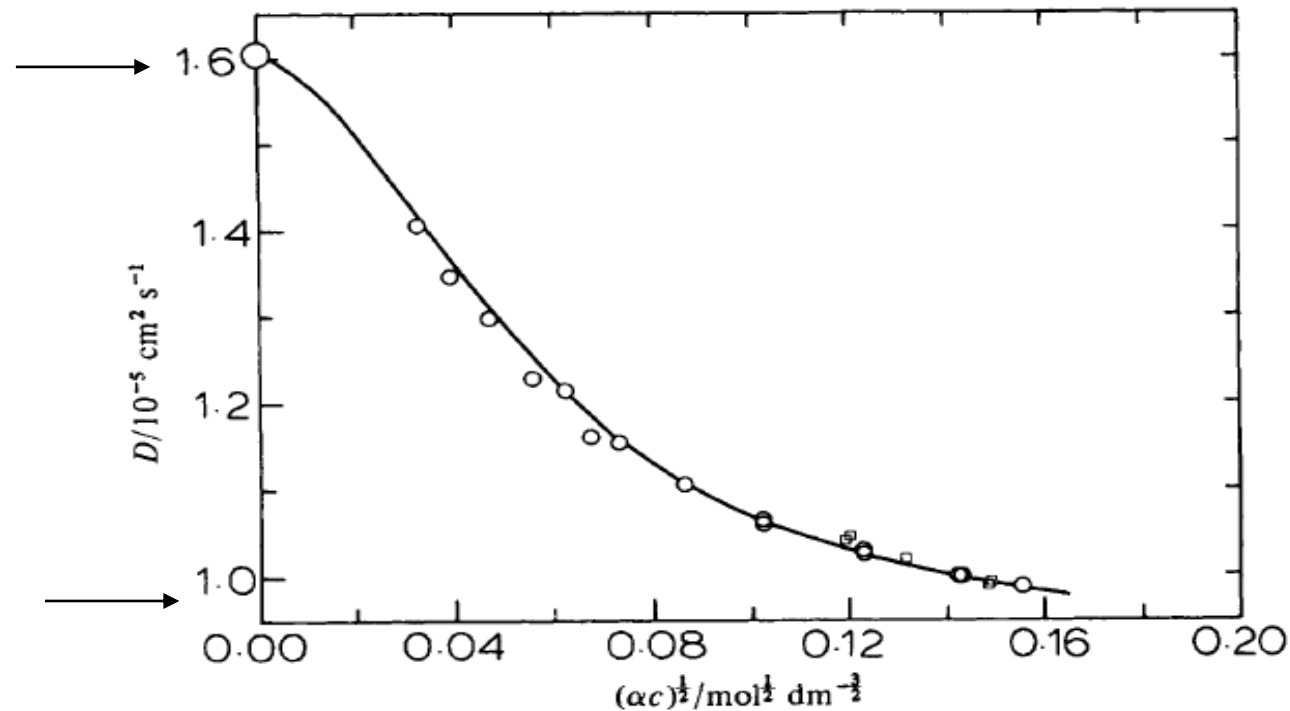


# Electrólitos Fracos

## Muitos exemplos: $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , etc...

Fully dissociated  
 $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$   
(harmonic average!)  
 $D \cong 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Undissociated  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  molecule  
 $D \cong 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$



**Fig. 1.** Comparison of observed and predicted diffusion coefficients for aqueous solutions of phosphoric acid at 25 °C: (—) eqn (16); ○, present conductimetric results; □, optical data of Edwards and Huffman.<sup>14</sup>

# Trabalhos de Casa

---

Calcule o coeficiente de difusão de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e o número de transferência para os íons hidróxido em água a 25 °C, considerando o formalismo de Nernst-Planck para difusão de um electrólito forte (1:1) a diluição infinita. Comente os resultados obtidos.

$$D_{\text{NH}_4^+} = 1.96 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$D_{\text{OH}^-} = 5.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

## Difusão de $\text{LaCl}_3$ em solução concentrada de $\text{NaCl}$

Como será afectado o resultado obtido em (a) se a difusão de 0.001 M  $\text{LaCl}_3$ , em vez de água, ocorresse numa solução aquosa com 1 M de  $\text{NaCl}$ ?

$$D_{\text{LaCl}_3-1\text{MNaCl}} = \left( \frac{D_1 D_2 (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2)}{D_1 z_1^2 c_1 + D_2 z_2^2 c_2} \right)$$

\*Considere que o efeito do ião de sódio pode ser desprezado.  
Comente.

# Anexo: Fluxos dos iões (electrólitos fortes 1:1)

As equações de Nernst-Planck para cada ião:

$$\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 = \frac{\mathbf{i}}{|z|}$$

$$J_1 = -D_1 \left( \nabla c_1 + |z| c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right)$$

$$J_2 = -D_2 \left( \nabla c_2 - |z| c_2 \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right)$$

$$\begin{aligned} c_1 &= c_2 \\ \nabla c_1 &= \nabla c_2 \end{aligned}$$

$$\frac{\mathbf{i}}{|z|} = -D_1 \left( \nabla c_1 + c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right) + D_2 \left( \nabla c_1 - c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT} \right)$$

Se  $z = 1$

$$\frac{\mathbf{i}}{|z|} = (D_2 - D_1) \nabla c_1 - (D_1 + D_2) c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT}$$

$$c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT} = \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 - \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{1}{(D_1 + D_2)}$$

# Fluxos dos iões (electrólitos fortes 1:1)

$\times (D_1)$

$$D_1 c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT} = D_1 \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 - \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}$$

$+ D_1 \nabla c_1$

$$D_1 \nabla c_1 + D_1 c_1 \frac{F \nabla \Psi}{RT} = D_1 \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 + D_1 \nabla c_1 - \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}$$

$- J_1$

$$J_1 = -D_1 \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 - D_1 \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}$$

$$J_1 = \frac{-D_1(D_2 - D_1) - D_1(D_1 + D_2)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}$$

$$J_1 = -\frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2} \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{D_1 + D_2}$$