

- As mobilidades dos íons

- A velocidade de deriva

Força sobre um íon com carga  $ze$  em um campo elétrico uniforme ( $\mathcal{E}$  constante):

$$F_{elet} = zeE$$

Força friccional de atrito sobre o íon acelerado pelo campo elétrico, considerado como uma esfera de raio  $a$  e velocidade instantânea  $s$ , em líquido de viscosidade  $\eta$  (Lei de Stokes):

$$F_{fric} = 6\pi\eta as$$

À medida em que o íon acelera,  $F_{fric}$  aumenta. Quando as forças se equilibram, o íon atinge uma **velocidade de deriva** constante:

$$zeE = 6\pi\eta as \rightarrow s = \frac{zeE}{6\pi\eta a}$$

→  $s$  é linearmente proporcional a  $E$ . Definindo a **mobilidade iônica**  $u$ :

$$s = uE \quad \text{onde} \quad u = \frac{ze}{6\pi\eta a}$$

$$u = \frac{C}{(\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1})\text{m}} = \frac{C}{\text{kg s}^{-1}} = \frac{\text{J V}^{-1}}{\text{kg s}^{-1}} = \frac{\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{V}^{-1}}{\text{kg s}^{-1}} = \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$$

Campo elétrico entre dois eletrodos com diferença de potencial  $\Delta\phi$  a uma distância  $l$  um do outro:

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta\phi}{l} \quad (\text{Vm}^{-1}) \quad \rightarrow s = \text{m s}^{-1}$$

Exemplo: Velocidade de um íon  $\text{Cs}^+$  entre dois eletrodos separados por 1 cm com  $\Delta\phi = 1,0 \text{ V}$ .  $z = +1$ ,  $a = 170 \text{ pm}$   $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ cP}$  ( $1 \text{ cP} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

$$u = \frac{1 \cdot 1,6022 \times 10^{-19}}{6\pi \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 170 \times 10^{-12}} = 5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$|E| = \frac{1,0}{1 \times 10^{-2}} = 100 \text{ Vm}^{-1}$$

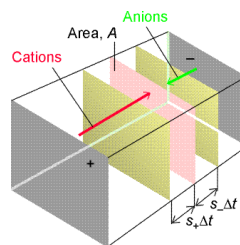
$$\rightarrow s = 5 \times 10^{-8} \cdot 100 = 5 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$$

$\rightarrow$  Íon passa por  $10^4$  moléculas de solvente por segundo.

### ○ Mobilidade e condutividade

A condutividade (parâmetro empírico) e a mobilidade (parâmetro teórico) podem ser relacionadas. Analisando a corrente  $I$  que passa por uma seção de uma solução de área  $A$ , do ponto de vista da condutividade molar limite  $\lambda$  de um dado íon:

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = \frac{\Delta\phi}{\frac{1}{\kappa} \frac{l}{A}} = \frac{\kappa A \Delta\phi}{l} = \frac{c \lambda A \Delta\phi}{l}$$



Do ponto de vista da mobilidade, quantidade de íons que passa pela seção de área  $A$  em 1 segundo é a quantidade contida em um volume  $A \times d$ , onde  $d = s \times 1 = s \rightarrow n = cV = cAs$  (em mols). Em número de íons,  $n_{\text{ions}} = nN_A = cAsN_A$ .

Se cada íon carrega uma carga  $ze$ , a carga total que passa pela seção por segundo (corrente) é  $zecAsN_A = zcAsF$ . Sendo a velocidade do íon definida pela sua mobilidade iônica,

$$I = zcAsF = zcA(uE)F = \frac{zcAu\Delta\phi F}{l}$$

Equiparando as duas equações para a corrente,

$$\frac{c\lambda A\Delta\phi}{l} = \frac{zcAu\Delta\phi F}{l}$$

$$\lambda = zuF \quad \lambda = \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1} \cdot \text{C mol}^{-1} = \text{m}^2 \text{AV}^{-1} \text{mol}^{-1} = \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$$

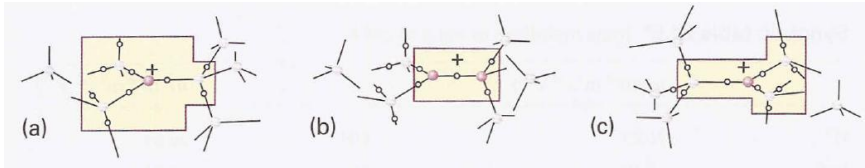
→  $\lambda$  deve ser diretamente proporcional a  $z$  e inversamente proporcional a  $a$ , como a mobilidade iônica.

Para íons volumosos ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{RCO}_2^-$ ,  $\text{R}$  = cadeia de carbono),  $\lambda$  é inversamente proporcional ao volume. Para íons pequenos pode ocorrer o contrário. Exemplo:  $\lambda$  aumenta do  $\text{Li}^+$  ao  $\text{Cs}^+$ .

→ Na verdade,  $a$  é o **raio hidrodinâmico**, que pode incluir a esfera de solvatação do íon. Intensidade da solvatação depende do campo elétrico na superfície do íon, que por sua vez depende de  $z/r$  → íons pequenos têm esfera de solvatação rígida com grande volume hidrodinâmico. As moléculas da esfera são bastante lábeis em relação ao seio da solução, contudo.

Comparando-se o  $\text{H}^+$  com o  $\text{Li}^+$  (mesma carga), o  $\text{H}^+$  teria solvatação mais firme, mas sua condutividade é excepcionalmente alta. Pelo **mecanismo de Grotthuss**, um cátion hidrônio perde o próton para uma molécula de água vizinha, que torna-se hidrônio até perder o próton para outra vizinha e assim por diante. O movimento do próton acontece sem que as moléculas de água movam-se.

Detalhamento do mecanismo de Grotthuss, segundo pesquisas recentes:



Cátion  $\text{H}_3\text{O}^+$

Quebra de duas ligações de H e rearranjo das outras ligações para formar o cátion  $\text{H}_3\text{O}^+$

Novo cátion  $\text{H}_3\text{O}^+$

#### • Números de transporte

Íons de carga diferente se movem em direções opostas, sendo a corrente total  $I$  a soma das correntes individuais  $I_+$  e  $I_-$ . O **número de transporte**  $t$  de um íon é a fração que a sua corrente representa na corrente total:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad t_- = \frac{I_-}{I} \quad t_+ + t_- = 1$$

Relação com condutividade:

$$I_+ = \frac{\Delta\phi}{R_+} = \frac{\Delta\phi}{\frac{1}{\kappa_+} \frac{l}{A}} = \frac{\kappa_+ A \Delta\phi}{l} = \frac{\nu_+ c \lambda_+ A \Delta\phi}{l}$$

De modo análogo, para a corrente total:  $I = \frac{c\Lambda_m A \Delta\phi}{l}$

$$\rightarrow t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+ \lambda_+}{\Lambda_m} \rightarrow \lambda_+ = \frac{t_+ \Lambda_m}{v_+}$$

O valor de  $\lambda$  assim obtido corresponde à concentração de eletrólito usada. O valor válido para a lei da migração independente dependeria de um número de transporte limite  $t^\circ$  extrapolado de vários experimentos.

Relação com mobilidades iônicas:

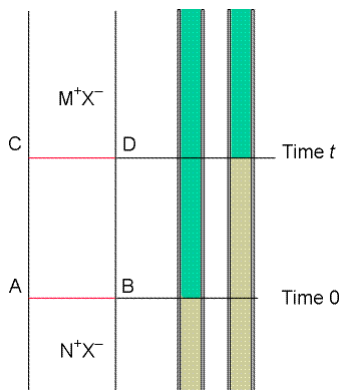
$$t_+ = \frac{v_+ \lambda_+}{\Lambda_m} = \frac{v_+ \lambda_+}{v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-} = \frac{v_+ z_+ u_+}{v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-}$$

Uma equação análoga vale para  $t_-$ . Mas para qualquer eletrólito,  $v_+ z_+ = v_- z_-$  e então

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

### ○ Medida experimental do número de transporte

#### ➤ Método da fronteira móvel



Para um cátion  $M^+$ , são necessárias soluções de dois sais  $MX$  e  $NX$ , uma das quais será mais densa que a outra. Diferença entre índices de refração cria fronteira visível entre as soluções (ou uma delas pode ser colorida com um indicador).

Com aplicação de corrente conhecida, cátions vão para cima e ânion para baixo  $\rightarrow$  fronteira sobe.

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{I_+ \Delta t}{I \Delta t} = \frac{Q_+}{Q}$$

Carga total transferida durante tempo  $\Delta t$ :  $I\Delta t$

Carga transferida pelos cátions  $M^+$  no tempo  $\Delta t$ : cátions que atravessaram a posição final da fronteira estavam no volume  $V$  entre as posições inicial e final da fronteira,

Número de mols de cátions:  $n_+ = c_+ V = \nu_+ c V$

Número de cátions:  $N_+ = \nu_+ c V N_A$ ,

Carga positiva transferida:  $Q_+ = z_+ e N_+ = z_+ e \nu_+ c V N_A = z_+ \nu_+ c V F$

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{I_+ \Delta t}{I \Delta t} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{z_+ \nu_+ c V F}{I \Delta t}$$

$$t_+ = \frac{\text{mol m}^{-3} \text{m}^3 \text{C mol}^{-1}}{\text{C s}^{-1} \text{s}} = \text{adimensional}$$

Atkins e de Paula, 7ª edição, problema numérico 24.12:

**21.12** The mobilities of  $\text{H}^+$  and  $\text{Cl}^-$  at  $25^\circ\text{C}$  in water are  $3.623 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  and  $7.91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , respectively. What proportion of the current is carried by the protons in  $10^{-3} \text{ M HCl(aq)}$ ? What fraction do they carry when the  $\text{NaCl}$  is added to the acid so that the solution is  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  in the salt? Note how concentration as well as mobility governs the transport of current.