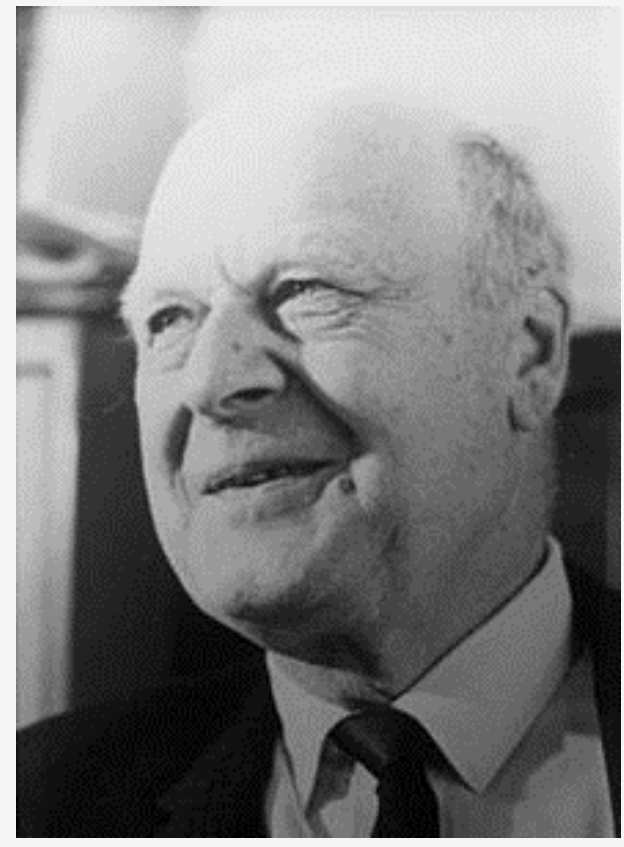


Aplicacions de la teoria de Debye-Hückel

Conductivitat de les dissolucions iòniques



Lars Onsager
Premi Nobel de Química 1968

- La llei empírica de Kohlrausch (1874) de la conductivitat elèctrica dels electrolits forts s'expressa:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c}$$

Λ_m : conductivitat molar d'una dissolució d'un electrolit fort ($\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$)
 Λ_m^0 : conductivitat molar a dilució infinita

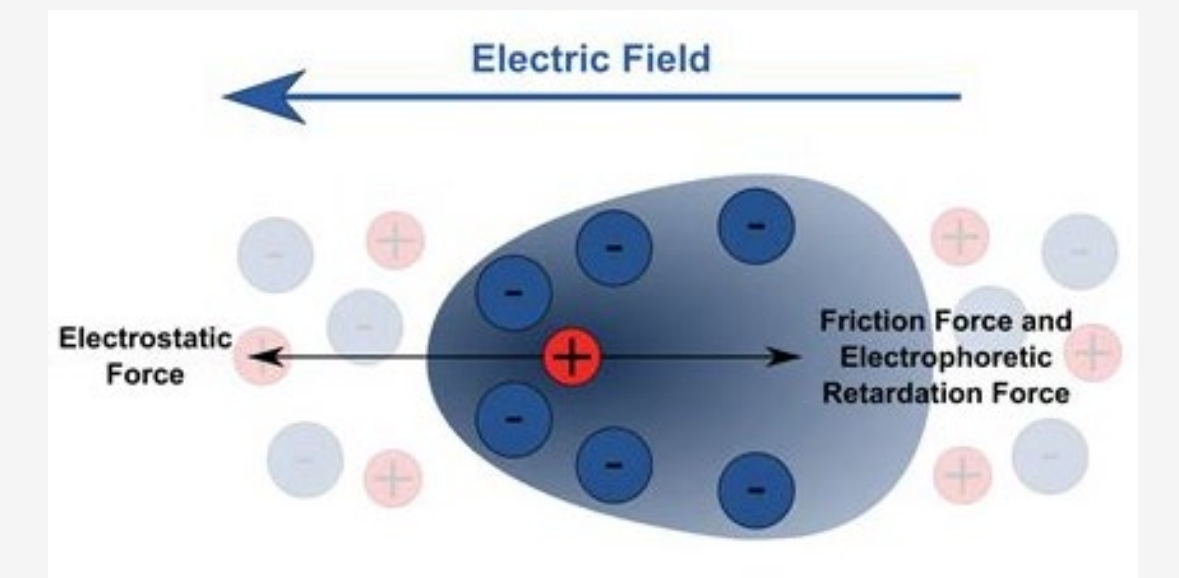
- Lars Onsager (1926-27) modifica la teoria de Debye-Hückel per incloure-hi els efectes viscosos i electroforètics dels ions que es mouen per l'efecte d'un camp elèctric i interpreta la llei empírica de Kohlrausch:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B\Lambda_m^0)\sqrt{c}$$

A i B: paràmetres que depenen de la temperatura i de les propietats dels ions de la dissolució

- Onsager (1932-57), en col·laboració amb Raymond M. Fuoss, estén la teoria per a dissolucions més concentrades.

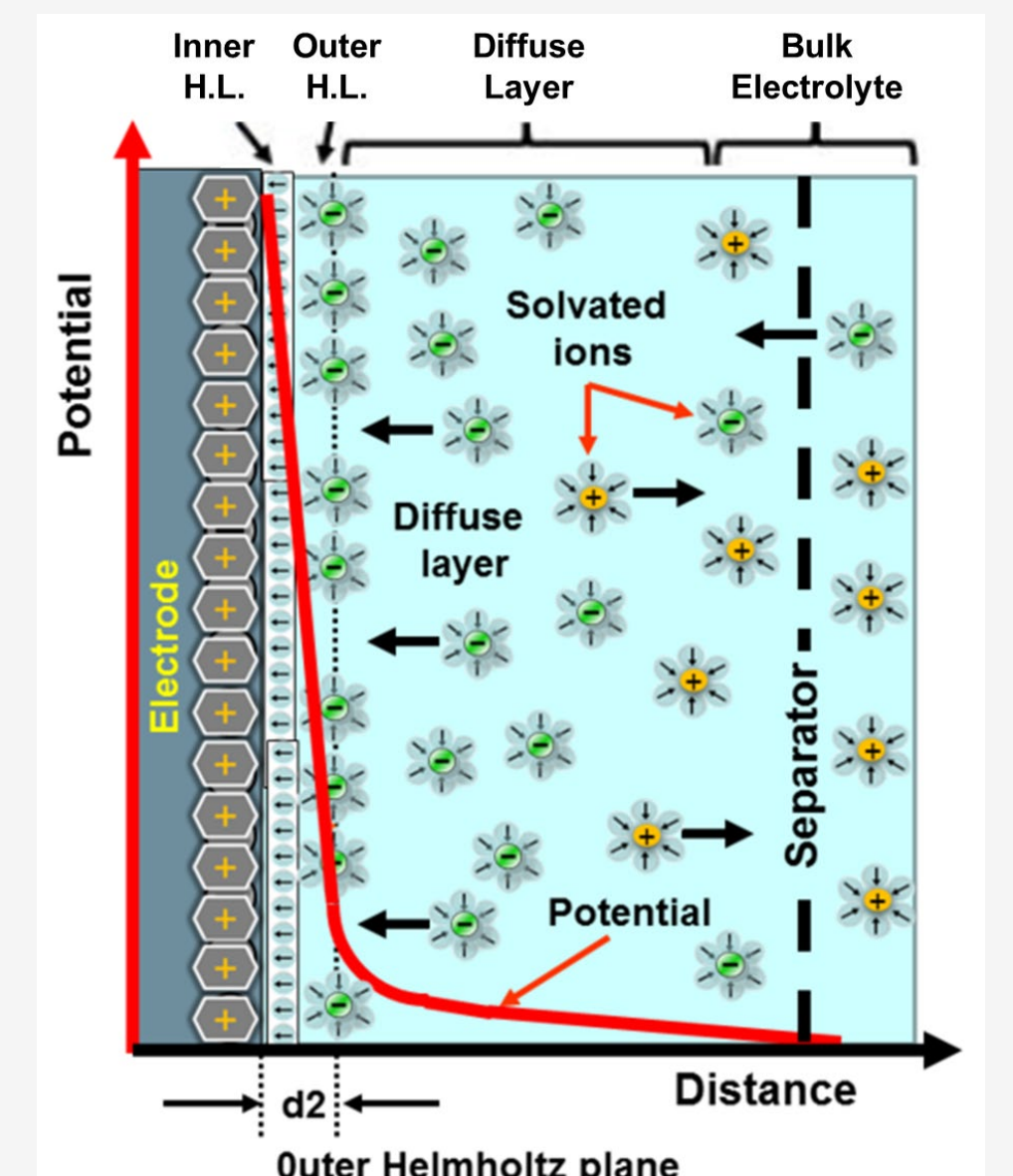
- Onsager, Lars, "Zur Theorie der Electrolyte. I", *Physikalische Zeitschrift*, 27 (1926) 388-92; "Zur Theorie der Electrolyte. II", *Physikalische Zeitschrift*, 28 (1927) 277-98.
- Fuoss, Raymon M., and Onsager, Lars, "Conductance of unassociated electrolytes", *Journal of Physical Chemistry*, 61 (1957) 668-682.



Forces que afecten un ió carregat i el núvol iònic que l'envolta que es mou dins d'un camp elèctric.

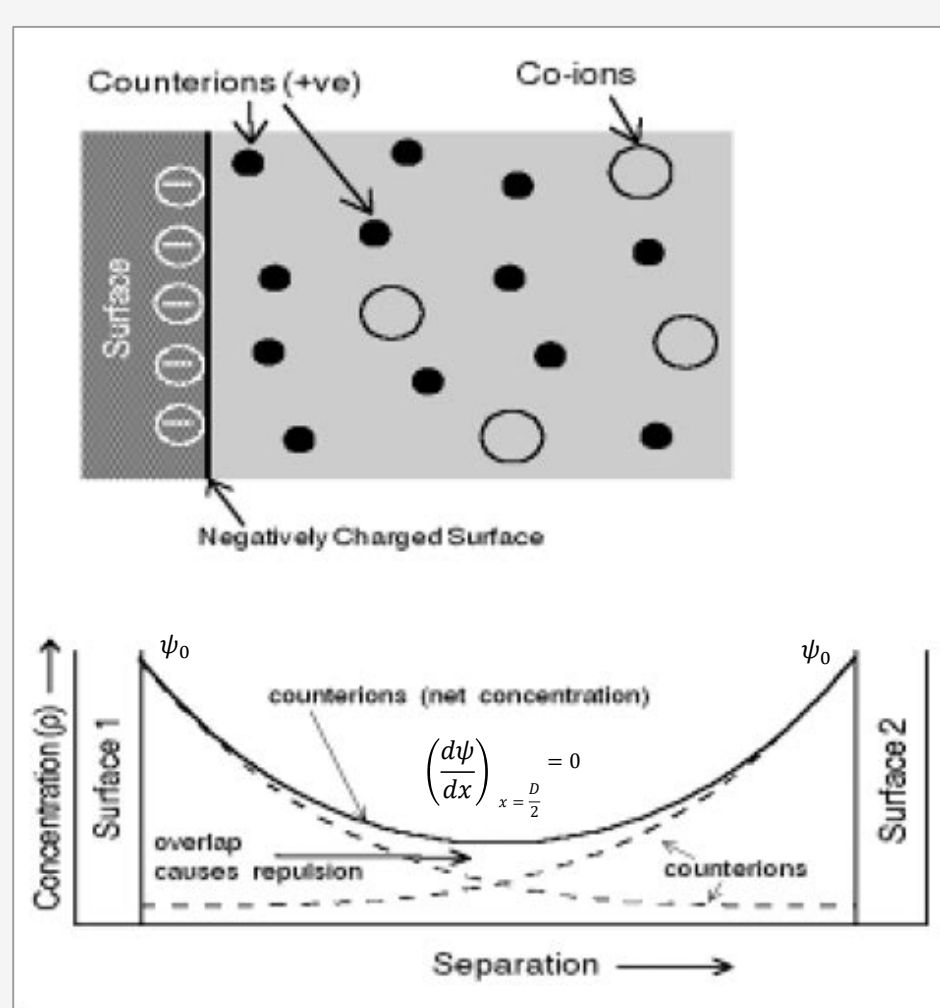
Doble capa elèctrica

- Hermann von Helmholtz (1853) introdueix el concepte de doble capa elèctrica entre una superfície carregada i una dissolució iònica. Suposa que es comporta com un dielèctric amb una capacitança constant que només depèn de la constant dielèctrica del solvent i del seu gruix.
- Louis G. Gouy (1910) i David L. Chapman (1913) observen que la capacitança de la doble capa depèn del potencial aplicat i de la concentració iònica de la dissolució. Apliquen la teoria de Debye-Hückel per calcular la variació del potencial electrostàtic dins de la doble capa i anomenen aquesta regió, amb una amplada mitjana igual a la longitud de Debye, κ^{-1} , *capa difusa*. Dins de l'aproximació de Debye-Hückel d'interaccions electrostàtiques més petites que l'energia tèrmica, aquesta variació ve donada per $\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x)$ per a superfícies grans (geometria plana) i per $\psi(r) = \psi_0(a/r) \exp\{-\kappa(r-a)\}$ per a partícules esfèriques de radi a .
- El model de la capa difusa de Gouy-Chapman no funciona per a càrregues iòniques elevades. Otto Stern (1924), proposa combinar el model de Helmholtz amb el de la capa difusa (DL), tenint en compte que la mínima distància a la qual els ions es poden apropar a la superfície és de la mida del radi iònic.
- D.C. Grahame (1947) proposa una modificació del model de Stern-Gouy-Chapman que té en compte una adsorció específica d'ions sobre la superfície carregada. D'aquesta manera, aquest model té tres regions: el pla interior de Helmholtz (IHP), el pla exterior (OHP) i la capa difusa (DL).



Esquema simplificat de la variació del potencial elèctric al voltant d'una superfície carregada.

Interacció electrostàtica entre dues dobles capes



Esquema d'una repulsió de doble capa entre dues superfícies carregades. Cada superfície està envoltada pel seu núvol de contraions i altres espècies iòniques.

- Superposició de dues dobles capes difuses, descrites per la teoria de Gouy-Chapman.
- Per a superfícies grans (geometria plana), quan la separació és més gran que la longitud de Debye ($D \gg \kappa^{-1}$) i suposant potencials de superfície grans, l'energia d'interacció és:

$$W = 64RT\kappa^{-1}c^*e^{-\kappa D}$$

- Per a partícules esfèriques petites, de radi a , amb dobles capes grans ($a < 5\kappa^{-1}$) i potencials de superfície petits, l'energia d'interacció és:

$$W = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^2 \psi_0^2 \left(\frac{e^{-\kappa D}}{D + 2a} \right)$$

Interacció electrostàtica entre cossos carregats

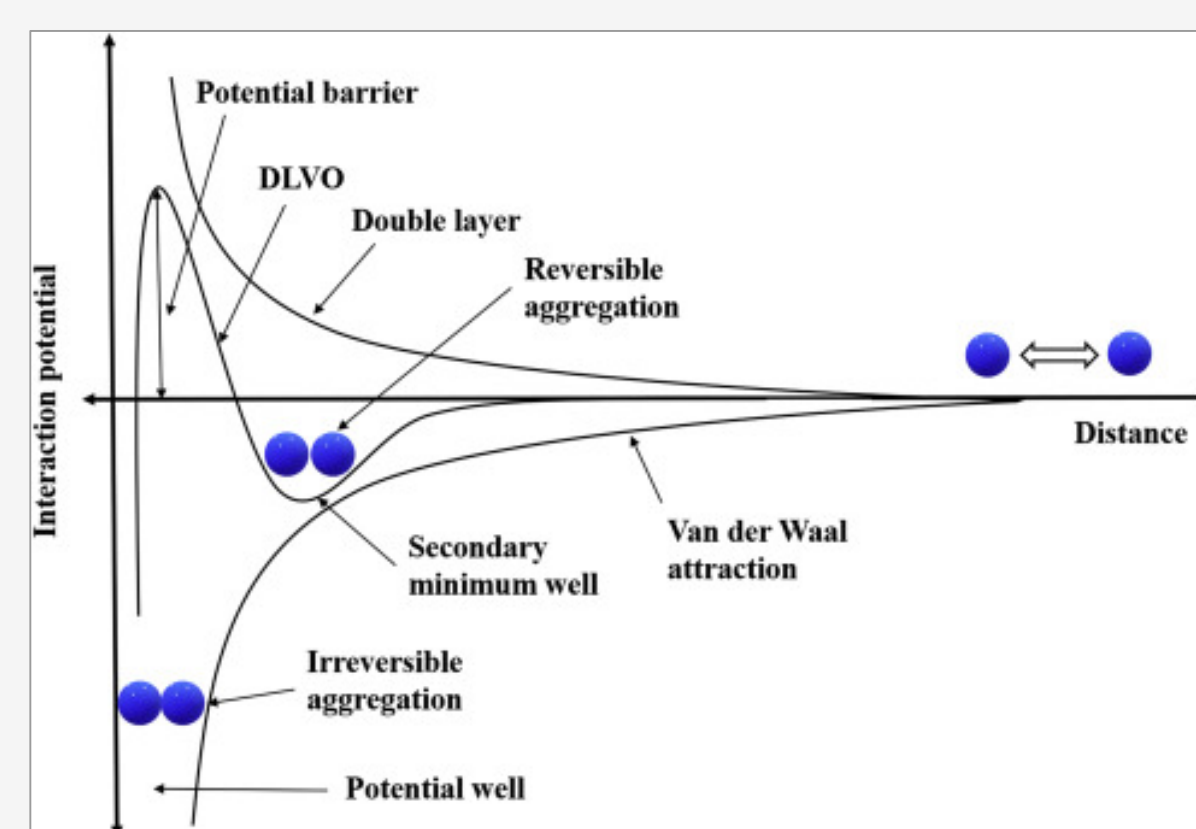
Geometria dels cossos amb superfícies D separades (D ≪ R)	Interacció "doble capa" elèctrica	
	Energia, W	Força, F = -dW/dD
Dos ions o petites molècules carregades	$\frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\exp(\kappa(a_i - r))}{r(1 + \kappa a_i)}$	$\frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{(1 + \kappa r)}{r^2(1 + \kappa a_i)} \exp(\kappa(a_i - r))$
Dues esferes o macromolècules de radi R ₁ i R ₂	$\left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) Z e^{-\kappa D}$	$\kappa \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) Z e^{-\kappa D}$
Esfera o macromolècula de radi R a prop d'una superfície plana	$R Z e^{-\kappa D}$	$\kappa R Z e^{-\kappa D}$

Energies W(D) i forces (F = -dW/dD) d'interacció de doble capa electrostàtiques entre superfícies de potencial constant similar de diferents geometries en funció de la constant d'interacció $Z = 64\pi\epsilon_0\epsilon_r (k_B T / e)^2 \tanh^2(z e \psi_0 / 4 k_B T)$.

Israelachvili, Jacob N., "Intermolecular and Surface Forces", 3rd Edition. Elsevier, 2011. Pag. 317.

Teoria DLVO d'estabilitat col·loidal

- Es desenvolupa als anys 1940 entre l'escola russa de B. Derjaguin i L. Landau i l'escola holandesa d'E. Verwey i T. Overbeek.
- Explica l'estabilitat cinètica de dispersions col·loïdals, mitjançant un balanç entre forces d'atracció (tipus Van der Waals) i de repulsió electrostàtica.
- Suposa una teoria de camp mig, tipus Debye-Hückel, a partir del potencial de superfície, no considera l'adsorció específica dels ions. No és vàlida per a ions multivalents dins de la doble capa.
- Es confirma experimentalment, entre 1940 i 1980, amb pel·lícules líquides adsorbides: estabilitat de pel·lícules sabonoses i de dispersions col·loïdals sòlides (sols) i inflament de partícules col·loïdals d'argila, entre d'altres.



Estabilitat col·loidal: potencial zeta

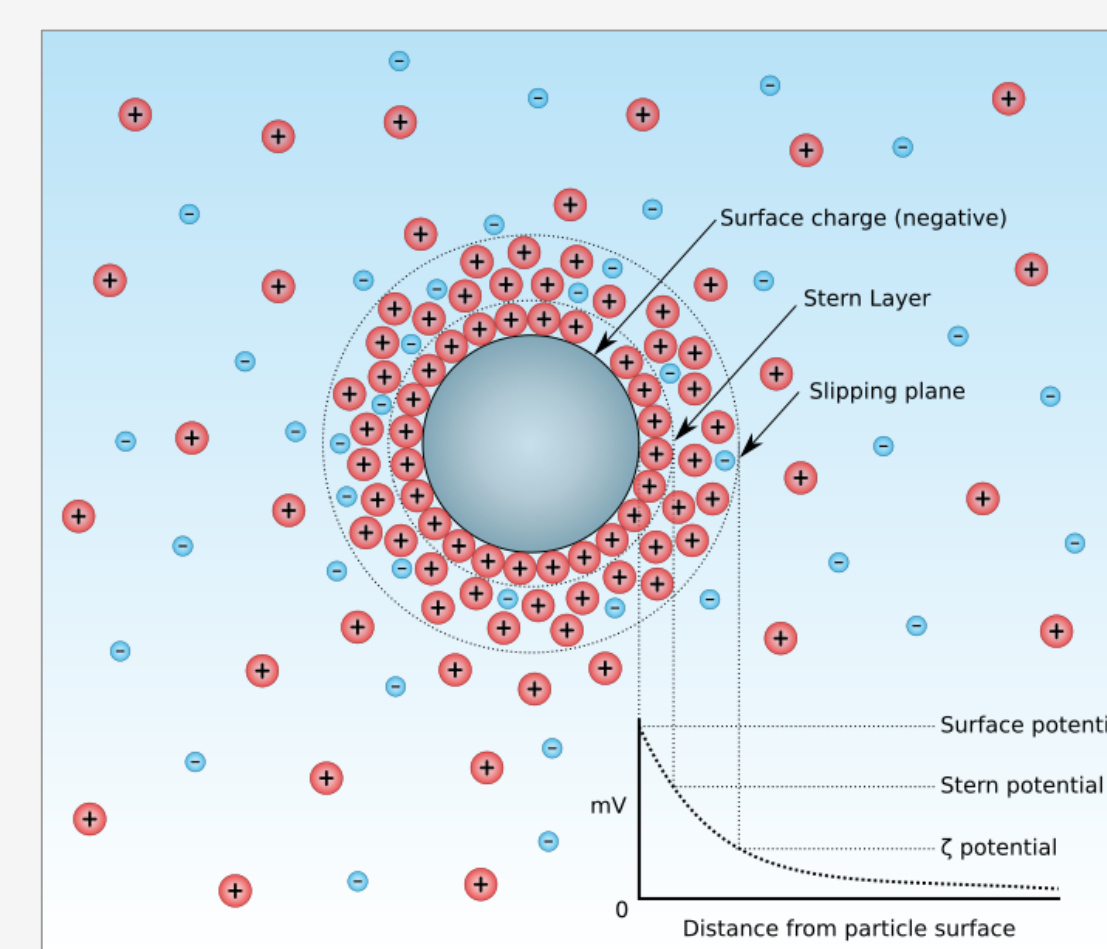
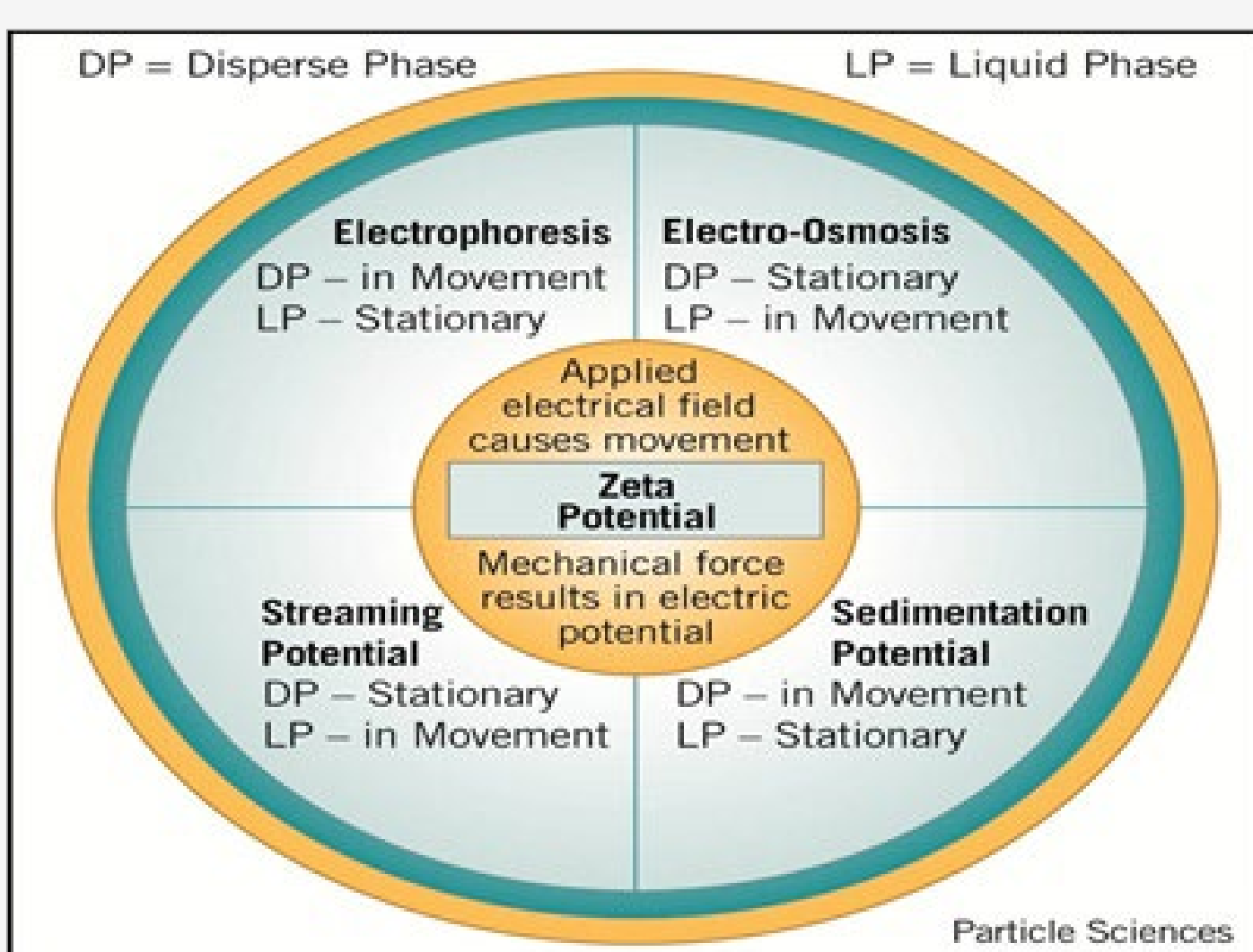


Diagrama de la concentració iònica i la diferència de potencial en funció de la distància a la superfície carregada d'una partícula suspesa en un medi de dispersió.

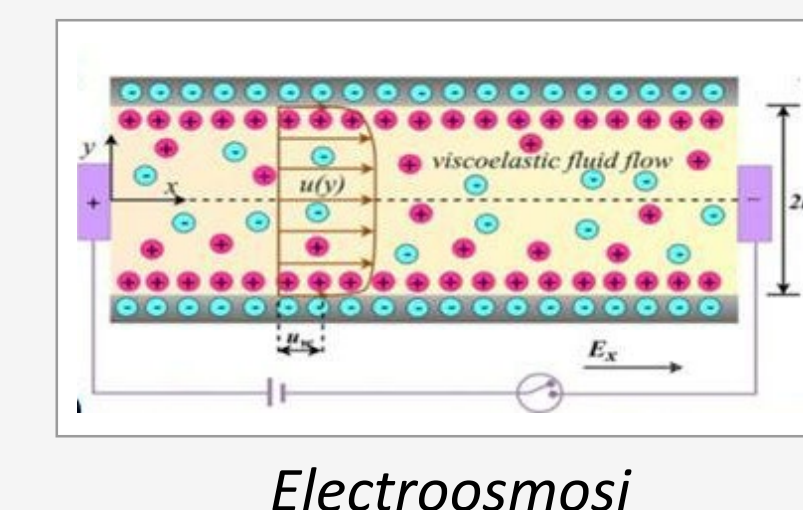
- El potencial zeta és la diferència de potencial entre el medi de dispersió i la capa estacionària de fluid adjunta a una partícula col·loïdal que es desplaça per mitjà d'un camp elèctric.
- L'estabilitat col·loïdal es pot inferir a partir del valor del potencial zeta:

Potencial zeta (mV)	Estabilitat col·loïdal
0 a 5	Coagulació ràpida o floculació
10 a 30	Inestabilitat incipient
30 a 40	Estabilitat moderada
40 a 60	Bona estabilitat
> 61	Estabilitat excel·lent

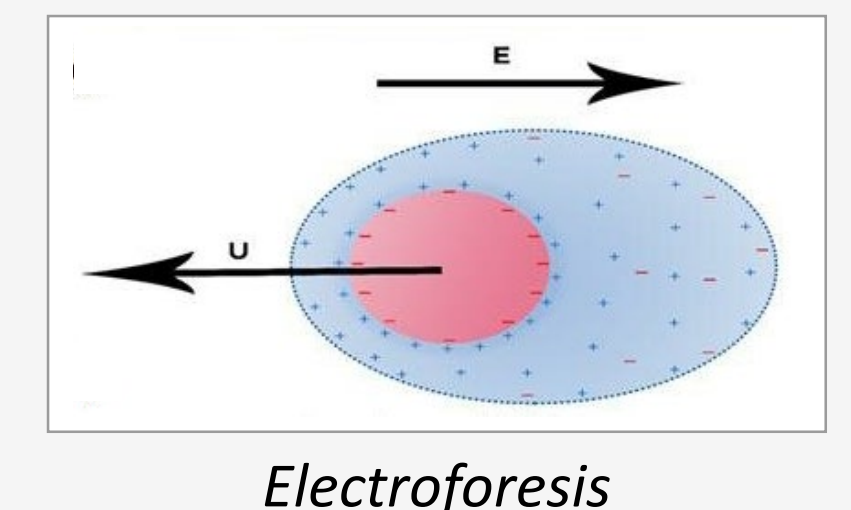
Fenòmens electrocinètics



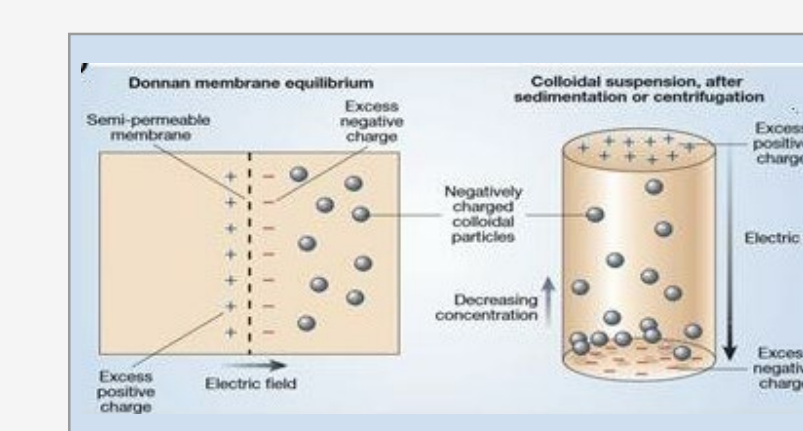
- Els fenòmens electrocinètics són una família d'efectes diferents que es produeixen en fluids heterogenis, en cossos porosos plens de fluid o en un flux ràpid sobre una superfície plana.
- Tots els fenòmens electrocinètics tenen en comú una doble capa elèctrica.
- La influència d'una força externa sobre la capa difusa genera el moviment tangencial d'un fluid respecte a una superfície carregada adjacent.
- La força externa pot ser: elèctrica, gradient de pressió, gradient de concentració o gravetat. A més a més, la fase mòbil pot ser fluida contínua o fase dispersa.



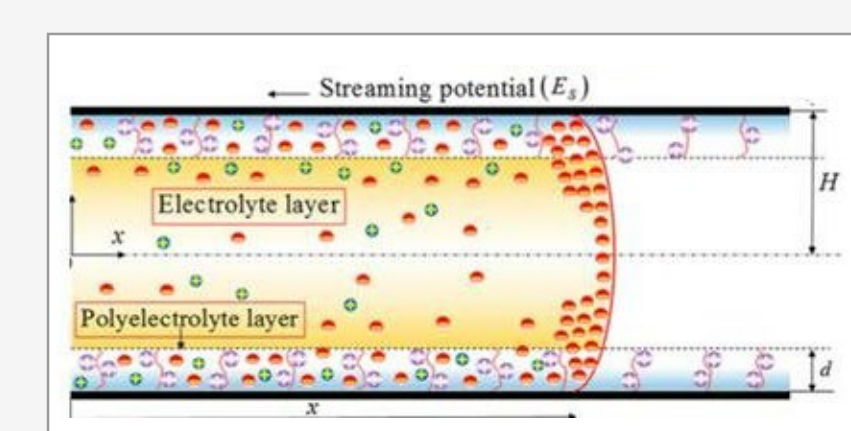
Electroosmosi



Electroforesis



Potencial de sedimentació



Potencial de flux