



Pós-Graduação Em Física

**Cinemática do Modelo Eletromecânico na
Espectroscopia de Impedância: Dinâmica,
Mobilidade e Difusão**

Adriel Jardim de Santana

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

2024



Pós-Graduação Em Física

Cinemática do Modelo Eletromecânico na Espectroscopia de Impedância: Dinâmica, Mobilidade e Difusão

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Adriel Jardim de Santana

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Maringá, 2024

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S232c

Santana, Adriel Jardim de

Cinemática do modelo eletromecânico na espectroscopia de impedância : dinâmica, mobilidade e difusão / Adriel Jardim de Santana. -- Maringá, PR, 2024.
138 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Espectroscopia de impedância. 2. Modelo eletromecânico. 3. Eletrolitos fortes. 4. Mobilidade iônica. 5. Difusão iônica. I. Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Freire, Fernando Carlos Messias, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 537.5

ADRIEL JARDIM DE SANTANA

CINEMÁTICA DO MODELO ELETROMECÂNICO NA ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA: DINÂMICA, MOBILIDADE E DIFUSÃO

Tese apresentada à Universidade Estadual de
Maringá, como requisito parcial para a
obtenção do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 26 de março de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Alexsander Ramos Duarte
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof. Dr. Manoel Messias Alvino de Jesus
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Resumo

Na literatura, diversos modelos são empregados para interpretar os dados experimentais de espectroscopia de impedância em fluidos iônicos, sendo um deles o modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa. Esse modelo eletromecânico incorpora elementos destinados a descrever o comportamento de uma partícula carregada em um fluido iônico, oscilando em proximidade à superfície do eletrodo, incluindo parâmetros como massa da partícula, constantes elásticas de superfície e de interação com o volume, além do coeficiente de amortecimento complexo. A construção desse modelo possibilita a obtenção de uma equação que descreve o deslocamento da partícula carregada ao longo do tempo, assim como a velocidade associada a essa oscilação. Com base na amplitude do deslocamento e da velocidade, é possível estabelecer relações teóricas entre esses parâmetros e propriedades das soluções iônicas, como mobilidade e difusão. O comportamento dessas propriedades, teoricamente descrito pelos parâmetros ajustados do modelo eletromecânico, é apresentado em função da frequência de oscilação da partícula, utilizando dados experimentais de espectroscopia de impedância em solução de cloreto de potássio. Essas propriedades, delineadas pelo modelo eletromecânico, manifestam dependência em relação à frequência de oscilação da partícula.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância, modelo eletromecânico, amplitude do deslocamento, amplitude da velocidade, mobilidade e difusão.

Abstract

In the literature, various models are employed in the interpretation of experimental impedance spectroscopy data for ionic fluids. One such model is the damped and forced harmonic oscillator with complex viscosity. This electromechanical model includes elements aimed at describing the behavior of a particle in an ionic fluid oscillating near the electrode surface, such as the particle's mass, surface elastic constant, interaction elastic constant with the volume, and complex damping coefficient. Constructing this model allows deriving the equation that describes the displacement of the charged particle as a function of time, as well as the velocity of this oscillating particle. Based on the displacement and velocity amplitudes of this particle, it is possible to relate certain properties of the solutions that the ions are subjected to, such as mobility and diffusion, for example. The behavior of these properties is theoretically presented through parameters obtained from fitting the electromechanical model to experimental impedance spectroscopy data for a potassium chloride solution. These properties described by the electromechanical model exhibit a dependence on the oscillation frequency of the particle.

Keywords: Impedance Spectroscopy, Electromechanical Model, displacement, velocity, mobility, diffusion.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida e permitir alcançar as conquistas que tive até hoje.

Quero dedicar este trabalho ao meu filho Antônio, que nasceu este ano e é minha felicidade em forma de um pingo de gente. Agradeço especialmente à minha esposa, Tamara, por todo o apoio, paciência e amor, por estar ao meu lado durante quase oito anos de estudos até alcançar este objetivo tão importante, o doutoramento.

Sou imensamente grato à minha família. Aos meus pais, José e Mariana, e à minha irmã, Beatriz, agradeço pelo apoio, paciência e por tudo que fizeram para contribuir com minha jornada pessoal e profissional.

Agradeço também aos amigos que fizeram parte da minha graduação sanduíche na Universidade de Coimbra, em Portugal, vocês me proporcionaram aprendizados e momentos inesquecíveis que contribuíram para meu crescimento pessoal e acadêmico. Como diz a frase: "Uma vez Coimbra, para sempre saudade."

Aos amigos da "salinha" de estudos da pós-graduação em Física da UEM, agradeço pelas conversas, brincadeiras, incontáveis cafés, confraternizações e pelas discussões que engrandeceram este trabalho. Vocês tornaram essa caminhada mais leve e enriquecedora.

Ao professor Dr. Fernando Carlos Messias Freire, meu orientador, agradeço pela paciência, humildade, sabedoria e confiança durante todo o processo de realização deste trabalho.

Aos professores do programa de pós-graduação em Física da UEM e às agências de fomento CAPES e CNPq, sou grato pelo apoio financeiro e pelas oportunidades que me permitiram chegar até aqui.

A todos, meu mais sincero agradecimento.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Agradecimentos	v
Introdução	1
1 Propriedades Eletroquímicas	5
1.1 Eletrolitos Fortes	5
1.2 Solvatação	6
1.3 Mobilidade Iônica	10
1.4 Coeficiente de Amortecimento	13
1.5 Difusão	14
2 Modelo Eletromecânico Para Interpretação da Espectroscopia de Impedância	19
2.1 Oscilador Harmônico: Modelo Simples	20
2.1.1 Equação Diferencial	21
2.1.2 Impedância Elétrica	23
2.2 Oscilador Harmônico: Modelo Completo	25
2.2.1 Impedância Elétrica	26
2.2.2 Deslocamento e Velocidade do Íon	31
2.3 Relação entre Impedância Elétrica e Velocidade do Íon Oscilante	34
2.3.1 Conexão com as Relações de Einstein–Smoluchowski e Stokes	38
3 Procedimentos Experimentais	44
3.1 Preparação e obtenção do espectro de impedância	45
3.2 Indutância Parasita	48
3.3 Solução de Cloreto de Potássio	51

4	Validação dos Modelos de Espectroscopia de Impedância	53
4.1	Ajuste do Espectro de Impedância Experimental	54
4.2	Espectro de Impedância Elétrica Teórico	58
5	Resultados e Análise	65
5.1	Espectro de Impedância	66
5.2	Amplitude do Deslocamento do Íon	68
5.3	Amplitude da Velocidade do Íon	75
5.3.1	Deslocamento e Velocidade	83
5.4	Mobilidade Iônica	86
5.5	Difusão Iônica	92
	Considerações Finais	100
A	Espectro de Impedância experimental de Soluções Eletrolíticas	103
A.1	KCl	104
A.2	NaCl	106
A.3	CaCl ₂	106
A.4	MgCl ₂	107
B	Espectro de Impedância Teórico	109
B.1	Solução de NaCl	109
B.2	Solução de CaCl ₂	114
B.3	Solução de MgCl ₂	118
C	Deslocamento, Velocidade, Mobilidade e Difusão Segundo o Modelo Eletromecânico para as Soluções de NaCl, CaCl₂ e MgCl₂	123
C.1	Amplitude do Deslocamento	123
C.2	Amplitude da Velocidade	125
C.3	Mobilidade	127
C.4	Módulo do Coeficiente de Difusão	129
	Referências Bibliográficas	132

Lista de Figuras

1.1	Dipolo elétrico de uma molécula de água.	7
1.2	Hidratação do cloreto de potássio.	7
2.1	Representação de um íon oscilando próximo ao eletrodo.	21
2.2	Representação de um íon oscilando na superfície do eletrodo.	30
3.1	Porta-amostra.	46
3.2	Espectro de impedância da água Milli-Q.	47
3.3	Analisador de impedância.	47
3.4	Espectro de impedância experimental da solução de KCl	48
3.5	Espectro de impedância do arranjo experimental	49
3.6	Indutância parasita com a impedância da célula eletrolítica.	50
4.1	Espectro de impedância experimental e teórico da solução de KCl	54
4.2	Espectro de impedância experimental e teórico da solução de KCl	56
4.3	Espectro de impedância teórico segundo o modelo simples.	60
4.4	Espectro de impedância teórico segundo o modelo completo.	62
5.1	Espectro de impedância teórico segundo o modelo simples.	66
5.2	Espectro de impedância teórico segundo o modelo completo.	67
5.3	Espectro de impedância para a solução d KCl de 5.1×10^{-4} M para os modelos simples e completo.	67
5.4	Componentes complexas da amplitude de deslocamento para o modelo sim- ples.	70
5.5	Amplitude de deslocamento das três concentrações segundo o modelo simples.	71
5.6	Parte real, imaginária e absoluta da amplitude de deslocamento segundo o modelo completo.	72
5.7	Amplitude de deslocamento das três concentrações segundo o modelos com.	73
5.8	Amplitude de deslocamento da solução de KCl a 5.1×10^{-4} M segundo os dois modelos.	75

5.9	Parte real, imaginária e absoluta da amplitude da velocidade do íon proposta pelo modelo simples.	77
5.10	Amplitude da velocidade das três concentrações segundo o modelo simples.	78
5.11	Parte real, imaginária e absoluta da amplitude da velocidade do íon proposta pelo modelo completo.	80
5.12	Amplitude da velocidade das três concentrações segundo o modelo completo.	81
5.13	Amplitude da velocidade do íon na solução de KCl a 5.1×10^{-4} M segundo os dois modelos.	82
5.14	Deslocamento e velocidade da partícula na solução de KCl a 5.1×10^{-4} M proposta pelos dois modelos.	84
5.15	Parte real, imaginária e absoluta da mobilidade do íon na solução de KCl a 5.1×10^{-4} M de acordo com o modelo simples.	87
5.16	Mobilidade iônica das três concentrações descrita pelo modelo simples.	88
5.17	Parte real, imaginária e absoluta da mobilidade do íon na solução de KCl a 5.1×10^{-4} M descrita pelo modelo completo.	89
5.18	Mobilidade iônica das três concentrações segundo o modelo completo.	90
5.19	Mobilidade do íon imerso na solução de KCl a 5.1×10^{-4} M proposta pelos dois modelos.	91
5.20	Parte real, imaginária e absoluta do coeficiente de difusão apresentada pelo modelo simples.	94
5.21	Difusão obtida para as três concentrações segundo o modelo simples.	95
5.22	Parte real, imaginária e absoluta do coeficiente de difusão na solução de KCl a 5.1×10^{-4} M segundo o modelo completo.	96
5.23	Difusão obtida para as três concentrações segundo o modelo completo.	97
5.24	Difusão da solução de KCl a 5.1×10^{-4} M proposta pelos dois modelos.	99
A.1	Espectro de impedância experimental da solução de KCl	105
A.2	Espectro de impedância experimental da solução de NaCl	106
A.3	Espectro de impedância experimental da solução de CaCl_2	107
A.4	Espectro de impedância experimental da solução de MgCl_2	108
B.1	Ajuste teórico do espectro de impedância da solução de NaCl segundo o modelo simples.	110
B.2	Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica de NaCl segundo o modelo simples.	112
B.3	Ajuste teórico do espectro de impedância da solução de NaCl conforme o modelo completo.	112

B.4	Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica de NaCl segundo o modelo completo.	114
B.5	Ajuste teórico do espectro de impedância da solução de CaCl ₂ segundo o modelo simples.	115
B.6	Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica de CaCl ₂ segundo o modelo simples.	116
B.7	Ajuste teórico do espectro de impedância da solução de CaCl ₂ conforme o modelo completo.	117
B.8	Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica de CaCl ₂ segundo o modelo completo.	117
B.9	Ajuste teórico do espectro de impedância da solução de MgCl ₂ segundo o modelo simples.	119
B.10	Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica de MgCl ₂ segundo o modelo simples.	120
B.11	Ajuste teórico do espectro de impedância da solução de MgCl ₂ conforme o modelo completo.	121
B.12	Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica de MgCl ₂ segundo o modelo completo.	122
C.1	Módulo da amplitude de deslocamento do íon na solução de NaCl conforme os dois modelos.	124
C.2	Comportamento da amplitude de deslocamento do íon na solução de CaCl ₂ conforme os dois modelos.	124
C.3	Amplitude de deslocamento do íon nas soluções de MgCl ₂ de acordo com os modelos utilizados.	125
C.4	Módulo da amplitude da velocidade do íon nas soluções de NaCl segundo os modelos empregados.	126
C.5	Amplitude da velocidade do íon na solução de CaCl ₂ conforme os dois modelos utilizados.	126
C.6	Comportamento da amplitude da velocidade do íon na solução de MgCl ₂ segundo os dois modelos.	127
C.7	Mobilidade do íon na solução de NaCl conforme os dois modelos empregados.	128
C.8	Mobilidade do íon na solução de CaCl ₂ segundo os dois modelos utilizados.	128
C.9	Variação da mobilidade do íon na solução de MgCl ₂ de acordo com os dois modelos utilizados.	129
C.10	Variação do coeficiente de difusão na solução de NaCl de acordo com os dois modelos empregados.	130

C.11 Comportamento do coeficiente de difusão da solução de CaCl_2 conforme os dois modelos.	130
C.12 Comportamento do coeficiente de difusão da solução de MgCl_2 conforme os dois modelos.	131

Lista de Tabelas

1.1	Número de moléculas de água solvatadas.	9
1.2	Valores das massas dos íons, íons hidratados e seus raios.	9
1.3	Valores da mobilidade iônica.	12
1.4	Valores da constante de amortecimento.	13
1.5	Valores do coeficiente de difusão de íons.	18
1.6	Dados da literatura para o coeficiente de difusão do KCl em água a 25 °C.	18
3.1	Diluições e concentrações molares obtidas.	46
4.1	Parâmetros do ajuste do espectro de impedância.	55
4.2	Valores dos parâmetros do ajuste do espectro de impedância.	58
4.3	Parâmetros constantes para os modelos eletromecânicos.	59
4.4	Resistência de platô.	61
4.5	Valores experimentais e teóricos da concentração e quantidade de moléculas.	64
A.1	Diluições e concentrações molares obtidas.	104
B.1	Parâmetros constantes para os modelos eletromecânicos.	110
B.2	Parâmetros do modelo simples para o espectro de impedância da solução de NaCl.	111
B.3	Valores dos parâmetros do ajuste do espectro de impedância.	113
B.4	Parâmetros constantes para os modelos eletromecânicos.	114
B.5	Parâmetros do modelo simples para o espectro de impedância da solução de CaCl ₂	116
B.6	Valores dos parâmetros do ajuste do espectro de impedância.	118
B.7	Parâmetros constantes para os modelos eletromecânicos.	119
B.8	Parâmetros do modelo simples para o espectro de impedância da solução de MgCl ₂	120
B.9	Valores dos parâmetros do ajuste do espectro de impedância.	122

Introdução

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) é uma poderosa ferramenta e de ampla utilidade para várias áreas da ciência que necessitam caracterizar as propriedades elétricas de materiais sólidos e líquidos, como, semicondutores ou dielétricos, além de explorar as reações que ocorrem na interface eletrodo-amostra. Condutividade, mobilidade das partículas condutoras, constante dielétrica e taxa de geração/recombinação de cargas são exemplos das propriedades elétricas que podem ser obtidas no estudo destes materiais. Já a capacitância da região interfacial, reação de adsorção e coeficiente de difusão são propriedades que podem ser extraídas relacionando-as com a interface eletrodo-amostra [1–4].

A técnica utilizada neste trabalho consiste em confinar a amostra entre dois eletrodos nos quais é aplicado um estímulo elétrico externo e obtendo assim, a resposta do sistema. A diferença de potencial aplicada nos eletrodos pode ter várias formas, porém, a mais comum é uma tensão alternada na forma senoidal. O equipamento utilizado para adquirir os dados experimentais é o analisador de impedância modelo Solartron 1260, que aplica nos eletrodos uma tensão alternada que percorre automaticamente o intervalo de frequência entre $10\mu\text{Hz}$ a 32MHz obtendo o espectro de impedância do conjunto eletrodo-amostra [1]. O conjunto eletrodo contendo a solução de amostra é denominado célula eletrolítica.

A princípio, antes que o analisador de impedância envie um sinal de tensão alternada, a célula eletrolítica encontra-se em equilíbrio termodinâmico e as forças que atuam nos íons do volume do eletrólito são isotrópicas e homogêneas. Quando a diferença de potencial é aplicada aos eletrodos, as propriedades físicas do sistema eletrodo-eletrólito sofrem mudanças, causando um efeito de polarização na interface da solução com as placas dos eletrodos. Todavia, como a espectroscopia de impedância é uma técnica de estado estacionário, ou seja, as propriedades do sistema não variam no tempo, é possível descrever os processos eletroquímicos realizando uma analogia, como, por exemplo, com circuitos elétricos.

Para interpretação dos dados obtidos de espectroscopia de impedância elétrica existem diversos modelos teóricos que buscam explicar estes dados considerando: circuitos elétricos

equivalentes composto por elementos passivos [5–10]; as propriedades macroscópicas [11–13]; os atributos comportamentais microscópicos que transcorrem no interior e na interface da amostra [14–16]; a dinâmica das cargas na interface dos eletrodos; modelos de difusão iônica [3, 4, 17–21]; as características eletromecânicas da amostra [6–8, 22–24].

A interpretação dos dados experimentais é guiada por diversos modelos teóricos, explorando desde circuitos elétricos equivalentes até comportamentos microscópicos, culminando no modelo eletromecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa. O objetivo deste trabalho está focado em apresentar e discutir algumas propriedades relacionadas ao modelo eletromecânico utilizado para a interpretação da espectroscopia de impedância que consideram as características eletromecânicas da amostra, proposto na literatura como modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa [7, 22–24].

Esta vertente de modelos eletromecânicos foi apresentada na literatura primeiramente por Hugo Sanabria e John Miller [6]. Sanabria e Miller perceberam que dados experimentais da condutância de alguns fluidos iônicos, no caso soluções aquosas salinas, apresentaram o mesmo comportamento que um sistema massa-mola. A conclusão obtida por eles foi que é possível descrever os dados experimentais de espectroscopia de impedância considerando um modelo fundamentado em um íon oscilando próximo à superfície condutora, executando um movimento harmônico amortecido e forçado.

O modelo proposto por Sanabria e Miller não consegue descrever o comportamento da EI das soluções eletrolíticas em baixas frequências. Esse problema foi a motivação de Freire e Marques [8], que propuseram uma extensão do modelo do oscilador harmônico, dando maior enfoque aos efeitos superficiais, a que o íon oscilante está submetido.

Na sequência, foram propostas algumas modificações e considerações acerca do modelo eletromecânico [7, 22–24], que levam em conta que o comportamento do fluido é não newtoniano e, por isso, não poderia ser descrito apenas por uma viscosidade linear. Com isso, foi necessário incorporar um regime de comportamento difusivo anômalo para os íons. Esse comportamento é descrito matematicamente por derivadas fracionárias na equação de difusão. Desse modo, existem dois tipos de processos: uma difusão normal e outra anômala, caracterizada pelo coeficiente fracional $\gamma = 1 - \alpha$, com $0 < \alpha < 1$. Assim, usando a teoria de Stoke's, foi possível alterar a viscosidade e escrevê-la em duas partes, uma real e outra imaginária, ou seja, uma viscosidade complexa.

Através dessa modificação e considerando as propriedades eletroquímicas da solução eletrolítica utilizada como amostra, o modelo eletromecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa mostrou descrever muito bem os dados experimentais de espectroscopia de impedância com uma boa concordância entre a curva experimental e teórica no regime de baixas frequências. Subsequentemente, modificações

foram feitas para promover também um ótimo ajuste a altas frequências, considerando a corrente de deslocamento no interior da célula eletrolítica, que, no modelo eletromecânico, foi representado por uma constante elástica adicionada em paralelo ao íon oscilante com as demais partículas do volume.

O modelo eletromecânico, que incorpora modificações relacionadas à viscosidade complexa e à interação com o volume, será referido como “modelo completo”. Esse modelo demonstra habilidade para descrever o espectro de impedância elétrica em todas as faixas de frequências. A partir da análise do oscilador harmônico governado pela partícula, conforme descrito pelo modelo completo, torna-se possível abordar conceitos cinemáticos da partícula, como o deslocamento máximo em relação à sua posição de equilíbrio e sua velocidade máxima.

Uma vez obtido o comportamento da velocidade da partícula no interior da solução eletrolítica, torna-se viável estabelecer relações com outros conceitos. Através da relação de Stokes, é possível determinar a mobilidade dessa partícula no interior da solução. Além disso, utilizando a relação de Einstein–Smoluchowski, é possível descrever o comportamento da difusão no interior dessa célula eletrolítica. Essas relações entre a velocidade, mobilidade e difusão proporcionam uma compreensão abrangente do comportamento da partícula no contexto eletroquímico.

Nesse sentido, este trabalho abordará, no capítulo 1, propriedades eletroquímicas cruciais das soluções salinas, utilizadas para validar o modelo eletromecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado na interpretação da espectroscopia de impedância, conforme proposto no capítulo 2. Além dos modelos de interpretação para os dados de espectroscopia de impedância, o capítulo 2 oferecerá uma proposta de reescrita de algumas propriedades eletroquímicas, como mobilidade e difusão.

O capítulo 3 descreve os procedimentos experimentais empregados para obter as curvas experimentais de espectroscopia de impedância, juntamente com considerações sobre o aparato experimental. Esses dados experimentais serão utilizados para validar os modelos eletromecânicos desenvolvidos no capítulo 2. Assim, o capítulo 4, tem em vista validar os modelos apresentando os ajustes teóricos desses dados experimentais, incluindo os parâmetros determinados na rotina de ajuste. Além disso, será exposto o espectro de impedância teórico, considerando apenas a célula eletrolítica, desconsiderando as contribuições da montagem experimental no espectro de impedância obtido.

Ainda considerando o último capítulo, capítulo 5, sua finalidade é expor o comportamento de algumas propriedades eletroquímicas propostas na reescrita realizada no capítulo 2, utilizando como base os parâmetros obtidos no capítulo 4. De maneira mais detalhada, esse capítulo final apresenta o comportamento da partícula oscilante em termos da amplitude do deslocamento, amplitude da velocidade, mobilidade e difusão, todos descritos

de acordo com os modelos de interpretação de espectroscopia propostos.

Por fim, serão apresentadas as considerações finais e as perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Propriedades Eletroquímicas

Uma solução é o resultado da mistura de duas ou mais substâncias, sendo que aquela que está presente em maior quantidade é conhecida como solvente, enquanto as outras são referidas como solutos. Um exemplo notável desse fenômeno é a água, que exibe propriedades solventes, sendo capaz de dissolver uma ampla gama de substâncias [25].

Quando um soluto se dissolve em um solvente, podem surgir reações eletroquímicas na solução. A natureza dessas reações está intimamente ligada às propriedades das substâncias presentes na solução, incluindo se o solvente é polar ou apolar, se o soluto é classificado como eletrólito ou não, e se ele se enquadra na categoria de eletrólito forte ou fraco.

Neste capítulo, serão apresentadas algumas propriedades e características das soluções que serão abordadas ao longo deste trabalho.

1.1 Eletrolitos Fortes

As soluções apresentam propriedades físico-químicas essenciais, sendo a condutividade elétrica da solução um exemplo significativo. Essa propriedade decorre da mobilidade de partículas carregadas, conhecidas como íons, que estão presentes na solução. Substâncias que, quando em solução aquosa, não geram íons são denominadas não-eletrólitos e não afetam a condutividade elétrica da água. Por outro lado, substâncias que, ao serem dissolvidas em solução aquosa, aumentam a condutividade da água são chamadas de eletrólitos. Essa condução de corrente elétrica ocorre devido à dissociação das moléculas do soluto [26], como exemplificado pelo eletrólito AB em solução aquosa, que se divide em um cátion A^+ e um ânion B^- , isto é,



A água pura apresenta uma baixa condutividade elétrica devido à sua baixa concentração de íons de hidrogênio H^+ e íons hidroxila OH^- . O aumento da condutividade da água quando ela é exposta a uma solução eletrolítica depende tanto da concentração do eletrólito quanto da natureza desse eletrólito, ou seja, se ele é classificado como fraco ou forte [26].

Os eletrólitos fracos estão presentes na solução predominantemente na forma de moléculas, com apenas uma pequena fração deles existindo como íons. Isso significa que os eletrólitos fracos não se dissociam completamente na solução. Por exemplo, o ácido acético ($HC_2H_3O_2$) em solução aquosa existe principalmente na forma de moléculas $HC_2H_3O_2$, com apenas uma pequena parte na forma de íons H^+ e $C_2H_3O_2^-$ [25].

Em contraste, os eletrólitos fortes estão presentes na solução quase que totalmente na forma de íons, o que significa que eles se dissociam completamente em solução. Por exemplo, o cloreto de sódio ($NaCl$), quando em solução aquosa, se dissocia em íons Na^+ e Cl^- [25, 26].

Em termos gerais, a alta concentração de íons livres contribui para o aumento da condutividade elétrica da água. Portanto, os não-eletrólitos, que não formam íons, não alteram a condutividade da água. Os eletrólitos fracos disponibilizam apenas uma pequena fração de seus compostos na forma de íons, tendo assim um efeito limitado na condutividade da água. Por outro lado, os eletrólitos fortes disponibilizam quase que completamente suas moléculas na forma de íons dissociados, resultando em um significativo aumento na condutividade da água.

1.2 Solvatação

Quando uma substância iônica é dissolvida em água, as moléculas que compõem o soluto se separam e, conseqüentemente, são envolvidas por moléculas de água. A molécula de água possui um átomo central de oxigênio que é mais eletronegativo do que o átomo de hidrogênio. Isso resulta em uma densidade eletrônica na ligação oxigênio-hidrogênio deslocada para a proximidade do átomo de oxigênio. Como resultado, uma carga parcial negativa δ^- se acumula no átomo de oxigênio, enquanto uma carga parcial positiva δ^+ se manifesta no átomo de hidrogênio [25]. A Figura 1.1 ilustra a molécula de água com suas respectivas cargas parciais, caracterizando a molécula de água uma molécula polar.

As moléculas de água que cercam o cátion se alinham de tal forma que as extremidades negativas de seus dipolos apontam na direção do íon positivo. Enquanto isso, o ânion é envolto por moléculas de água que se alinham com a parte de densidade de carga positiva da molécula de água voltada para o íon negativo [25, 27–29]. Esse íon, dentro de uma

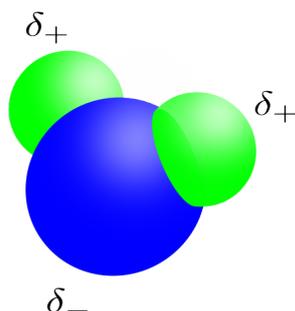


Figura 1.1: Representação de uma molécula de água com suas cargas parciais constituindo um dipolo elétrico.

espécie de “casca” formada por moléculas de água, é chamado de íon hidratado. A Figura 1.2 ilustra o processo de hidratação dos íons de cloreto de potássio.

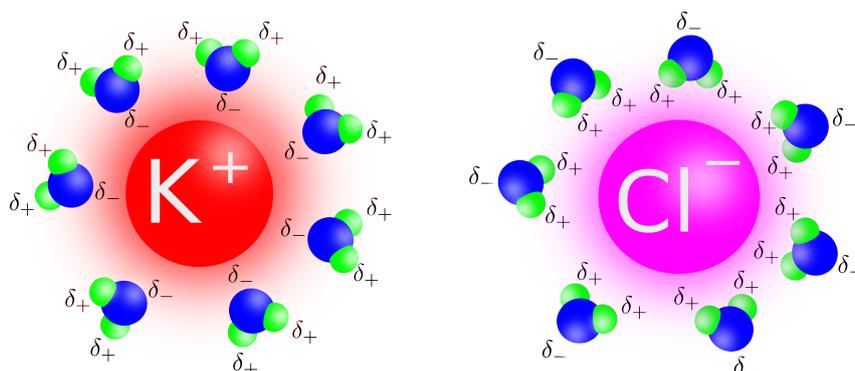


Figura 1.2: Hidratação dos íons do cloreto de potássio dissociados em solução aquosa.

Em termos gerais, quando uma partícula do soluto está cercada por moléculas do solvente, diz-se que o íon está solvatado. A hidratação é um exemplo específico desse fenômeno de solvatação [27].

A camada de moléculas de água orientadas que envolve o íon desempenha um papel crucial na neutralização da carga do íon e na redução da atração entre íons de cargas opostas a longas distâncias dentro da solução. Isso significa que o solvente atua como um isolante, impedindo que os íons interajam fortemente uns com os outros [27].

Embora haja a possibilidade de uma segunda camada de solvatação ao redor dos íons, a quantidade de moléculas de água na primeira camada e a configuração que elas adotam dependem da carga e do diâmetro do íon [29–31]. A organização das moléculas de água ao redor dos íons resulta em uma ligação mais forte entre a molécula de água e o íon do que entre duas moléculas de água, o que torna desafiador remover uma molécula de água da primeira camada de solvatação de um íon [30, 32].

O tamanho dos íons exerce uma influência significativa no ordenamento eletrostático das moléculas de água solvatadas. Por exemplo, ao tratar de um íon com um raio pequeno, as moléculas de água conseguem se aproximar mais de seu centro, resultando em uma atração eletrostática forte com o dipolo da água. Esse cenário contribui para um extenso ordenamento eletrostático das moléculas de água ao redor do íon. Em contrapartida, as moléculas de água não conseguem se aproximar do centro de um íon com um raio grande, o que resulta em interações eletrostáticas mais fracas entre o íon e as moléculas de água. Isso leva a um ordenamento eletrostático menos pronunciado [28, 30, 33]. O ordenamento eletrostático refere-se à disposição organizada das moléculas de água em torno do íon, devido às interações eletrostáticas entre o dipolo da água e a carga do íon, criando uma estruturação específica da solvatação.

Além do tamanho dos íons, o sinal de sua carga também desempenha um papel crucial no ordenamento eletrostático das moléculas de água ao seu redor. Quando comparamos um cátion e um ânion de raios iguais, é evidente que eles não provocam os mesmos efeitos na solvatação. Isso ocorre devido à morfologia da molécula de água, na qual a carga negativa (δ^-) no dipolo da água está localizada no centro da molécula, enquanto a carga positiva (δ^+) se encontra próxima da parte externa da molécula de água, conforme ilustrado na figura 1.1. Portanto, um ânion pode se aproximar e interagir de forma mais intensa com um dipolo de água do que um cátion, resultando em um ordenamento eletrostático diferenciado em função do tipo de carga dos íons [28, 30, 34–36].

A literatura apresenta diversas abordagens para estimar a quantidade de moléculas de água solvatadas pelos íons em uma solução aquosa. Essas estimativas podem ser obtidas por meio de diversos métodos [37], tais como difração de raios-X, simulação computacional Monte Carlo, simulação computacional de dinâmica molecular, cálculos em mecânica quântica, espectroscopia Raman em conjunto com cálculos em mecânica quântica e espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X estendida.

A tabela 1.1 apresenta os valores de hidratação da primeira camada para vários íons. Para obter as quantidades médias de moléculas hidratadas (n_H), foram realizadas médias dos valores encontrados nas respectivas referências. Isso se deve ao fato de que os valores individuais de n_H encontrados na literatura podem não ser exatamente idênticos.

Tabela 1.1: Número de moléculas de água que cada íon contém na primeira camada de hidratação.

Íon	n_H	Referências
Li ⁺	3,82	[28, 38–44]
Na ⁺	5,49	[28, 40, 44–47]
K ⁺	6,79	[28, 40, 44, 47, 48]
Rb ⁺	6,33	[28, 38, 44, 45, 49]
Mg ²⁺	6,00	[50–52]
Ca ²⁺	7,60	[50, 53–56]
F ⁻	6,20	[44, 57]
Cl ⁻	7,27	[42, 44, 45, 57]
Br ⁻	7,60	[44, 57]
I ⁻	7,95	[42, 44, 57]

Quando um íon está em uma solução, ele é cercado por moléculas de água que formam sua camada de solvatação, resultando em uma partícula com uma massa total maior do que a do íon sozinho. Essa massa da partícula, juntamente com as moléculas de água da camada de solvatação, é chamada de massa hidratada (m_H). A tabela 1.2 apresenta os valores das massas dos íons ($m_{\text{íon}}$) e dos íons hidratados (m_H), considerando que a massa de uma molécula de água é $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,99 \times 10^{-26}$ kg e que os íons solvatam uma quantidade de moléculas de água n_H , conforme descrito na tabela 1.1.

Tabela 1.2: Valores das massas dos íons e dos íons hidratados, sendo a massa da água $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,99 \times 10^{-26}$ kg, e o raio dos íons hidratados [31].

Íons	$m_{\text{íon}}$ $\times 10^{-26}$ kg	m_H $\times 10^{-26}$ kg	$r_{\text{íon}}$ $\times 10^{-10}$ m	r_H $\times 10^{-10}$ m
Li ⁺	1,152	12,584	0,69	2,41
Na ⁺	3,818	20,218	1,02	2,18
K ⁺	6,492	26,794	1,38	2,12
Rb ⁺	14,192	33,109	1,49	2,13
Mg ²⁺	4,036	21,976	0,72	2,99
Ca ²⁺	6,655	29,379	1,00	2,71
F ⁻	3,155	21,693	1,33	2,12
Cl ⁻	5,887	27,609	1,81	2,24
Br ⁻	13,268	35,992	1,96	2,31
I ⁻	21,072	44,843	2,20	2,46

A tabela 1.2 também apresenta os valores dos raios dos íons hidratados [31]. O raio hidratado é definido como a soma do raio do íon sem hidratação ($r_{\text{íon}}$) e a espessura da

camada de moléculas de água solvatada ao redor do íon (Δr), ou seja, $r_H = r_{\text{ion}} + \Delta r$ [31, 37].

De forma geral, neste trabalho, as propriedades da partícula oscilante, como massa e raio, serão consideradas em suas formas hidratadas, uma vez que a partícula oscilante está sempre imersa em um meio aquoso.

1.3 Mobilidade Iônica

Na ausência de forças externas atuando sobre a solução, o movimento dos íons em uma solução permanece aleatório. No entanto, quando um campo elétrico externo é aplicado, isso influencia o movimento dos íons, resultando na ordenação de seus deslocamentos. Isso ocorre devido à presença de uma força elétrica externa que atua sobre os íons da solução, induzindo um fluxo migratório dos íons ao longo da solução [58]. Esse fenômeno está diretamente relacionado à mobilidade iônica, que será discutida nesta seção.

Em uma configuração em que uma solução se encontra entre dois eletrodos de placas paralelas, os quais estão separados por uma distância d e submetidos a uma diferença de potencial U_{ddp} , e considerando que d é significativamente menor do que as dimensões dos eletrodos, como a área das placas, é possível determinar o campo elétrico \vec{E} aplicado na solução. Nessa configuração, o campo elétrico pode ser tratado como uniforme, e sua magnitude pode ser expressa da seguinte forma:

$$|\vec{E}| = E = \frac{U_{\text{ddp}}}{d}. \quad (1.1)$$

Ao se tratar de um íon carregado com uma carga $q = ze$, onde z representa o número de unidades de carga do íon e e é a carga elementar, o módulo da força elétrica $F_{\text{elétrica}}$ experimentada por esse íon é dado por

$$\begin{aligned} F_{\text{elétrica}} &= zeE, \\ F_{\text{elétrica}} &= zeE, \\ F_{\text{elétrica}} &= \frac{q\Delta U}{d}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

A força resultante da interação entre o campo elétrico e a carga do íon é responsável por acelerar o íon em direção ao eletrodo, com o sentido do movimento dependendo do sinal da carga do íon. Para cátions, a aceleração é no sentido do eletrodo com carga negativa, enquanto para ânions, a aceleração é no sentido do eletrodo com carga positiva. No entanto, à medida que os íons se deslocam no interior do solvente, eles também encontram uma força contrária ao seu movimento. Essa força de resistência surge devido ao atrito

entre o íon e as outras partículas da solução, e sua magnitude é diretamente proporcional à velocidade do íon.

Considerando um íon como uma esfera de raio r em movimento com velocidade v dentro de uma solução com viscosidade η , a força de atrito que atua sobre ele pode ser determinada utilizando a fórmula de Stokes. A Lei de Stokes relaciona a força de atrito com a viscosidade do solvente e é expressa pela seguinte equação [58]:

$$F_{\text{Stokes}} = 6\pi\eta rv. \quad (1.3)$$

Essa equação descreve como a força de atrito, também conhecida como força de Stokes F_{Stokes} , é diretamente proporcional ao raio da esfera r , à viscosidade do solvente η e à velocidade da partícula v .

A força elétrica e a força de atrito atuam na mesma direção, mas em sentidos opostos. Quando a resultante das duas forças se torna nula, ou seja, quando o módulo da força elétrica, responsável pela aceleração do íon, se iguala ao módulo da força de atrito, responsável pela resistência viscosa e pelo retardo do movimento do íon, o íon alcança uma velocidade terminal chamada velocidade de deriva, denotada por v_d [58]. A velocidade de deriva ocorre quando a força resultante é zero, e nesse ponto, tem-se:

$$\begin{aligned} F_{\text{elétrica}} &= F_{\text{Stokes}}, \\ qE &= 6\pi\eta rv, \\ v_d &= \frac{qE}{6\pi\eta r}. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Observando a equação (1.4), é possível perceber que a velocidade terminal do íon está diretamente relacionada com o campo elétrico aplicado. Essa relação de proporcionalidade pode ser expressa da seguinte maneira:

$$v_d = \mu E, \quad (1.5)$$

onde μ representa a mobilidade do íon no meio e é uma constante de proporcionalidade que conecta o campo elétrico à velocidade terminal do íon. A mobilidade iônica, denotada por μ , pode ser calculada utilizando a fórmula:

$$\mu = \frac{q}{6\pi\eta r}. \quad (1.6)$$

A mobilidade iônica é um parâmetro que descreve como os íons se movem em resposta a um campo elétrico aplicado em um meio viscoso. A tabela 1.3 apresenta os valores

conhecidos na literatura da mobilidade de alguns íons.

Tabela 1.3: Valores da mobilidade iônica em água a uma temperatura de 25 °C [58].

Cátions	μ [$\times 10^{-8}$ m ² s ⁻¹ V ⁻¹]	Anion	μ [$\times 10^{-8}$ m ² s ⁻¹ V ⁻¹]
Li ⁺	4,01	F ⁻	5,70
Na ⁺	5,19	Cl ⁻	7,91
K ⁺	7,62	Br ⁻	8,09
Rb ⁺	7,92	I ⁻	7,96
Mg ²⁺	5,50		
Ca ²⁺	6,17		

A condutividade elétrica de uma solução está diretamente relacionada à carga transportada através do íon, sendo a velocidade de deriva um fator determinante na taxa de transporte de carga. Portanto, quanto maior a velocidade terminal, maior será a condutividade da solução. Com base nesse princípio, espera-se que a condutividade diminuísse com o aumento da viscosidade η da solução ou com o aumento do raio r do íon.

No entanto, essa relação não se aplica universalmente a todos os íons. Embora tenha sido confirmada experimentalmente para íons volumosos, não se aplica aos íons pequenos [58]. Por exemplo, ao comparar os raios iônicos de dois íons pequenos de mesma carga, como lítio e rubídio, na tabela 1.2, esperava-se que a mobilidade do íon menor, Li⁺, fosse maior do que a do íon maior, Rb⁺. No entanto, ao observar os valores de mobilidade desses íons apresentados na tabela 1.3, percebe-se que a mobilidade do íon de Rb⁺ é maior [58].

Essa aparente incoerência é resolvida quando consideramos o raio utilizado na lei de Stokes como sendo o raio do íon hidratado, também conhecido como raio efetivo. O raio efetivo leva em consideração todas as moléculas de H₂O que estão carregadas pelo íon em sua camada de hidratação. Íons menores geram campos elétricos mais intensos do que íons maiores. Por exemplo, ao considerar uma esfera de raio r' em torno de um íon de raio r , o campo elétrico na superfície da esfera de raio r' é proporcional à carga interna q_{int}/r'^2 , e quanto menor o raio r' , mais intenso é o campo.

Portanto, íons menores tendem a ser mais extensivamente solvatados do que íons maiores, como discutido na seção anterior sobre solvatação. Como resultado, um íon com um pequeno raio iônico pode ter um raio hidratado consideravelmente maior devido ao fato de arrastar muitas moléculas de água solvatadas pela solução enquanto se move de um local para outro [58]. Isso explica por que a mobilidade iônica pode não seguir a intuição com base no tamanho do íon desidratado, mas sim no tamanho efetivo que leva em consideração a hidratação.

1.4 Coeficiente de Amortecimento

A mobilidade iônica pode ser relacionada ao coeficiente de amortecimento c , como discutido na seção 1.3. A equação (1.6) descreve essa relação, onde o coeficiente c é definido como:

$$c = 6\pi r\eta. \quad (1.7)$$

Nesta equação, η representa a viscosidade do solvente e r é o raio hidratado do íon na solução, levando em consideração a camada de hidratação.

A equação de mobilidade (1.6) pode ser reescrita em termos do coeficiente de amortecimento, conforme a equação:

$$\mu = \frac{q}{c}. \quad (1.8)$$

Isolando o coeficiente c nessa equação, obtêm-se:

$$c = \frac{q}{\mu}. \quad (1.9)$$

Essa relação demonstra como a mobilidade do íon está diretamente ligada ao coeficiente de amortecimento, que, por sua vez, depende do raio hidratado do íon e da viscosidade do solvente.

A partir dos dados fornecidos na tabela 1.3, podemos calcular os valores do coeficiente de amortecimento c para os diversos íons usando a equação 1.9. Os resultados são apresentados na tabela 1.4.

Tabela 1.4: Valores da constante de amortecimento dos íons em água a uma temperatura de 25 °C

Cátions	$c [\times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}]$	Anion	$c [\times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}]$
Li ⁺	4,00	F ⁻	2,81
Na ⁺	3,09	Cl ⁻	2,03
K ⁺	2,10	Br ⁻	1,98
Rb ⁺	2,02	I ⁻	2,01
Mg ²⁺	2,91		
Ca ²⁺	2,60		

Os valores apresentados na tabela 1.4 serão empregados no cálculo dos parâmetros do modelo de impedância elétrica, conforme descrito no capítulo 2, para a análise da solução em questão.

1.5 Difusão

Às 6 horas da manhã, alguém na cozinha derrama água quente para coar um café, e instantaneamente o delicioso cheiro do café se espalha. Alguns segundos depois, outra pessoa sente o inebriante aroma do café que está sendo coado na cozinha. Esse é um exemplo do fenômeno conhecido como difusão.

A difusão ocorre quando existe uma diferença de concentração em um meio. Em uma dada região A desse meio, há muitas partículas X por unidade de volume, enquanto em outra região B do mesmo meio, a quantidade de partículas X por unidade de volume é muito menor. Portanto, a região A possui uma concentração mais elevada de partículas X do que a região B , resultando em uma distribuição não uniforme de partículas. Com o passar do tempo, as partículas X migram da região mais concentrada para a menos concentrada. Vale destacar que, embora a diferença de concentração tenha sido mencionada como um fator para a difusão, esse processo está relacionado às diferenças de potencial eletroquímico na substância.

No exemplo citado, as partículas que carregam o aroma do café se dispersam da cozinha, que é a região mais concentrada, e uma parte delas se move em direção ao quarto, que é a região menos concentrada. A taxa de migração dessas partículas pode ser quantificada ao considerar um volume de partículas que passa por uma porta com área A em um determinado intervalo de tempo. De maneira geral, a taxa de migração de uma propriedade é medida através do fluxo, J , que representa a quantidade dessa propriedade que atravessa uma determinada área em um intervalo de tempo específico, dividida pela área e pela duração desse intervalo [58].

Quando existem gradientes de concentração em uma substância ou gradientes de temperatura, ocorre um fluxo de partículas ou calor que busca homogeneizar a concentração ou a temperatura. Experimentalmente, observou-se que o fluxo de uma propriedade geralmente é proporcional à primeira derivada de outra propriedade relacionada. A proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração é descrita pela primeira lei de difusão de Fick:

$$J = -D\nabla C. \quad (1.10)$$

Na equação 1.10, o fluxo de matéria é representado por J , o coeficiente de difusão

da substância é D , e o gradiente de concentração é denotado por ∇C . Essa lei implica que, quando a concentração varia significativamente com a posição, ou seja, quando há um gradiente de concentração acentuado, a difusão ocorre de forma rápida, resultando em um alto fluxo de matéria. Em contrapartida, se o gradiente de concentração for nulo, o que significa que a concentração não varia com a posição, a substância apresenta uma distribuição homogênea de concentração, e a difusão é inexistente.

A equação 1.10 descreve a difusão de forma tridimensional. Para analisar a difusão em apenas uma dimensão, tem-se o caso particular da equação em uma dimensão, que é dada por:

$$J_{\text{dif}} = -D \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (1.11)$$

Nesse contexto, a direção em que ocorre o processo de difusão está ao longo do eixo \hat{z} . Essa situação é relevante para este trabalho, uma vez que a solução que será analisada está contida entre dois eletrodos de área A e distantes de d , onde $A \gg d$. Portanto, a direção que tem uma contribuição significativa para o fluxo de corrente de difusão é a direção da distância entre os eletrodos, $d\hat{z}$, isto é, paralelo ao vetor área do eletrodo.

A migração de moléculas na ausência de um campo elétrico aplicado está relacionada ao potencial químico μ_Q . O trabalho máximo realizado por uma unidade molar de uma substância dw , a uma temperatura e pressão constantes, quando ela se move de um local onde o potencial químico é μ_Q para um local onde o potencial químico é $\mu_Q + d\mu_Q$, é dado por $dw = d\mu_Q$.

Considerando um sistema em que o potencial químico depende apenas da direção \vec{z} de sua posição, podemos escrever:

$$dw = d\mu_Q = \left(\frac{\partial \mu_Q}{\partial z} \right)_{P,T} dz. \quad (1.12)$$

O trabalho necessário para mover um objeto a uma distância dz contra uma força de magnitude F é dado por:

$$dw = -F dz. \quad (1.13)$$

Assim, o trabalho realizado pela partícula em termos do potencial químico pode ser relacionado à força experimentada por uma unidade molar da substância, unindo as equações 1.12 e 1.13, resultando na expressão da força como:

$$F = - \left(\frac{\partial \mu_Q}{\partial z} \right)_{P,T}. \quad (1.14)$$

O potencial químico μ_Q de uma espécie química corresponde à mudança na energia de um sistema termodinâmico em razão da mudança na quantidade daquela espécie neste sistema. De maneira geral, o potencial químico de um solvente em uma solução ideal pode ser expressa pela relação [58],

$$\mu_Q = \mu_Q^* + RT \ln(a), \quad (1.15)$$

Onde μ_Q^* é o potencial químico padrão da substância pura, a representa a atividade do soluto, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Em uma solução ideal, a atividade pode ser substituída pela concentração molar da solução, ou seja, $a = C$. Portanto, o potencial químico 1.15 pode ser reescrito e substituído na equação 1.14, resultando em:

$$F = - \left(\frac{\partial}{\partial z} [\mu_Q^* + RT \ln(C)] \right)_{P,T}. \quad (1.16)$$

A concentração da solução varia com a posição na direção \hat{z} . Ao realizar a derivada parcial na equação 1.16, tem-se

$$\begin{aligned} F &= - \frac{RT}{C} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{P,T} \\ - \frac{F}{RT} &= \frac{1}{C} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{P,T}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos, surge um campo elétrico \vec{E} na direção \hat{z} . Os íons no interior da amostra tendem a se mover na direção do campo com uma velocidade de deriva v_{deriva} , que depende da mobilidade do íon na solução, como apresentado na equação 1.5. O produto da velocidade pela concentração de íons C resulta na densidade de corrente \vec{J}_{deriva} gerada pelo movimento desses íons, onde

$$\vec{J}_{\text{deriva}} = \vec{v}_{\text{deriva}} C. \quad (1.18)$$

Quando a densidade de corrente de difusão, apresentada na equação (1.11), é igual à densidade de corrente de deriva, a velocidade dos íons pode ser reescrita em termos do

coeficiente de difusão e da concentração,

$$\begin{aligned} 0 &= \vec{J}_{\text{deriva}} + \vec{J}_{\text{dif}} \\ vC &= -D \frac{dC}{dz} \\ -\frac{v}{D} &= \frac{1}{C} \frac{dC}{dz}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Ao igualar os termos em comum das equações 1.17 e 1.19, é possível encontrar a velocidade,

$$v = D \frac{F}{RT}. \quad (1.20)$$

A força efetiva F em uma unidade molar de íons tem a magnitude

$$F = N_a q E, \quad (1.21)$$

Onde N_a é o número de Avogadro, q é a carga do íon e E é o campo elétrico ao qual uma unidade molar de íons está submetida. Ao substituir o valor da força F , conforme a equação 1.21, na equação da velocidade, dada pela equação 1.20, obtêm-se:

$$\begin{aligned} v &= \frac{D}{RT} N_a q E, \\ v &= \frac{D}{K_B T} q E. \end{aligned} \quad (1.22)$$

A equação 1.22 incorporou a relação $R = K_B N_a$ para introduzir o termo da constante de Boltzmann. Além disso, ao utilizar a relação entre a velocidade e a mobilidade do íon, conforme a equação 1.5, podemos reescrever a equação 1.22 da seguinte maneira:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{K_B T}{q}. \quad (1.23)$$

A equação (1.23) é conhecida como a relação de Einstein-Smoluchowski, a qual estabelece uma ligação entre o coeficiente de difusão, a temperatura e a mobilidade do íon.

A tabela 1.5 exhibe os valores do coeficiente de difusão de alguns íons em solução aquosa a 25 °C, conforme encontrados na literatura [58].

Quando um sal é dissolvido em água, os cátions e ânions contribuem para a difusão na solução, resultando em um coeficiente de difusão efetivo para a solução, que difere dos coeficientes individuais de cada íon. Vários estudos investigaram o coeficiente de difusão em soluções de cloreto de potássio a uma temperatura de 25°C e em diferentes

Tabela 1.5: Valores do coeficiente de difusão de alguns íons em água a uma temperatura de 25 °C [58]

Cátion	$D [\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}]$	Ânion	$D [\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}]$
Li ⁺	1,03	F ⁻	1,46
Na ⁺	1,33	Cl ⁻	2,03
K ⁺	1,96	I ⁻	2,05

concentrações, conforme mostrado na tabela 1.6.

Tabela 1.6: Dados da literatura para o coeficiente de difusão do KCl em água a 25 °C.

Concentração [mol/l]	$D [\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}]$	Método
0,2	1,830	Medição de condutância [59]
0,274	1,837	Interferometria Rayleigh [60]
0,33	1,842	Medição de condutância [61]
0,33	1,839	Teoria Onsager-Fuoss [61]
0,33	1,841	Interferência de Gouy [62]
0,33	$1,864 \pm 0,037$	Interferometria holográfica [63]
0,33	$1,86 \pm 0,02$	Interferometria holográfica [64]
0,33	$1,844 \pm 0,012$	Interferometria holográfica digital [65]
0,5	1,867	Medição de condutância [59]

A difusão é um fenômeno em que partículas se movem de regiões mais concentradas para regiões menos concentradas em um meio. Esse processo é influenciado por gradientes de concentração, temperatura e potencial químico. As leis de difusão de Fick relacionam o fluxo de partículas com o gradiente de concentração, enquanto a relação de Einstein-Smoluchowski conecta o coeficiente de difusão à temperatura e à mobilidade iônica. Além disso, em soluções, os coeficientes de difusão podem ser afetados pela contribuição de cátions e ânions. A difusão desempenha um papel crucial em uma variedade de processos físicos e químicos, sendo essencial para compreender o comportamento de substâncias em soluções.

Capítulo 2

Modelo Eletromecânico Para Interpretação da Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância elétrica desempenha um papel fundamental no estudo e caracterização do comportamento elétrico de diversos materiais, sejam sólidos ou líquidos [1]. De forma geral, essa técnica envolve a aplicação de um estímulo elétrico à amostra por meio de dois eletrodos, seguida pela observação da resposta subsequente do sinal. Os estímulos são aplicados por um analisador de impedância e podem adotar diversas formas, como ondas dente de serra ou quadradas. No entanto, o estímulo mais comum é uma tensão alternada com formato senoidal. Quando um sinal elétrico é aplicado ao material, o analisador monitora a resposta do sistema. A defasagem entre o sinal de resposta e o sinal de estímulo é cuidadosamente registrada. Essa defasagem é expressa em um número complexo, que é composto por duas partes distintas: a parte real e a parte imaginária [1]. A parte real representa a resistência do sistema, indicando a capacidade do material de resistir ao fluxo de corrente. Por outro lado, a parte imaginária está associada à reatância, refletindo a capacidade do material de armazenar e liberar energia em forma de campo elétrico ou magnético. Juntas, essas duas componentes formam o número complexo que encapsula a resposta elétrica do material em diferentes frequências, isto é, o espectro de impedância elétrica.

Para possibilitar uma análise mais profunda e a interpretação dos resultados obtidos, a literatura oferece diversos modelos teóricos baseados em diferentes características. Existem modelos que utilizam circuitos elétricos equivalentes para descrever o comportamento da amostra [1], outros consideram processos difusivos, como o modelo Poisson-Nernst-Planck (PNP) [3–5, 17], e há também modelos eletromecânicos que incorporam o

movimento da partícula no fluido por meio de um oscilador harmônico amortecido e forçado [6–8, 22, 23]. Essas diferentes abordagens permitem uma compreensão mais completa dos dados de espectroscopia de impedância, possibilitando uma análise mais profunda dos sistemas estudados.

A combinação de componentes elétricos em um circuito pode resultar em uma resposta de impedância elétrica usada para explicar o comportamento do sistema em análise. É nesse contexto que os modelos circuitais são desenvolvidos, na qual um circuito expressa a mesma impedância do sistema em análise. A partir da análise de um desses modelos, em 2006, Hugo Sanabria e John Miller propuseram uma descrição da impedância elétrica de um sistema por meio de um modelo mecânico [6]. Eles empregaram o conceito de oscilador harmônico amortecido e forçado para descrever o movimento de um íon dentro de uma solução. Essa abordagem estabelece uma conexão entre os fenômenos elétricos e mecânicos, contribuindo para uma compreensão mais abrangente do comportamento do sistema.

Desde então, vários estudos têm abordado modelos eletromecânicos para a interpretação da espectroscopia de impedância (EI). Em 2016, F. Freire e T. Andrade propuseram um modelo de oscilador harmônico modificado para explicar a interação entre a superfície do eletrodo e o eletrólito [8]. Em 2017, A. Silva e colaboradores apresentaram um modelo eletromecânico que incorpora uma viscosidade adicional e complexa ao modelo do oscilador harmônico [7]. Já em 2019, A. Santana e colaboradores expandiram esse modelo adicionando a dependência com a temperatura [23]. Esses estudos demonstram a evolução contínua na compreensão dos fenômenos eletromecânicos envolvidos na espectroscopia de impedância, fornecendo abordagens mais sofisticadas para a interpretação e análise dos dados experimentais.

Neste capítulo, apresentaremos o desenvolvimento do modelo eletromecânico para a interpretação dos dados experimentais de EI. A primeira seção abordará o desenvolvimento do modelo mais básico, chamado de modelo simples, seguida pelo desenvolvimento do modelo completo, que engloba as contribuições de elementos para descrever o espectro de impedância em faixas de frequência tanto baixas quanto altas. Finalmente, na última seção deste capítulo, será abordada a correspondência entre os modelos e as relações de Einstein–Smoluchowski e Stokes apresentadas no capítulo anterior.

2.1 Oscilador Harmônico: Modelo Simples

Para estudar a espectroscopia de impedância elétrica, aplicaremos uma diferença de potencial entre dois eletrodos, com uma amplitude V_0 , que oscila no tempo com uma

frequência f . A variação temporal do potencial nos eletrodos é dada por $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$, onde $\omega = 2\pi f$.

Admitam-se dois eletrodos de área A e uma distância d entre eles, com a condição de que d seja muito menor do que a área A , ou seja, $d \ll A$. Além disso, o volume de fluido contido entre os eletrodos é $V = Ad$. Esse sistema composto pelos eletrodos e pela amostra é chamado de célula eletrolítica.

2.1.1 Equação Diferencial

Uma partícula com massa m e carga q no interior do fluido entre os dois eletrodos experimenta um movimento oscilatório próximo à superfície do eletrodo quando é submetida a um campo elétrico $E(t) = V(t)/d$. No entanto, esse íon está sujeito a forças dissipativas, como a força de arraste devido à viscosidade do fluido e colisões com outros íons, o que resulta em um movimento que pode ser descrito pela equação diferencial de um oscilador harmônico amortecido e forçado.

A equação diferencial que descreve o movimento do íon é dada por:

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + c \frac{dx(t)}{dt} + kx(t) = qE(t), \quad (2.1)$$

onde $x(t)$ é o deslocamento do íon na direção perpendicular ao vetor área do eletrodo, ou seja, na direção de d . O termo $cdx(t)/dt$ está relacionado às forças dissipativas, como a resistência do fluido ao movimento do íon, e a força externa é dada por $F_{\text{externa}} = qE(t)$.

A figura 2.1 mostra uma representação esquemática de uma célula eletrolítica, onde um íon está oscilando próximo à superfície do eletrodo quando submetido a um campo elétrico \vec{E} , conforme a equação (2.1).

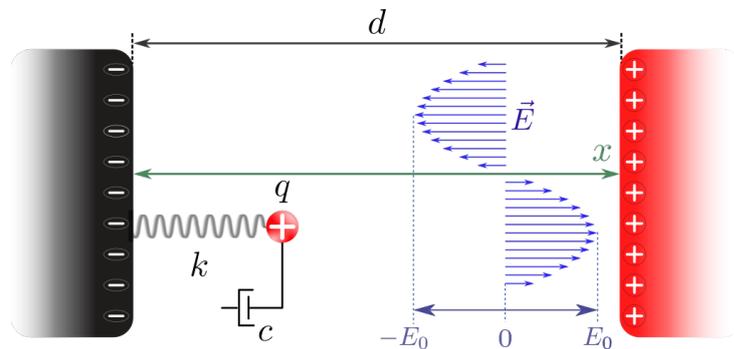


Figura 2.1: Representação esquemática de um íon oscilando próximo à superfície do eletrodo.

Considerando que o campo aplicado é um campo elétrico que varia no tempo, expresso

por

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t}, \quad (2.2)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico, a equação (2.1) pode ser reescrita tomando o deslocamento do íon descrito pela expressão $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$, em que x_0 é a amplitude de deslocamento do íon. Assim, a equação toma a forma:

$$\frac{d^2}{dt^2}(x_0 e^{i\omega t}) + \frac{c}{m} \frac{d}{dt}(x_0 e^{i\omega t}) + \frac{k}{m}(x_0 e^{i\omega t}) = \frac{q}{m} E_0 e^{i\omega t}. \quad (2.3)$$

A frequência de ressonância pode ser escrita como $\omega_0 = \sqrt{k/m}$, onde k representa a constante elástica de interação do íon oscilante com a superfície do eletrodo. O termo $\gamma = c/m$ refere-se às forças dissipativas que amortecem o movimento da partícula. Reescrevendo a equação (2.3), substituindo essas relações e resolvendo as derivadas, tem-se:

$$\begin{aligned} x_0 \frac{d^2 e^{i\omega t}}{dt^2} + x_0 \gamma \frac{d e^{i\omega t}}{dt} + x_0 \omega_0^2 e^{i\omega t} &= \frac{q}{m} E_0 e^{i\omega t}, \\ -\omega^2 x_0 e^{i\omega t} + \gamma i \omega x_0 e^{i\omega t} + \omega_0^2 x_0 e^{i\omega t} &= \frac{q}{m} E_0 e^{i\omega t}, \\ (-\omega^2 + \gamma i \omega + \omega_0^2) x_0 &= \frac{q}{m} E_0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

A amplitude do deslocamento da partícula pode ser obtida através da equação (2.4), e é expressa por

$$x_0 = \frac{q E_0}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \gamma i \omega + \omega_0^2}. \quad (2.5)$$

Desta forma a função horária que descreve o movimento da partícula, $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$, pode ser reescrita substituindo x_0 pela expressão encontrada em (2.5), obtendo:

$$x(t) = \frac{q E_0}{m} \frac{e^{i\omega t}}{-\omega^2 + \gamma i \omega + \omega_0^2}. \quad (2.6)$$

Através da equação (2.6) e da definição de velocidade, $v(t) = dx(t)/dt$, é possível escrever a equação que descreve a velocidade do íon em função do tempo,

$$v(t) = \frac{q E_0}{m} \frac{i \omega e^{i\omega t}}{-\omega^2 + \gamma i \omega + \omega_0^2}. \quad (2.7)$$

Identicamente como foi feito com $x(t)$ é possível escrever a velocidade como $v(t) = v_0 e^{i\omega t}$

e comparando com a equação (2.7) deduz-se que a amplitude da velocidade, v_0 , é dado por

$$v_0 = \frac{qE_0}{m} \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}. \quad (2.8)$$

2.1.2 Impedância Elétrica

Até aqui foram apresentados as expressões que descrevem o deslocamento e a velocidade do íon, no interior da célula eletrolítica, que está oscilando próximo a uma superfície de um eletrodo. Quando considerado uma quantidade de íons, de carga q e que se movem no mesmo sentido com velocidade $v(t)$, tem-se uma corrente elétrica associada a eles. A contribuição dos íons para a corrente elétrica pode ser escrita com o auxílio da expressão da densidade de corrente elétrica [7, 8, 23]. Sendo assim, em um porta amostra cujo volume de solução confinada é $V = Ad$, contendo uma quantidade de N íons em seu meio, a densidade de corrente elétrica entre os eletrodos pode ser escrita como

$$J(t) = \frac{qN}{V} v(t). \quad (2.9)$$

A densidade de corrente $J(t)$ descrita na equação (2.9) também pode ser escrita como

$$J(t) = J_0 e^{i\omega t}. \quad (2.10)$$

A velocidade do íon $v(t)$ foi apresentada equação (2.7) e pode ser incorporada na equação da densidade de corrente (2.9). Com essa substituição, obtém-se J_0 como

$$\begin{aligned} J_0 e^{i\omega t} &= \frac{qN}{V} v(t) \\ J_0 &= \frac{q^2 N}{V} \frac{i\omega}{m(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2)} E_0, \\ J_0 &= \sigma_m \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2} E_0, \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde σ_m é uma constante que não depende da frequência angular ω , sendo expressa por $\sigma_m = q^2 N / (Vm)$.

A condutividade elétrica, representada por σ , pode ser obtida da lei de Ohm, que relaciona a densidade de corrente \vec{J} e o campo elétrico \vec{E} ,

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}. \quad (2.12)$$

Neste caso, a condutividade é uma grandeza complexa, pois, ao reescrever a equação

(2.12) utilizando as equações (2.10) e (2.2), que descrevem a densidade de corrente e o campo elétrico, respectivamente, obtém-se a condutividade escrita como

$$\begin{aligned}\sigma^*(\omega) &= \frac{J_0 e^{i\omega t}}{E_0 e^{i\omega t}}, \\ \sigma^*(\omega) &= \frac{J_0}{E_0}.\end{aligned}\quad (2.13)$$

Utilizando as equações (2.11) e (2.13), para substituir J_0 e E_0 , respectivamente, na equação da condutividade (2.13), tem-se que a condutividade complexa toma a forma

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}.\quad (2.14)$$

O objetivo dessa seção é escrever uma expressão para a impedância elétrica $Z(\omega)$. Para isso, é necessário utilizar a condutividade complexa $\sigma^*(\omega)$ escrita na equação (2.14) juntamente com a definição da admitância $Y(\omega)$, a saber

$$\begin{aligned}Y(\omega) &= \frac{A}{d} \sigma^*(\omega), \\ Y(\omega) &= \frac{A}{d} \sigma_m \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}.\end{aligned}\quad (2.15)$$

Tomando a admitância como o inverso da impedância, $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$, é possível encontrar a impedância elétrica. A impedância torna-se,

$$Z(\omega) = \frac{d}{A\sigma_m} \frac{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}{i\omega}.\quad (2.16)$$

Lembrando que $\sigma_m = q^2 N / (Vm)$, a equação (2.16) torna-se

$$Z(\omega) = \frac{dVm}{Aq^2N} \frac{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}{i\omega}.\quad (2.17)$$

O volume V entre os dois eletrodos é dado pelo produto da área A do eletrodo pela distância d entre os eletrodos, sendo assim o termo $dV/(Aq^2N)$ pode ser resumido e chamado de

$$\varphi_N = \frac{d^2}{q^2N},\quad (2.18)$$

uma vez que a dependência de uma solução será exclusivamente determinada pela quantidade de íons N presentes entre os eletrodos. Portanto, a equação (2.17) pode ser refor-

mulada da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \varphi_N \frac{m(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2)}{i\omega}, \\ Z(\omega) &= \varphi_N O_0(\omega), \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde $O_0(\omega)$ é chamado de amortância e dado por:

$$\begin{aligned} O_0(\omega) &= \frac{m(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2)}{i\omega}, \\ &= \frac{-\omega^2 m}{i\omega} + \frac{\gamma m i\omega}{i\omega} + \frac{\omega_0^2 m}{i\omega}, \\ O_0(\omega) &= i\omega m + \gamma m + \frac{k}{i\omega}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Considerando o coeficiente de amortecimento c , expresso por

$$\gamma = \frac{c}{m}, \quad (2.21)$$

a amortância $O_0(\omega)$ pode ser escrita como

$$O_0(\omega) = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}. \quad (2.22)$$

Até este ponto, um modelo de interpretação para a espectroscopia de impedância foi elaborado, sendo expresso nas equações (2.19) e (2.22). Esse modelo foi construído através da análise de um oscilador harmônico amortecido e submetido a uma força externa. Nesse contexto, foi possível deduzir as amplitudes do deslocamento e da velocidade alcançadas pela partícula, conforme demonstrado nas equações (2.5) e (2.8), respectivamente.

A explicação da aplicação prática deste modelo aos dados experimentais de espectroscopia de impedância de uma solução salina será discutida no capítulo 4.1.

2.2 Oscilador Harmônico: Modelo Completo

Na seção precedente, um modelo teórico foi elaborado para a interpretação dos resultados experimentais obtidos através da espectroscopia de impedância. Este modelo se baseia em um oscilador harmônico amortecido e sujeito a uma força externa. No entanto, esse modelo não é suficiente para uma descrição abrangente dos dados experimentais em todas as faixas de frequência [6, 8]. Como resposta a essa limitação, foram introduzidos componentes adicionais ao oscilador harmônico, destinados a capturar os fenômenos ocorrentes em frequências baixas e elevadas [7, 23].

2.2.1 Impedância Elétrica

Para explicar os fenômenos que ocorrem em baixas frequências, Silva e sua equipe propuseram um modelo que se baseia em dois regimes difusivos [7]. Eles partiram da equação da continuidade para descrever a variação da densidade iônica em relação à corrente de deslocamento. Esses dois processos difusivos consideram uma difusão normal e uma difusão anômala, caracterizada pelo coeficiente fractal γ . Essa abordagem de dupla difusão foi inicialmente proposta por Evangelista e colaboradores em 2011 e posteriormente demonstrada matematicamente por meio de derivadas fracionárias [66].

Para analisar a proposta de Silva de determinar a variação da densidade iônica em relação à corrente de deslocamento resultante de uma diferença de potencial aplicada aos eletrodos, é necessário considerar a equação de continuidade [67]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0. \quad (2.23)$$

Neste caso específico, será considerada apenas na direção \vec{z} , que é paralela ao vetor normal a área dos eletrodos. A densidade de íons, denotada como ρ , pode ser reescrita considerando a variação do número de íons na solução, onde $\rho \rightarrow \rho_i = n_i - n$. Aqui, o subíndice i pode ter dois valores: “+” para íons positivos (cátions) e “-” para íons negativos (ânions), representando as densidades de íons positivos e negativos na solução, respectivamente. A densidade de íons em equilíbrio antes da aplicação do potencial elétrico externo na amostra é n .

Com essas considerações e que a densidade de corrente também pode ser reescrita em termos do tipo de íon, cátion ou ânion, temos $J \rightarrow J_i$, a equação de continuidade (2.23) pode, então, ser reformulada como:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial z}. \quad (2.24)$$

A densidade de corrente pode incluir contribuições do movimento dos íons devido ao campo elétrico aplicado aos eletrodos da célula, bem como o movimento dos íons devido ao processo de difusão ocorrendo na direção \vec{z} . Considerando essas duas contribuições, a densidade de corrente pode ser expressa como:

$$J_i = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \mp n_i \mu_i \frac{\partial U}{\partial z}. \quad (2.25)$$

Nessa equação, D_i representa o coeficiente de difusão e μ_i é a mobilidade dos íons, ambos especificados pelo índice i para cátions ou ânions.

Utilizando a relação de Einstein-Smoluchowski, apresentada na equação (1.23), na qual

$D/\mu = K_B T/q$, podemos isolar a mobilidade iônica e reescrever a densidade de corrente expressa na equação (2.25) em termos do coeficiente de difusão:

$$J_i = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \mp n_i \frac{D_i q}{K_B T} \frac{\partial U}{\partial z}. \quad (2.26)$$

Essa equação da densidade de corrente (2.26) pode ser substituída na equação de continuidade (2.24), permitindo que o coeficiente de difusão seja destacado:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial \rho_i}{\partial z} \pm \frac{n_i q}{K_B T} \frac{\partial U}{\partial z} \right]. \quad (2.27)$$

No regime linear, é possível expressar a densidade de íons como $\rho_i = \eta_i e^{i\omega t}$ e o potencial elétrico como $U(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t}$. Além disso, os coeficientes de difusão podem ser adotados como iguais, ou seja, $D_i \rightarrow D_+ = D_- = D$. Considerando essas premissas na equação (2.27) e realizando as derivadas parciais correspondentes, resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_i e^{i\omega t}}{\partial t} &= D_i \left[\frac{\partial^2 \eta_i e^{i\omega t}}{\partial z^2} + \frac{n_i q}{K_B T} \frac{\partial^2 \phi(z) e^{i\omega t}}{\partial z^2} \right], \\ \eta_i (i\omega) e^{i\omega t} &= D \left[\eta_i'' e^{i\omega t} \pm \frac{n_i q}{K_B T} \phi(z)'' e^{i\omega t} \right], \\ (i\omega) \eta_i &= D \left[\eta_i'' + \frac{n_i q}{K_B T} \phi(z)'' \right]. \end{aligned} \quad (2.28)$$

A ideia de incorporar dois processos difusivos foi proposta por Evangelista e seus colaboradores [66] considerando a equação de difusão fracionária que inclui a superposição de dois regimes: um deles é o regime normal, isto é, $\gamma = 1$, enquanto o outro apresenta um coeficiente γ com um valor entre $0 < \gamma \leq 1$. Essa combinação de dois regimes difusivos, um normal e outro anômalo, permite reescrever a densidade de corrente da seguinte maneira:

$$-\frac{\partial J_i}{\partial z} = A \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + B \frac{\partial^\gamma \rho_i}{\partial t^\gamma}. \quad (2.29)$$

Ao considerar a equação de continuidade (2.24) juntamente com a nova expressão para a corrente de deslocamento (2.29), é viável reescrever a equação (2.27) como:

$$A \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + B \frac{\partial^\gamma \rho_i}{\partial t^\gamma} = D_i \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial \rho_i}{\partial z} \pm \frac{n_i q}{K_B T} \frac{\partial U}{\partial z} \right]. \quad (2.30)$$

Ao resolver as derivadas na equação (2.30) mencionada acima e aplicando as mesmas considerações feitas previamente para o regime linear, ou seja, expressando a densidade

de íons como $\rho_i = \eta_i e^{i\omega t}$, o potencial elétrico como $U(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t}$, e considerando que os coeficientes de difusão são iguais, isto é, $D_i \rightarrow D_+ = D_- = D_\infty$, obtém-se o seguinte resultado:

$$[A(i\omega) + B(i\omega)^\gamma] \eta_i = D_\infty \left[\eta_i'' + \frac{n_i q}{K_B T} \phi(z)'' \right]. \quad (2.31)$$

Isolando o termo $(i\omega)\eta_i$ da equação (2.31),

$$\begin{aligned} [A + B(i\omega)^{\gamma-1}] (i\omega)\eta_i &= D_\infty \left[\eta_i'' + \frac{n_i q}{K_B T} \phi(z)'' \right], \\ (i\omega)\eta_i &= \frac{D_\infty}{[A + B(i\omega)^{\gamma-1}]} \left[\eta_i'' + \frac{n_i q}{K_B T} \phi(z)'' \right]. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Comparando as equações (2.28) e (2.32) é possível adotar o coeficiente de difusão D como

$$D = \frac{D_\infty}{[A + B(i\omega)^{\gamma-1}]}, \quad (2.33)$$

em que D_∞ é o coeficiente de difusão quando a frequência angular tende ao infinito, $\omega \rightarrow \infty$, e A e B são constantes reais.

Partindo do coeficiente de difusão obtido na equação (2.33) e resgatando a equação de Einstein-Smoluchowski, apresentada na equação (1.23), onde $D/\mu = K_B T/q$, é possível expressar a mobilidade iônica μ em termos dos dois regimes de difusão. Dessa forma, a mobilidade passa a depender da frequência e pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \mu &= D \frac{q}{K_B T}, \\ \mu^*(\omega) &= \frac{D_\infty}{[A + B(i\omega)^{\gamma-1}]} \frac{q}{K_B T}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

A mobilidade iônica pode ser correlacionada com o coeficiente de amortecimento c descrito na equação (1.8), onde $\mu = q/c$. Isso viabiliza a obtenção do termo de amortecimento de Stokes c para ambos os regimes: o anômalo e o normal. Ao relacionar a equação (2.34) com o coeficiente c , pode-se deduzir o seguinte resultado para o coeficiente c em

ambos os regimes:

$$\frac{q}{c} = \frac{D_\infty}{[A + B(i\omega)^{\gamma-1}] K_B T},$$

$$c^*(\omega) = \frac{K_B T}{D_\infty} [A + B(i\omega)^{\gamma-1}], \quad (2.35)$$

$$c^*(\omega) = c_1(i\omega)^{-\alpha} + c_2. \quad (2.36)$$

Nesse contexto, os coeficientes c_1 e c_2 podem ser expressos como:

$$c_1 = \frac{K_B T}{D_\infty} B \quad \text{e} \quad c_2 = \frac{K_B T}{D_\infty} A$$

Esses coeficientes representam o coeficiente de amortecimento anômalo e normal, respectivamente. É importante notar que um expoente α surgiu, o qual pode ser escrito como:

$$\alpha = 1 - \gamma. \quad (2.37)$$

Isto posto, o coeficiente de amortecimento encontrado c da seção anterior (2.1) pode ser reescrito como $c \rightarrow c^*(\omega)$ da equação (2.36). Seguindo esta mesma linha e a relação entre o coeficiente de amortecimento e o coeficiente γ , apresentado na equação (2.21)¹, $\gamma = c/m$, o coeficiente torna-se:

$$\gamma^*(\omega) = \frac{c_1(i\omega)^{-\alpha}}{m} + \frac{c_2}{m},$$

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_1(i\omega)^{-\alpha} + \gamma_2. \quad (2.38)$$

A amortância O_0 encontrada na equação (2.21) pode ser reescrita substituindo $\gamma \rightarrow \gamma^*(\omega)$ encontrado na equação (2.38). A nova amortância torna-se

$$O(\omega) = \frac{m(-\omega^2 + \gamma^*(\omega)i\omega + \omega_0^2)}{i\omega}. \quad (2.39)$$

A equação (2.39) pode ser desenvolvida realizando a substituição $m\gamma^*(\omega) = c^*(\omega)$ e efetuando a divisão termo a termo:

¹É importante ressaltar que o expoente fracionário γ difere do coeficiente γ , que agora é representado como $\gamma^*(\omega)$. A equação (2.37) substitui o expoente γ pelo expoente α , evitando assim qualquer equívoco com o coeficiente γ .

$$\begin{aligned}
 O(\omega) &= \frac{-\omega^2 m}{i\omega} + \frac{m\gamma^*(\omega)i\omega}{i\omega} + \frac{\omega_0^2 m}{i\omega}, \\
 O(\omega) &= i\omega m + m\gamma^*(\omega) + \frac{k}{i\omega}, \\
 O(\omega) &= i\omega m + c^*(\omega) + \frac{k}{i\omega},
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

onde $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. A amortância da equação (2.40) pode ser reescrita expandindo o coeficiente de amortecimento complexo $c^*(\omega)$, apresentado na equação (2.36). Dessa forma, a amortância assume a seguinte forma:

$$O(\omega) = i\omega m + c_1(i\omega)^{-\alpha} + c_2 + \frac{k}{i\omega}. \tag{2.41}$$

A equação da amortância (2.41) pode ser relacionada com a impedância elétrica por meio da equação (2.19) obtida na seção anterior, a qual descreve os dados de espectroscopia de impedância em baixas frequências. Nesse cenário, a impedância elétrica é dada por:

$$Z(\omega) = \varphi_N O(\omega), \tag{2.42}$$

onde $\varphi_N = d^2/(Nq^2)$ foi apresentado na equação (2.18).

O elemento que representa a contribuição dos dois regimes difusivos, considerados para descrever o espectro de impedância em baixas frequências é denotado por c^* no diagrama ilustrado na figura 2.2, que apresenta a partícula oscilando no interior da célula eletrolítica, próximo à superfície do eletrodo quando submetido a um campo elétrico \vec{E} .

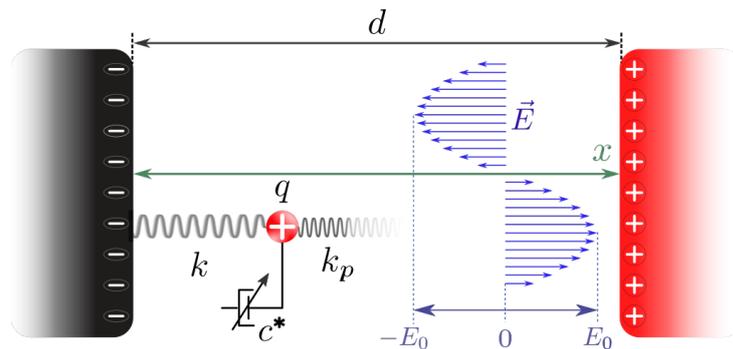


Figura 2.2: Representação esquemática de um íon oscilando na superfície do eletrodo, contendo os elementos propostos no modelo completo.

Na figura, é possível também identificar um elemento k_p , que foi incorporado ao modelo para lidar com o espectro de impedância experimental em altas frequências [7, 8, 22, 23].

A introdução do elemento k_p , conhecido como constante elástica de interação do íon oscilante com o volume, tem o objetivo de representar a interação do íon oscilante com os demais íons presentes no volume da amostra. Com a inclusão desse novo elemento, a equação da impedância (2.42) pode ser reformulada em termos da admitância $Y(\omega)$, onde:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)}, \quad (2.43)$$

$$Y(\omega) = \frac{1}{\varphi_N O(\omega)}. \quad (2.44)$$

A contribuição da constante elástica k_p é incorporada como parte de uma nova amortância, denominada amortância equivalente $O_{\text{eq}}(\omega)$, em que $O(\omega) \rightarrow O_{\text{eq}}(\omega)$. Essa amortância equivalente é expressa como:

$$\frac{1}{O_{\text{eq}}(\omega)} = \frac{1}{O(\omega)} + \frac{i\omega}{k_p}, \quad (2.45)$$

$$O_{\text{eq}}(\omega) = \frac{O(\omega)k_p}{i\omega O(\omega) + k_p}. \quad (2.46)$$

Dessa forma, a admitância da equação (2.44) pode ser reescrita levando em conta a amortância equivalente da equação (2.45), resultando em:

$$Y(\omega) = (\varphi_N O_{\text{eq}}(\omega))^{-1} \quad (2.47)$$

$$Y(\omega) = \varphi_N^{-1} \left(\frac{1}{O(\omega)} + \frac{i\omega}{k_p} \right). \quad (2.48)$$

Retornando à expressão da impedância elétrica, utilizando a equação (2.43) e a equação (2.47), pode-se observar que a expressão da impedância toma a forma:

$$Z(\omega) = \varphi_N O_{\text{eq}}(\omega). \quad (2.49)$$

A equação, apresentada na (2.49), abrange a descrição do espectro de impedância elétrica em toda a faixa de frequência para as soluções examinadas no âmbito deste estudo. Este tópico será abordado em maior profundidade no capítulo 3.

2.2.2 Deslocamento e Velocidade do Íon

Na seção 2.1, foi definida a equação diferencial ordinária que governa o comportamento do oscilador harmônico amortecido e forçado de um íon em oscilação. Por meio deste processo, foi obtida uma expressão que descreve tanto a posição quanto a velocidade

desse íon. Posteriormente, utilizando a densidade de corrente elétrica e a lei de Ohm, chegou-se a uma equação que representa o espectro de impedância característico desse sistema.

Na seção anterior, seção 2.2, foi introduzida a equação que descreve o espectro de impedância elétrica em toda a faixa de frequência, conforme apresenta a equação (2.49). A partir dessa equação, nesta seção, será explorada a obtenção da expressão que descreve a posição e a velocidade do íon.

Partindo da equação da impedância (2.49), é possível reescrevê-la substituindo $\varphi_N = d^2/(q^2N)$ e a amortância equivalente, $O_{eq}(\omega)$, pela equação (2.46), obtendo:

$$Z(\omega) = \frac{d^2}{q^2N} \frac{O(\omega)k_p}{i\omega O(\omega) + k_p}. \quad (2.50)$$

Realizando a substituição da amortância $O(\omega)$, conforme a equação (2.39), na impedância $Z(\omega)$ da equação (2.50), tem-se:

$$Z(\omega) = \frac{d^2}{q^2N} \frac{\left(\frac{m(-\omega^2 + \gamma^*(\omega)i\omega + \omega_0^2)}{i\omega} \right) k_p}{i\omega \left(\frac{m(-\omega^2 + \gamma^*(\omega)i\omega + \omega_0^2)}{i\omega} \right) + k_p}. \quad (2.51)$$

Efetuando a simplificação através do agrupamento de alguns termos, é possível escrever o termo $\Omega(\omega)$, expresso da seguinte forma:

$$\Omega(\omega) = -\omega^2 + \gamma^*(\omega)i\omega + \omega_0^2. \quad (2.52)$$

A equação da impedância elétrica, originalmente apresentada na equação (2.51), pode ser reformulada com o uso de $\Omega(\omega)$, resultando na seguinte forma para a impedância:

$$Z(\omega) = \frac{d^2}{q^2N} \frac{\left(\frac{m\Omega(\omega)}{i\omega} \right) k_p}{i\omega \left(\frac{m\Omega(\omega)}{i\omega} \right) + k_p}. \quad (2.53)$$

Partindo da equação que relaciona a impedância elétrica com a condutividade $\sigma(\omega)$,

$$\sigma(\omega) = \frac{d}{A} \frac{1}{Z(\omega)}, \quad (2.54)$$

pode-se substituir a expressão da impedância, conforme a equação (2.51), e utilizar $\Omega(\omega)$ na expressão da impedância para simplificar a escrita. Dessa forma, a equação da condu-

tividade pode ser reescrita de maneira mais concisa como:

$$\sigma(\omega) = \frac{q^2 N}{A d} \left(\frac{m\Omega(\omega) + k_p}{m\Omega(\omega)k_p} \right) i\omega. \quad (2.55)$$

Da lei de Ohm, tem-se a relação $\vec{J} = \sigma \vec{E}$. Assumindo que a densidade de corrente e o campo elétrico podem ser escritos como $J(t) = J_0 e^{i\omega t}$ e $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, respectivamente, a densidade de corrente pode ser expandida através da equação (2.55), resultando em:

$$J(t) = \frac{Nq^2}{V} \left(\frac{m\Omega(\omega) + k_p}{m\Omega(\omega)k_p} \right) i\omega E_0 e^{i\omega t}. \quad (2.56)$$

Usando a expressão que relaciona a densidade de corrente com a velocidade da partícula oscilante $v(t)$, conforme apresentada na equação (2.9), $J(t) = (qN/V) v(t)$, juntamente com a expressão da densidade de corrente obtida na equação (2.56), chega-se à equação que descreve a velocidade $v(t)$ do íon oscilante:

$$\begin{aligned} \frac{qN}{V} v(t) &= \frac{Nq^2}{V} \left(\frac{m\Omega(\omega) + k_p}{m\Omega(\omega)k_p} \right) i\omega E_0 e^{i\omega t}, \\ v(t) &= \left(\frac{m\Omega(\omega) + k_p}{m\Omega(\omega)k_p} \right) i\omega q E_0 e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Adotando uma frequência ω_p relacionada à constante elástica de interação com o volume, ou seja, $\omega_p = \sqrt{k_p/m}$, e considerando que a velocidade da partícula tem o comportamento descrito por $v(t) = v_0 e^{i\omega t}$, a equação (2.57) pode ser reescrita de forma mais amigável:

$$v(t) = \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right) \frac{i\omega q E_0}{m} e^{i\omega t}, \quad (2.58)$$

de tal forma que a amplitude da velocidade v_0 seja expressa como:

$$v_0 = \frac{i\omega q E_0}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \quad (2.59)$$

Para encontrar a equação que descreve a posição em função do tempo para o íon que está oscilando no fluido, basta integrar a expressão da velocidade, como expressa na

equação (2.58), resultando em:

$$\begin{aligned}
 x(t) &= \int v(t) dt, \\
 x(t) &= \int \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right) \frac{i\omega q E_0}{m} e^{i\omega t} dt, \\
 x(t) &= \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right) \frac{q E_0}{m} e^{i\omega t}.
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

Considerando que a posição do íon pode ser expressa como $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$, a amplitude de deslocamento x_0 assume a forma:

$$x_0 = \frac{q E_0}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \tag{2.61}$$

Neste estágio do trabalho, foram obtidas as formulações para os dois modelos de interpretação dos dados provenientes da espectroscopia de impedância, que são descritos pelo oscilador harmônico amortecido e forçado. As equações que representam a impedância elétrica, a condutividade elétrica, a velocidade e o deslocamento da partícula oscilante são todas expressas em termos da frequência angular à qual as partículas estão sujeitas.

O presente trabalho apresenta apenas dois modelos, um simples e um completo. No entanto, é possível obter outras formas de escrever a impedância de acordo com o modelo eletromecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado. Um exemplo seria considerar apenas a contribuição do coeficiente anômalo de amortecimento ao modelo simples, sem considerar a interação entre a partícula osciladora e as outras partículas do volume.

2.3 Relação entre Impedância Elétrica e Velocidade do Íon Oscilante

Nesta seção, será explorada uma abordagem alternativa para expressar a impedância e a condutividade elétrica em função da amplitude da velocidade da partícula oscilante. Além disso, será realizada uma análise dimensional das grandezas envolvidas para entender melhor as relações entre elas.

Para o modelo de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância apresentado na seção 2.1, intitulado modelo simples, foi obtida a expressão para a amplitude da velocidade do íon oscilando no interior do fluido, conforme descrito na equação (2.8), a

saber

$$v_0 = \frac{qE_0}{m} \frac{i\omega}{(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2)}.$$

Essa velocidade pode ser incorporada na expressão da impedância elétrica proposta por esse modelo, como apresentado na equação (2.19), especificamente

$$Z(\omega) = \varphi_N \frac{m(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2)}{i\omega}.$$

Ao reescrever a impedância elétrica desse modelo, obtêm-se:

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \frac{d^2}{q^2 N} \frac{m(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2)}{i\omega} \\ Z(\omega) &= \frac{d^2}{q^2 N} \frac{qE_0}{v_0} \\ Z(\omega) &= \frac{E_0 d^2}{qN} \frac{1}{v_0} \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde $\varphi_N = d^2/(q^2 N)$ conforme definido na equação (2.18).

Uma forma mais intuitiva de expressar essa equação é introduzir uma constante que englobe as variáveis intrínsecas associadas aos parâmetros específicos da solução, como a geometria (d), a carga dos íons (q), a quantidade total de íons (N) e a amplitude do campo elétrico aplicado (E_0). Essa constante será representada por Φ_N . O subscrito N indica que, para uma mesma configuração experimental, a constante Φ_N depende unicamente do número de íons presentes no interior da célula eletrolítica, o qual, por sua vez, está relacionado à concentração da solução. Dessa maneira, Φ_N pode ser definido como:

$$\Phi_N = \frac{E_0 d^2}{qN}. \quad (2.63)$$

Reescrevendo a equação (2.62), e substituindo a constante Φ_N definida na equação (2.63), obtêm-se à expressão para a impedância como:

$$Z(\omega) = \frac{\Phi_N}{v_0}. \quad (2.64)$$

Dentro deste contexto, é possível reescrever a condutividade elétrica obtida na equação (2.14), $\sigma_s^*(\omega)$, em termos da amplitude da velocidade do íon expressa na equação (2.8).

Onde $\sigma_m = q^2 N / (Vm)$, a expressão para $\sigma^*(\omega)$ torna-se:

$$\begin{aligned}\sigma_s^*(\omega) &= \sigma_m \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}, \\ \sigma_s^*(\omega) &= \frac{q^2 N}{Vm} \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}, \\ \sigma_s^*(\omega) &= \frac{qN}{V} \frac{v_0}{E_0}.\end{aligned}\tag{2.65}$$

Onde V é o volume de fluido contido entre as placas do eletrodo, dado por $V = Ad$. A expressão da condutividade obtida equação (2.65) também pode ser escrita em termos de Φ_N , obtendo a forma:

$$\begin{aligned}\sigma_s^*(\omega) &= \frac{qN}{AdE_0} v_0. \\ \sigma_s^*(\omega) &= \frac{d}{A} \frac{1}{\Phi_N} v_0.\end{aligned}\tag{2.66}$$

Para o modelo de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância apresentado na seção 2.2, intitulado modelo completo, foi obtida a expressão para a amplitude da velocidade do íon oscilando no interior do fluido, conforme descrito na equação (2.59), a saber

$$v_0 = \frac{i\omega q E_0 (\Omega(\omega) + \omega_p^2)}{m (\Omega(\omega)\omega_p^2)}.$$

Essa velocidade pode ser incorporada na expressão da impedância elétrica proposta por esse modelo, como apresentado na equação (2.53), ou seja, em $Z(\omega)$. Ao reescrever a impedância elétrica desse modelo, obtém-se:

$$Z(\omega) = \frac{d^2}{q^2 N} \frac{\left(\frac{m\Omega(\omega)}{i\omega}\right) k_p}{i\omega \left(\frac{m\Omega(\omega)}{i\omega}\right) + k_p}\tag{2.67}$$

A frequência relacionada à constante elástica de interação com o volume, $\omega_p = \sqrt{k_p/m}$, pode ser incorporada à equação da impedância, resultando na transformação da equação (2.53) para a forma:

$$Z(\omega) = \frac{d^2}{q^2 N} \frac{m}{i\omega} \left(\frac{\Omega(\omega)\omega_p^2}{\Omega(\omega) + \omega_p^2} \right).\tag{2.68}$$

Em seguida, a amplitude da velocidade descrita na equação (2.59) pode ser diretamente inserida na expressão da impedância, resultando na simplificação da equação (2.68) para:

$$Z(\omega) = \frac{d^2}{q^2 N} \frac{qE_0}{v_0}. \quad (2.69)$$

Finalmente, a expressão que descreve o espectro de impedância, conforme o modelo de oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa, em termos da amplitude da velocidade da partícula, é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{\Phi_N}{v_0}, \quad (2.70)$$

onde Φ_N é uma constante definida pela equação (2.63).

A condutividade $\sigma_c^*(\omega)$, por sua vez, também pode ser reescrita facilmente em termos da amplitude da velocidade v_0 . Seguindo os mesmos passos utilizados para a equação da impedância elétrica, a equação da condutividade (2.55) se transforma em:

$$\begin{aligned} \sigma_c^*(\omega) &= \frac{q^2 N}{A d} \left(\frac{m\Omega(\omega) + k_p}{m\Omega(\omega)k_p} \right) i\omega \\ \sigma_c^*(\omega) &= \frac{Nq^2 i\omega}{dA m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Substituindo a amplitude da velocidade, equação (2.59), na equação anterior (2.71), e expressando em termos da constante Φ_N , a expressão para a condutividade toma a forma:

$$\begin{aligned} \sigma_c^*(\omega) &= \frac{Nq^2}{dA} \frac{v_0}{qE_0}, \\ \sigma_c^*(\omega) &= \frac{Nq}{dAE_0} v_0, \\ \sigma_c^*(\omega) &= \frac{d}{A} \frac{v_0}{\Phi_N}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

É importante destacar que as expressões para a impedância elétrica e para a condutividade elétrica em termos da amplitude da velocidade apresentam a mesma forma para ambos os modelos, $\sigma_s^*(\omega) = \sigma_c^*(\omega)$. No entanto, a diferença entre os dois modelos reside no comportamento da amplitude da velocidade.

É prudente e válido realizar uma análise dimensional das expressões idênticas da impedância elétrica obtidas para os modelo simples e completo, descritos pelas equações (2.64) e (2.70), respectivamente. Começando pela unidade de medida de Φ_N , apresentada

na equação (2.63), tem-se:

$$[\Phi_N] = \frac{\left[\frac{V}{m}\right] [m^2]}{[C]},$$

$$[\Phi_N] = \left[\frac{Vm}{C}\right].$$

Agora, utilizando essa unidade na expressão da impedância, tem-se:

$$[Z(\omega)] = \left[\frac{Vm}{C}\right] \frac{1}{\left[\frac{m}{s}\right]},$$

$$[Z(\omega)] = \left[\frac{V}{\frac{C}{s}}\right],$$

$$[Z(\omega)] = \left[\frac{V}{A}\right] = [\Omega].$$
(2.73)

Do mesmo modo, para a condutividade elétrica, tem-se

$$[\sigma^*(\omega)] = \left[\frac{m}{m^2}\right] \frac{\left[\frac{m}{s}\right]}{\left[\frac{Vm}{C}\right]},$$

$$[\sigma^*(\omega)] = \left[\frac{A}{mV}\right] = \frac{1}{[\Omega m]}.$$
(2.74)

2.3.1 Conexão com as Relações de Einstein–Smoluchowski e Stokes

Na seção 1.5 foi apresentada a ideia de difusão e o desenvolvimento para encontrar a relação de Einstein–Smoluchowski que conecta a difusão de uma partícula carregada com sua mobilidade. A relação de Einstein–Smoluchowski foi apresentada na equação (1.23), que tem a forma

$$\frac{D}{\mu} = \frac{K_B T}{q},$$

onde D é o coeficiente de difusão, μ é a mobilidade do íon em solução, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e q é a carga elétrica.

Nesta seção, será apresentado uma proposta para a reescrita desta relação, considerando alguns conceitos apresentados no capítulo 1 juntamente com os resultados obtidos para os modelos de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância. Esses modelos são denominados modelo simples e modelo completo e foram apresentados nas seções 2.1 e 2.2, respectivamente.

A relação de Einstein-Smoluchowski, representada pela equação (1.23), pode ser associada à velocidade terminal do íon, conforme demonstrado na equação (1.5), a qual é expressa da seguinte forma:

$$v_d = \mu E.$$

Ao igualar a mobilidade do íon, expressa em termos da velocidade de deriva, com a mobilidade representada pela relação de Einstein-Smoluchowski, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{v_d}{E} = \frac{qD}{K_B T}. \quad (2.75)$$

A solução eletrolítica está confinada entre dois eletrodos de placas paralelas, onde a área das placas é significativamente maior do que a distância entre elas, ou seja, $d \ll A$. Nessa configuração, o campo elétrico aplicado na célula eletrolítica, denotado por E , é considerado uniforme e pode ser expresso como a razão da tensão aplicada aos eletrodos, V_{apl} , dividida pela distância entre os eletrodos, d . Portanto, o campo elétrico pode ser expresso por:

$$E = \frac{V_{apl}}{d}. \quad (2.76)$$

Por outro lado, é possível escrever a tensão térmica V_T [68], calculada como o resultado da divisão entre a energia térmica, que é o produto da constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, representado como $K_B T$, e a carga elétrica do íon q . Matematicamente, a tensão térmica é expressa da seguinte maneira:

$$V_T = \frac{K_B T}{q}. \quad (2.77)$$

Essa equação oferece uma medida da tensão térmica presente em um sistema eletrolítico, considerando tanto a temperatura quanto a carga elétrica dos íons que fazem parte do

sistema. A tensão térmica é uma grandeza de extrema importância em uma variedade de contextos, com ênfase particular na eletrônica e na pesquisa de sistemas eletroquímicos.

A voltagem térmica desempenha um papel crucial na espectroscopia de impedância, refletindo na energia térmica disponível para transportar uma carga através de um sistema eletroquímico. Na prática, a importância da voltagem térmica na espectroscopia de impedância está relacionada à determinação da faixa de amplitude da voltagem aplicada em células eletrolíticas.

Uma observação relevante é que, quando a amplitude da tensão aplicada em um sistema se aproxima ou ultrapassa a tensão térmica, os efeitos térmicos podem começar a se sobrepôr ao comportamento eletrônico desejado do sistema. Isso implica que, ao realizar estudos de espectroscopia de impedância em uma célula eletrolítica, é essencial que a amplitude da tensão aplicada seja mantida abaixo da tensão térmica. Isso é crucial para garantir que os efeitos térmicos não dominem ou mascarem os efeitos específicos que se deseja observar e analisar no contexto da espectroscopia de impedância.

Reformulando a relação de Einstein-Smoluchowski, equação (2.75), em termos da tensão aplicada V_{apl} e da tensão termica V_T ,

$$\frac{v_d d}{V_{apl}} = \frac{D}{V_T}. \quad (2.78)$$

Essa expressão coloca em destaque o processo de difusão e permite que a razão entre as duas tensões seja evidenciada, como ilustrado na seguinte equação:

$$D = d \frac{V_T}{V_{apl}} v_d, \quad (2.79)$$

onde é possível comparar facilmente a amplitude da tensão aplicada com a amplitude da tensão térmica.

Nas seções 2.1 e 2.2, foram desenvolvidas duas variações do modelo de interpretação dos dados da espectroscopia de impedância, baseado no oscilador harmônico amortecido e forçado, com o objetivo de descrever o movimento de uma partícula no interior de um fluido. Através desses modelos, foram obtidas expressões que buscam representar o deslocamento e a velocidade da partícula em termos da frequência do campo elétrico aplicado à célula eletrolítica e do tempo.

A velocidade terminal de um íon corresponde à velocidade máxima alcançada por esse íon, que ocorre quando as forças que aceleram o íon são equilibradas pelas forças que se opõem ao seu movimento, como discutido na seção 1.3. Por outro lado, a amplitude da velocidade de uma partícula, que varia ao longo do tempo, representa a maior velocidade atingida por essa partícula. Isso nos permite considerar que a velocidade de deriva pode

ser expressa como a amplitude da velocidade da partícula, ou seja, $v_d \rightarrow v_0(\omega)$.

Levando em consideração a relação anterior, $v_d \rightarrow v_0(\omega)$, e aplicando-a à equação de Einstein-Smoluchowski apresentada na equação (2.79), a expressão assume a seguinte forma:

$$D(\omega) = d \frac{V_T}{V_{ap}} v_0(\omega). \quad (2.80)$$

Nesta nova expressão, o coeficiente de difusão passa a depender da frequência, isto é, $D \rightarrow D(\omega)$. Isso ocorre porque a amplitude da velocidade da partícula $v_0(\omega)$ está relacionada à frequência angular do campo elétrico aplicado à célula eletrolítica. Consequentemente, à medida que a frequência angular varia, a amplitude da velocidade da partícula também pode variar, afetando assim o coeficiente de difusão D em função da frequência.

A partir da expressão (2.80) é possível escrever o comportamento do coeficiente de difusão para os dois modelos apresentados, modelo simples e modelo completo, aplicando a amplitude da velocidade $v_0(\omega)$ encontrada para cada um dos modelos.

Para o modelo simples (subíndice s), o coeficiente de difusão $D_s(\omega)$, segundo a equação (2.80), considera a amplitude da velocidade descrita pela equação (2.8) apresentado na seção 2.1, onde

$$v_0(\omega) = \frac{qE_0}{m} \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2},$$

tornando o coeficiente de difusão $D_s(\omega)$ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} D_s(\omega) &= d \frac{V_T}{V_{ap}} \frac{i\omega q E_0}{m} \left(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2\right)^{-1}, \\ D_s(\omega) &= K_B T \frac{i\omega}{m} \left(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2\right)^{-1}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Para o modelo completo (subíndice c), a relação proposta para o coeficiente de difusão, $D_c(\omega)$, considera a amplitude da velocidade encontrada na equação (2.59), apresentado na seção 2.2.2, onde

$$v_0(\omega) = \frac{i\omega q E_0}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right),$$

tornando o coeficiente de difusão $D_c(\omega)$, apresentado na equação (2.80), da seguinte forma:

$$\begin{aligned} D_c(\omega) &= d \frac{V_T}{V_{ap}} \frac{i\omega q E_0}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right), \\ D_c(\omega) &= K_B T \frac{i\omega}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \end{aligned} \quad (2.82)$$

Ainda utilizando a relação de Einstein–Smoluchowski, é possível expressar a mobilidade iônica que depende da frequência angular para os dois modelos. Considerando o modelo simples, onde o coeficiente de difusão é dado por $D_s(\omega)$, conforme a equação (2.81), a relação de Einstein–Smoluchowski passa a ser

$$\frac{D_s(\omega)}{\mu_s(\omega)} = \frac{K_B T}{q}, \quad (2.83)$$

onde $\mu_s(\omega)$ é a mobilidade iônica segundo este modelo, e é expressa por

$$\mu_s(\omega) = q \frac{i\omega}{m} \left(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2 \right)^{-1}. \quad (2.84)$$

Para encontrar a mobilidade para o modelo completo, é necessário substituir o coeficiente de difusão $D_c(\omega)$, encontrado na equação (2.82), na relação de Einstein–Smoluchowski, dada por:

$$\frac{D_c(\omega)}{\mu_c(\omega)} = \frac{K_B T}{q}, \quad (2.85)$$

de modo que a mobilidade iônica do modelo completo, $\mu_c(\omega)$, torna-se

$$\mu_c(\omega) = q \frac{i\omega}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \quad (2.86)$$

A relação de Stokes, discutida na seção 1.3, estabelece uma igualdade entre a força elétrica exercida sobre uma partícula esférica carregada e a força de frenagem de Stokes, resultando em uma expressão para a mobilidade da partícula no interior de um fluido. A mobilidade dessa partícula, que pode ser um íon, é definida pela equação (1.6), $\mu = q/(6\pi r\eta)$, onde q é a carga elétrica da partícula, r é o raio da partícula, deve ser considerado o raio efetivo, ou seja, o raio hidratado do íon r_H , e η é a viscosidade do fluido onde o íon está imerso.

A mobilidade iônica proposta nessa seção para os modelos simples e completo, apresentados nas equações (2.84) e (2.86), respectivamente, são dependentes da frequência. Dessa forma, ao substituir a mobilidade na equação (1.6), encontra-se uma viscosidade

do fluido que também depende da frequência angular $\eta(\omega)$.

Para o modelos simples, a viscosidade $\eta_s(\omega)$ é expressa por

$$\begin{aligned}\eta_s(\omega) &= \frac{q}{6\pi r_H} \frac{1}{\mu_s(\omega)}, \\ \eta_s(\omega) &= \frac{m}{6\pi r_H} \frac{1}{i\omega} \left(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2 \right).\end{aligned}\quad (2.87)$$

Para o modelos completo, a viscosidade proposta $\eta_c(\omega)$ é dada por

$$\begin{aligned}\eta_c(\omega) &= \frac{q}{6\pi r_H} \frac{1}{\mu_c(\omega)}, \\ \eta_c(\omega) &= \frac{m}{6\pi r_H} \frac{1}{i\omega} \left(\frac{\Omega(\omega)\omega_p^2}{\Omega(\omega) + \omega_p^2} \right).\end{aligned}\quad (2.88)$$

Através da análise cinemática dos modelos de interpretação da espectroscopia de impedância, foi possível redefinir algumas propriedades eletroquímicas discutidas anteriormente, como a mobilidade e o coeficiente de difusão, considerando-as como propriedades cujo comportamento varia conforme a frequência de oscilação da partícula. Na sequência deste trabalho, essas propriedades serão apresentadas e comparadas com os comportamentos propostos na literatura.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

A realização das medidas experimentais de espectroscopia de impedância em soluções eletrolíticas, mais especificamente em soluções salinas, exige controle preciso da concentração do sal dissolvido na água. Para isso, é necessário conhecer a massa molar do soluto e o volume do solvente para realizar as diluições e obter diferentes concentrações. A seção 3.1 apresentará não apenas como foram realizadas as diluições das soluções e as concentrações molares obtidas, mas também detalhará o equipamento utilizado para obter o espectro de impedância, incluindo o analisador de impedância e os eletrodos utilizados.

Para realizar as medidas experimentais de impedância, é necessário conectar o porta-amostra, ou seja, os eletrodos que contêm o fluido analisado em seu interior, formando a célula eletrolítica, até o equipamento responsável por realizar as medidas, o analisador de impedância. Essa conexão é feita por meio de cabos coaxiais e conexões, os quais também possuem uma resposta elétrica em função da frequência. Essa resposta pode influenciar na medida do espectro de impedância da célula eletrolítica. A seção 3.2 apresentará uma interpretação sobre essa contribuição na resposta de impedância do sistema.

Na seção 3.3, serão apresentadas algumas considerações relativas às propriedades eletroquímicas discutidas no capítulo 1. Essas considerações são necessárias para estabelecer uma relação entre os dados experimentais e o modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado na interpretação da espectroscopia de impedância elétrica, que será realizada no capítulo 5.

Além das medidas descritas neste capítulo, isto é, de cloreto de potássio, foram realizadas outras análises de espectroscopia de impedância em diferentes soluções salinas, seguindo os mesmos procedimentos aqui apresentados. Essas soluções incluem cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, e os resultados serão apresentados no apêndice A.

3.1 Preparação e obtenção do espectro de impedância

As soluções de cloreto de potássio (KCl) foram preparadas em um erlenmeyer de 1000 ml, que foi previamente limpo com sabão líquido neutro, enxaguado com água destilada e deionizada, e seco. Em seguida, utilizando uma balança analítica de alta precisão (10^{-5} g) e uma folha de papel alumínio para evitar contaminação, separou-se exatamente 7,455 g de KCl em pó de alto grau de pureza.

Em seguida, o KCl foi adicionado ao erlenmeyer, que já reservava 1000 ml de água Milli-Q, e agitado com um bastão de vidro até a completa dissolução do sal. A solução foi transferida para um frasco âmbar de 1000 ml devidamente limpo e vedado para armazenamento adequado e rotulado com detalhes.

Considerando a massa molar do cloreto de potássio como 74,55 g/mol, a massa total de 7,455 g de KCl contém um décimo de mol de KCl. Quando essa quantidade é diluída em um litro de água, a concentração molar obtida é de 10^{-1} mol/L. Essa concentração será a base para a diluição das amostras subsequentes.

Foram preparadas 16 soluções com diferentes concentrações, conforme indicado na tabela 3.1. Essas soluções foram obtidas por meio da adição e diluição de uma solução concentrada de 10^{-1} mol/L em um béquer inicialmente contendo 500 ml de água Milli-Q. Após cada adição da solução concentrada, a mistura era agitada até atingir a homogeneização e estabilização, antes de realizar as medidas de espectroscopia de impedância. Esse processo foi repetido a cada medida, envolvendo a adição da solução concentrada, agitação e nova medição.

Antes da série de medidas de espectroscopia de impedância, os eletrodos passaram por um processo de limpeza. Inicialmente, eles foram submetidos a uma lavagem ultrassônica por 5 minutos a uma temperatura de 40°C . Em seguida, foram enxaguados com água destilada deionizada. Após essa etapa inicial de limpeza, os componentes foram novamente submetidos à lavadora ultrassônica por mais 5 minutos e, posteriormente, enxaguados novamente para garantir a remoção completa de quaisquer resíduos do processo de lavagem.

Tabela 3.1: Diluições e concentrações molares resultantes da diluição da solução de concentração 10^{-1} mol/L em água Milli-Q.

Volume Total [ml]	Adicionada à Solução Concentrada [ml]	Concentração Molar Resultante [mol/L]
500,0	0,0	—
500,275	0,275	$5,5 \times 10^{-5}$
500,550	0,275	$1,1 \times 10^{-4}$
500,825	0,275	$1,6 \times 10^{-4}$
501,1	0,275	$2,2 \times 10^{-4}$
501,375	0,275	$2,7 \times 10^{-4}$
502,565	1,190	$5,1 \times 10^{-4}$
503,755	1,190	$7,5 \times 10^{-4}$
504,945	1,190	$9,8 \times 10^{-4}$
506,135	1,190	$1,2 \times 10^{-3}$
507,325	1,190	$1,4 \times 10^{-3}$
517,325	10,0	$3,3 \times 10^{-3}$
527,325	10,0	$5,2 \times 10^{-3}$
537,325	10,0	$6,9 \times 10^{-3}$
547,325	10,0	$8,6 \times 10^{-3}$
557,325	10,0	$1,0 \times 10^{-2}$
657,325	100,0	$2,4 \times 10^{-2}$

O porta-amostra consiste em dois eletrodos planos de aço inoxidável, com placas paralelas que possuem uma área circular de $3,14 \text{ cm}^2$, e estão posicionados a uma distância de $650 \mu\text{m}$ entre si. Uma representação do porta-amostra pode ser visualizada na figura 3.1.

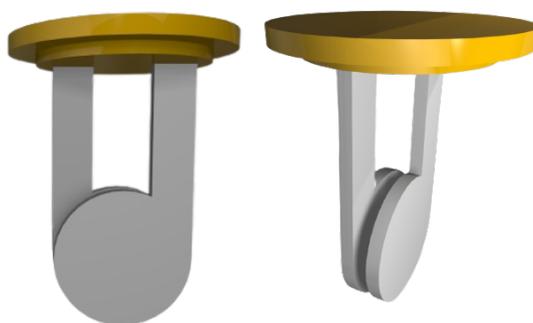


Figura 3.1: Conjunto de eletrodos utilizados para as medidas experimentais.

Em seguida, os eletrodos foram imersos em um béquer contendo 500 ml de água ultrapura Milli-Q, e a primeira medida de espectroscopia de impedância foi realizada. O

espectro obtido é apresentado na figura 3.2. Após essa imersão inicial, os eletrodos permaneceram no interior do béquer ao longo da série de medidas para as dezesseis concentrações subsequentes, conforme indicado na tabela 3.1.

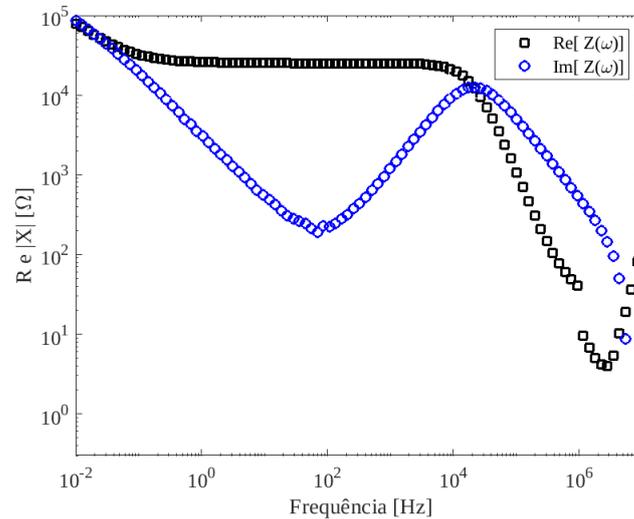


Figura 3.2: O gráfico apresenta o espectro de impedância da água Milli-Q. A parte real da impedância é representada pelo quadrado de cor preta, enquanto a parte imaginária é representada pelo círculo azul.

O equipamento utilizado para extrair os dados da célula eletrolítica foi o analisador de impedância Solartron®, modelo SL 1260, como ilustrado na figura 3.3. O sinal aplicado em todas as amostras foi uma onda senoidal que varreu o intervalo de frequência de 10^{-2} Hz até 32×10^6 Hz, com uma tensão aplicada de amplitude de $V_{ap} = 25$ mV. A conexão entre o analisador de impedância e os eletrodos foi estabelecida por meio de cabos coaxiais e conectores do tipo BNC.



Figura 3.3: Equipamento utilizado para realizar as medidas experimentais de espectroscopia de impedância, chamado analisador de impedância Solartron®SL 1260.

A seguir, na figura 3.4, está o espectro de impedância elétrica experimental obtido para as dezesseis concentrações de cloreto de potássio, conforme mostrado na tabela 3.1.

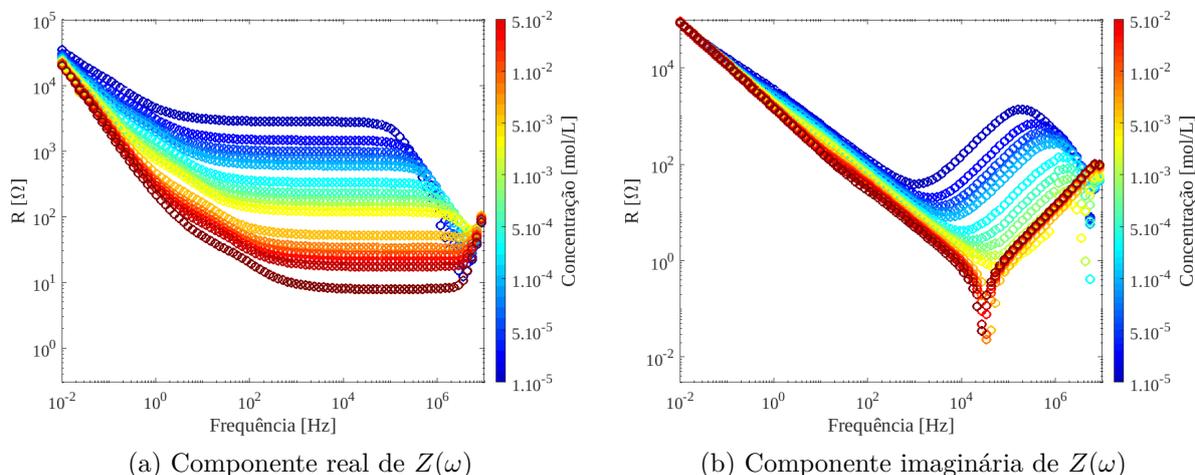


Figura 3.4: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de KCl para as dezesseis concentrações apresentadas na tabela 3.1.

A parte real do espectro de impedância está na figura à esquerda, figura 3.4a, e a parte imaginária está à direita na figura 3.4b. As cores das bolinhas representam a concentração, como pode ser visto na barra lateral. Assim, a de cor azul é a menos concentrada, e à medida que avançam para o vermelho, representam as soluções mais concentradas.

3.2 Indutância Parasita

A medida de espectroscopia é realizada por meio de uma montagem experimental que conecta o analisador de impedância aos eletrodos usando cabos coaxiais. Entre os eletrodos, é adicionada a solução a ser analisada, formando o conjunto conhecido como célula eletrolítica.

Nesta investigação, é analisada a resposta elétrica das células eletrolíticas contendo soluções aquosas de cloreto de potássio utilizando espectroscopia de impedância. São obtidos espectros das partes real e imaginária da impedância na faixa de frequência de $1,0 \times 10^{-2}$ Hz até $3,2 \times 10^7$ Hz para dezesseis concentrações diferentes. Um fenômeno notável observado é a transição da reatância capacitiva para a reatância indutiva em uma frequência específica, que depende criticamente da concentração de KCl. Essa interpretação do fenômeno também foi reportada por da Silva Andrade et al. [4], com base na presença de uma indutância parasitária devida aos cabos utilizados na montagem experimental.

As duas abordagens são complementares, pois inicialmente espera-se um comportamento capacitivo da célula eletrolítica, mas, a partir de uma determinada frequência, a resposta torna-se indutiva. Isso ocorre devido à resposta da impedância elétrica dos cabos se superpor à resposta da impedância da célula.

Para determinar o valor da indutância parasitária do sistema, realizou-se uma medição do espectro de impedância total do arranjo experimental, sem solução entre os eletrodos, mas com os eletrodos em curto-circuito. O espectro de impedância do arranjo experimental é apresentado na figura 3.5.

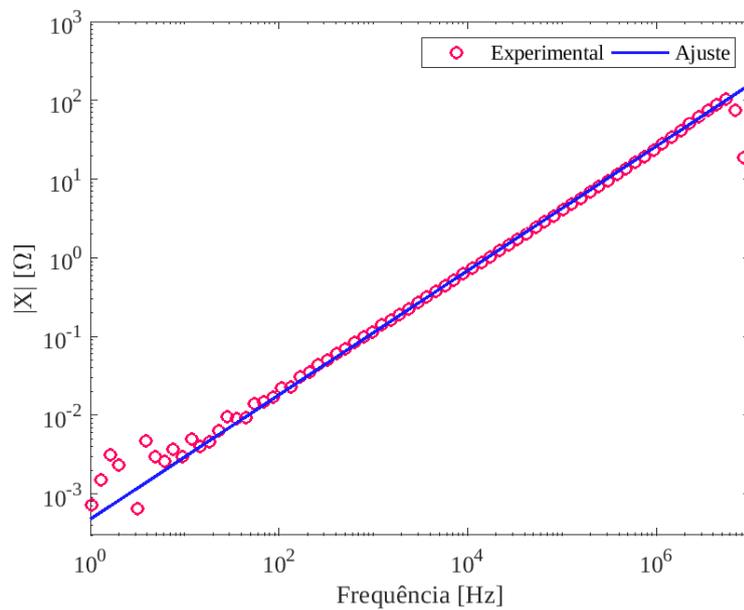


Figura 3.5: Parte imaginária do espectro de impedância do arranjo experimental com os eletrodos em curto-circuito.

Na figura 3.5, as bolinhas vermelhas representam a parte imaginária do espectro obtido a partir dessa medição. A linha contínua azul na mesma figura corresponde ao ajuste teórico para o espectro de impedância do conjunto experimental $Z_{\text{set}}(\omega)$. A partir desse ajuste, é possível obter o valor da indutância parasita L_p , utilizando a seguinte equação:

$$Z_{\text{set}}(\omega) = i\omega L_p. \quad (3.1)$$

Essa equação descreve a reatância indutiva da indutância parasita. Para o conjunto de dados apresentado na figura 3.5, o valor da indutância parasita encontrado foi de $L_p = 2 \mu\text{H}$.

O espectro de impedância medido pelo analisador Solartron 1260 corresponde à impedância total do conjunto experimental, representada como $Z_{\text{total}}(\omega)$. Essa impedância

total inclui a contribuição da impedância elétrica da célula eletrolítica, denotada por $Z(\omega)$, bem como a contribuição da impedância devido aos cabos de ligação, representada como $Z_{\text{set}}(\omega)$. Portanto, é possível expressar a impedância total medida pelo equipamento durante a experiência da seguinte forma:

$$Z_{\text{total}}(\omega) = Z(\omega) + Z_{\text{set}}(\omega), \quad (3.2)$$

em que a impedância dos cabos é determinada pela equação (3.1), e a contribuição da célula eletrolítica é definida pela equação que descreve a impedância da célula eletrolítica, seguindo os modelos de interpretação do espectro de impedância. Esses modelos podem ser o modelo simples, apresentado na equação (2.19), ou o modelo completo, descrito na equação (2.50), ambos abordados no capítulo anterior nas seções 2.1 e 2.2, respectivamente.

Na figura 3.6, é exibida a parte imaginária dos espectros de impedância teóricos para duas soluções de cloreto de potássio com concentrações de $5,5 \times 10^{-5}$ mol/L e $2,4 \times 10^{-2}$ mol/L, figuras 3.6a e 3.6b, respectivamente. Essa curva de impedância foi gerada a partir do ajuste teórico utilizando o modelo completo, conforme descrito na equação (2.50), que descreve a impedância da célula eletrolítica. Vale ressaltar que os ajustes teóricos dos dados experimentais serão discutidos posteriormente. Neste momento, o objetivo é demonstrar que a combinação das impedâncias dos cabos de ligação com a impedância da célula eletrolítica resulta na impedância elétrica medida pelo analisador Solartron.

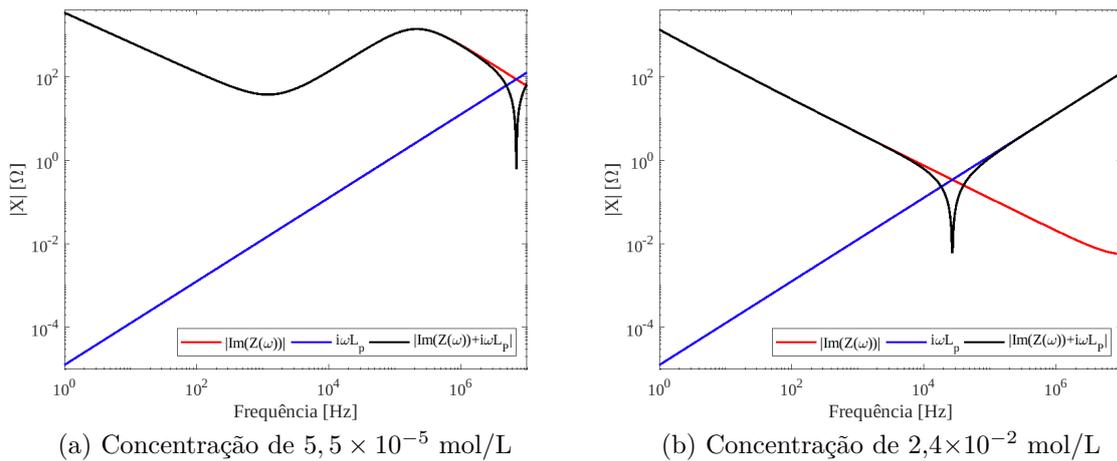


Figura 3.6: Parte imaginária do espectro de impedância teórico da solução aquosa de KCl para duas concentrações molares (cor vermelha), combinada com a reatância indutiva parasita (cor azul), resultando na impedância medida pelo analisador de impedância (cor preta).

A representação da impedância da célula eletrolítica é mostrada pela linha vermelha, enquanto a linha azul representa o espectro da reatância indutiva parasita, e a linha preta indica o espectro da impedância total obtida através das medições do equipamento. É evidente que a transição de comportamento capacitivo para indutivo ocorre em frequências mais baixas nas soluções mais concentradas, devido à superposição da impedância dos cabos com a da célula eletrolítica.

A análise da impedância da célula eletrolítica revelou uma transição de comportamento capacitivo para indutivo, dependente da concentração de KCl, devido à indutância parasita dos cabos de montagem. A determinação da indutância parasita L_p como $2 \mu\text{H}$ a partir da impedância dos cabos é fundamental para a interpretação dos espectros de impedância e análise da solução de cloreto de potássio.

3.3 Solução de Cloreto de Potássio

As amostras de soluções de cloreto de potássio analisadas abrangem diferentes concentrações. A interpretação dos dados de impedância experimental será realizada por meio do modelo eletro-mecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado, introduzido no capítulo 2. Esse modelo incorpora diversas propriedades eletroquímicas discutidas anteriormente, no capítulo 1, e será aprimorado com considerações adicionais apresentadas nesta seção.

Em um fluido que consiste em cloreto de potássio dissolvido em água pura, ocorre a dissociação completa das moléculas do sal, desde que a solução não esteja saturada. Isso significa que todas as moléculas de KCl se separam em dois íons: um cátion K^+ e um ânion Cl^- . Devido a essa dissociação, as moléculas de água que estão próximas às partículas carregadas do soluto são atraídas, formando uma espécie de “casca” ao redor do íon, fenômeno conhecido como solvatação.

A quantidade de moléculas de água n_H que formam essa camada ao redor do íon depende do tipo de íon, como indicado na tabela 1.1. Para o cátion, $n_H = 6,79$, e para o ânion, $n_H = 7,27$. Portanto, a partícula oscilante não será apenas um íon, mas sim um íon solvatado, e sua massa, conforme apresentado na tabela 1.2, será a soma da massa do íon com as massas das moléculas de água agregadas. Esse conjunto é chamado de massa hidratada do íon. Para o cátion, a massa hidratada m_H é de $26,794 \times 10^{-26}$ kg, e para o ânion, é de $27,609 \times 10^{-26}$ kg.

Os íons em oscilação experimentam uma força de amortecimento devido ao atrito com as outras partículas da solução, que é descrito em parte pelo regime não anômalo da viscosidade complexa. Na expressão que descreve o modelo eletro-mecânico, essa

viscosidade não anômala está relacionada com o termo c para o modelo simples e ou c_2 para o modelo completo. A uma temperatura de 25 °C, as constantes c_2 para cada íon são $c_{2_{K^+}} = 2,10 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$ e $c_{2_{Cl^-}} = 2,03 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$. Os valores das constantes de amortecimento c_2 estão apresentados na tabela 1.4, na seção 1.4.

As partículas oscilantes em uma solução de cloreto de potássio consistem em íons K^+ hidratados migrando para o eletrodo negativo e íons Cl^- hidratados migrando para o eletrodo positivo. Portanto, a impedância total descrita pelo modelo deve conter a contribuição de ambas as partículas, ou seja, uma parcela de impedância Z_{K^+} e outra de Z_{Cl^-} . A impedância total será:

$$Z = Z_{K^+} + Z_{Cl^-}, \quad (3.3)$$

sendo a quantidade de íons total N entre os eletrodos é a soma da quantidade de cátions N_{K^+} e de ânions N_{Cl^-} , isto é,

$$N = N_{K^+} + N_{Cl^-}. \quad (3.4)$$

Uma abordagem para simplificar essa contribuição é considerar uma partícula média que englobe as características de ambos os íons, ou seja, as características dessa partícula utilizada no modelo serão uma média das características dos íons K^+ e Cl^- . Portanto, a massa hidratada dessa partícula média será calculada como a média das massas hidratadas dos dois íons: $m_H = (m_{H_{K^+}} + m_{H_{Cl^-}})/2 = 27,201 \times 10^{-26} \text{ kg}$, e a constante de amortecimento será a média das constantes de amortecimento dos íons: $c_2 = (c_{2_{K^+}} + c_{2_{Cl^-}})/2 = 2,06 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$, considerando uma temperatura de 25 °C. Quanto à carga dos íons, seja ela positiva ($+q$) ou negativa ($-q$), não afeta o modelo, pois essa carga aparece elevada ao quadrado nas equações. Por fim, o raio da partícula média também será calculado como a média dos raios dos íons: $r = (r_{Cl} + r_K)/2 = 2,18 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Assim, a equação do modelo eletromecânico terá alguns valores conhecidos do ponto de vista eletroquímico da solução, como a massa hidratada m_H , o raio hidratado r_H , o coeficiente de amortecimento não-anômalo c ou c_2 , a mobilidade μ e o coeficiente de difusão D . É importante destacar que esses três últimos parâmetros estão relacionados entre si e são conhecidos quando consideramos uma temperatura de 25°C.

Capítulo 4

Validação dos Modelos de Espectroscopia de Impedância

No capítulo anterior, foram apresentados os procedimentos experimentais realizados para obter o espectro de impedância experimental das soluções analisadas. Além do espectro experimental, foi discutida uma consideração importante sobre a impedância proveniente da configuração experimental, a indutância parasita. O espectro de impedância apresentado leva em consideração a impedância total do sistema.

A impedância total considera a contribuição da célula eletrolítica e da indutância parasita. O modelo eletromecânico busca descrever apenas a impedância da célula eletrolítica. Para descrever o espectro de impedância experimental completamente, será considerada a contribuição de duas partes: a impedância da célula eletrolítica, descrita pelo modelo eletromecânico (simples ou completo), e a impedância parasita, apresentada na seção 3.2.

Este capítulo busca apresentar o ajuste teórico para o espectro de impedância adquirido pelo analisador de impedância com o intuito de validar os modelos eletromecânicos de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância apresentados no capítulo 2. Para isso, primeiramente, na seção 4.1, será apresentado o ajuste completo dos dados experimentais para o modelo simples e para o modelo completo. Na segunda seção, seção 4.2, será desmembrada a contribuição da impedância parasita e da célula eletrolítica, apresentando o espectro de impedância teórico apenas da célula eletrolítica.

As análises realizadas neste capítulo serão replicadas para as demais soluções salinas, como cloreto de sódio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio, e serão apresentadas no apêndice B. Além disso, serão disponibilizados os parâmetros e gráficos obtidos para os dois modelos de interpretação de espectroscopia de impedância: o modelo simples e o completo.

4.1 Ajuste do Espectro de Impedância Experimental

As soluções de cloreto de potássio utilizadas neste estudo foram preparadas a partir de uma solução mais concentrada, com concentração inicial de 0,1 mol/L. Essas soluções foram diluídas em um becker contendo água Milli-Q, resultando nas concentrações específicas listadas na tabela 3.1, e com essas soluções foram obtidos os espectros de impedância experimental apresentado na seção 3.1. Com os dados experimentais obtidos e com o auxílio do algoritmo genético [22] foram encontrados os parâmetros do ajuste da curva experimental segundo os modelos simples e completo. Os melhores ajustes encontrados para o espectro de impedância de cada uma das concentrações serão apresentados nesta seção com o intuito de validar o modelo eletromecânico.

O ajuste teórico dos dados experimentais de espectroscopia de impedância, obtido por meio do modelo do oscilador simples, é ilustrado na figura 4.1. A componente real do espectro de impedância é mostrada na figura 4.1a, e a componente imaginária é apresentada na figura 4.1b.

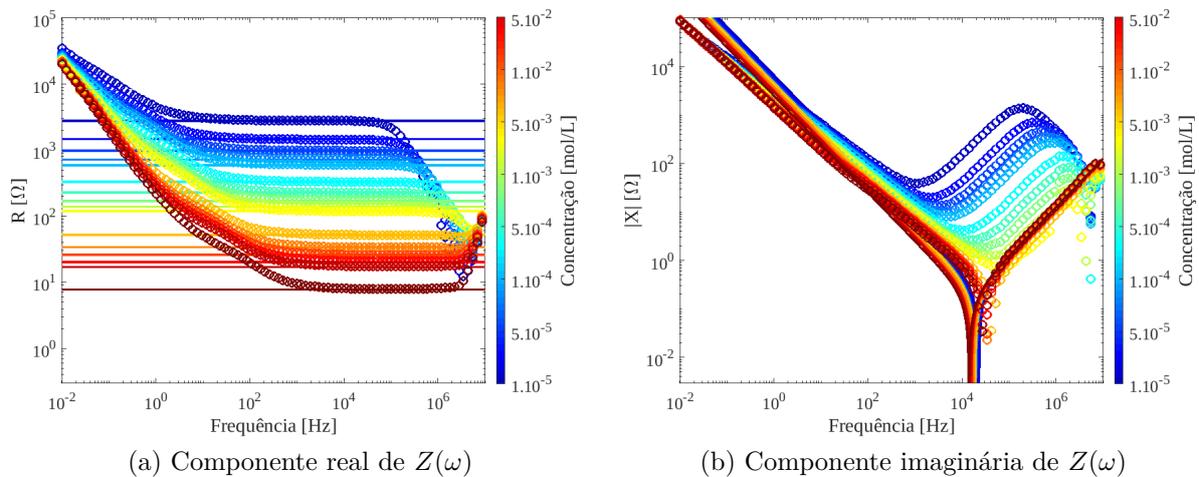


Figura 4.1: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de KCl das concentrações analisadas juntamente com o ajuste teórico (linhas sólidas).

Observa-se que o ajuste não consegue descrever completamente o espectro de impedância elétrica das soluções eletrolíticas em toda a sua extensão. No entanto, é notável que em uma faixa específica de frequência, na região de platô, a componente real do espectro apresente um ajuste satisfatório proveniente desse modelo. As frequências nos extremos da região de platô não são bem representadas por esse modelo.

Para realizar o ajuste dos dados experimentais, foi considerada a impedância total do sistema, conforme apresentado na Seção 3.2, na equação (3.2), onde a impedância total é a soma da contribuição da impedância da célula eletrolítica, expressa pelo modelo simples,

e da contribuição da impedância dos cabos, expressa pela indutância parasita. O modelo do oscilador harmônico amortecido simples utiliza os parâmetros discutidos na seção 2.1 para descrever o comportamento da célula eletrolítica. Assim, a equação que descreve a impedância total do sistema, conforme apresentado na figura 4.1, é dada por:

$$Z_{\text{total}}(\omega) = \frac{d^2}{q^2 N} \left(i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} \right) + i\omega L_p. \quad (4.1)$$

Os parâmetros independentes da concentração da solução utilizados na equação de ajuste (4.1) são m , c , q , d e L_p , os quais são conhecidos e foram apresentados no início desta seção. No próximo parágrafo, serão retomados os valores desses parâmetros. Por outro lado, os demais parâmetros, que dependem da concentração, como a quantidade de íons N e a constante elástica de interação com a superfície k , estão detalhados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de KCl para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico simples.

<i>Solução de Cloreto de Potássio</i>		
Concentração	N	k
Molar das Soluções		
[mol/L]	[$\times 10^{16}$]	[$\times 10^{-12}$ N/m]
$5,5 \times 10^{-5}$	1,34	2,11
$1,1 \times 10^{-4}$	2,52	8,40
$1,6 \times 10^{-4}$	3,81	23,2
$2,2 \times 10^{-4}$	5,16	38,9
$2,7 \times 10^{-4}$	6,33	45,4
$5,1 \times 10^{-4}$	11,2	82,0
$7,5 \times 10^{-4}$	16,2	130
$9,8 \times 10^{-4}$	22,0	210
$1,2 \times 10^{-3}$	26,8	360
$1,4 \times 10^{-3}$	31,2	445
$3,3 \times 10^{-3}$	71,2	1035
$5,2 \times 10^{-3}$	109	1970
$6,9 \times 10^{-3}$	142	2205
$8,6 \times 10^{-3}$	184	2730
$1,0 \times 10^{-2}$	219	3065
$2,4 \times 10^{-2}$	478	4530

Alguns parâmetros do modelo são constantes para todas as soluções devido à configuração experimental, como a distância entre os eletrodos $d = 650 \mu\text{m}$ e a indutância dos cabos $L_p = 2 \mu\text{H}$. Outros parâmetros também são conhecidos devido às características eletroquímicas da solução de cloreto de potássio, apresentadas no capítulo 1, como a carga

de cada íon $q = e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, a massa hidratada dos íons oscilantes $m = 2,72 \times 10^{-25}$ kg, e o coeficiente de amortecimento c para o modelo simples e c_2 para o modelo completo, com valor de $2,25 \times 10^{-12}$ kg s $^{-1}$. O valor do coeficiente de amortecimento pode variar com a temperatura, na literatura, o valor é conhecido quando a solução está a uma temperatura de 25°C, como apresentado na seção 3.3, considerando o valor médio cátion e do anion. No entanto, os valores apresentados aqui estão um pouco diferentes devido à temperatura não ser exatamente 25°C.

Ao ajustar os dados experimentais do espectro de impedância elétrica obtido pelo analisador de impedância com o modelo do oscilador harmônico completo, alguns parâmetros de ajustes são fixos, iguais aos do modelo simples, uma vez que esses parâmetros representam propriedades devido à configuração experimental e características eletroquímicas, como apresentado no parágrafo anterior.

O ajuste obtido através do modelo completo está representado na figura 4.2, onde a componente real do espectro está à esquerda, figura 4.2a, e a componente imaginária à direita, figura 4.2b. Os dados experimentais estão simbolizados por círculos, e cada concentração da solução eletrolítica está descrita por uma cor. As linhas contínuas representam o ajuste teórico obtido para a solução correspondente à sua cor. Os ajustes apresentados foram obtidos utilizando o algoritmo genético [22].

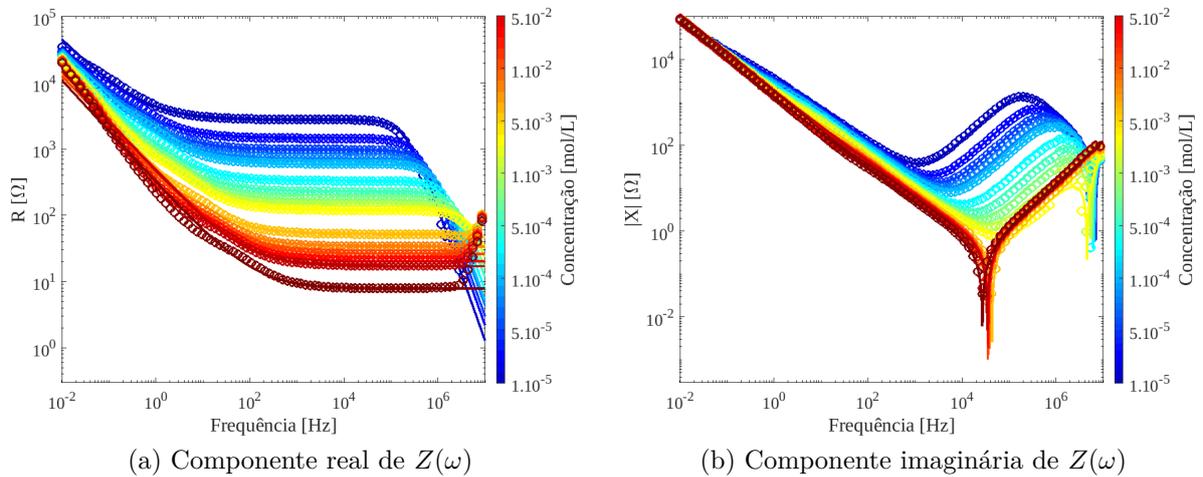


Figura 4.2: Componente real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de KCl das dezesseis concentrações juntamente ao ajuste teórico segundo o modelo completo.

A análise da figura 4.2 revela que a impedância total teórica, proveniente da contribuição da célula eletrolítica (modelo completo) e da configuração experimental (indutância parasita), descreve de forma abrangente o espectro de impedância experimental em todo o intervalo de frequência. Esse modelo aborda o comportamento anômalo em baixas

frequências e a interação das partículas oscilantes com as demais partículas do volume, elementos não considerados pelo modelo simples.

Observa-se também uma peculiaridade em torno de 10^6 Hz na componente imaginária do espectro de impedância, uma espécie de “bico”, conforme ilustrado na figura 4.2b, relacionada à indutância parasita discutida na seção anterior (seção 3.2). Isso reforça a necessidade de considerar a impedância total do sistema, $Z_{\text{total}}(\omega)$, composta pela impedância da configuração experimental, $Z_{\text{set}}(\omega)$, e a impedância da célula eletrolítica, $Z(\omega)$, como expresso na equação 3.2. A impedância do arranjo experimental é descrita pela equação 3.1, enquanto a impedância da célula eletrolítica, $Z(\omega)$, é modelada por dois osciladores harmônicos, o simples (seção 2.1, equação 2.19) e o completo com viscosidade complexa (seção 2.2, equação 2.49).

A equação que descreve a impedância total do sistema, considerando o modelo completo do oscilador, é fornecida pela seguinte expressão:

$$Z_{\text{total}}(\omega) = \frac{d^2}{q^2 N} \frac{\left(i\omega m + c_1 (i\omega)^{-\alpha} + c_2 + \frac{k}{i\omega} \right) k_p}{i\omega \left(i\omega m + c_1 (i\omega)^{-\alpha} + c_2 + \frac{k}{i\omega} \right) + k_p} + i\omega L_p. \quad (4.2)$$

O ajuste resultante dessa equação nos dados experimentais foi apresentado na figura 4.2, revelando um excelente acordo com os dados experimentais em todo o intervalo de frequência. Os parâmetros obtidos por meio da rotina de ajuste estão detalhados na tabela 4.2. Vale ressaltar que alguns parâmetros possuem valores fixos, iguais aos do modelo simples, como a distância entre os eletrodos ($d = 650 \mu\text{m}$), a indutância dos cabos ($L_p = 2 \mu\text{H}$), a carga de cada íon ($q = 1,6 \times 10^{-19}$ C), a massa hidratada dos íons oscilantes ($m = 2,72 \times 10^{-25}$ kg) e o coeficiente de amortecimento ($c = c_2 = 2,25 \times 10^{-12}$ kg s⁻¹). O valor da massa hidratada utilizado na rotina de ajuste é a média da massa do cátion e do ânion, conforme apresentado na seção 3.3, assim como o valor do coeficiente de amortecimento. No entanto, este último pode variar com a temperatura, portanto, não é exatamente igual ao da seção 3.3.

Tabela 4.2: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de KCl para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico completo.

<i>Solução de Cloreto de Potássio</i>					
Concentração Molar das Soluções [mol/L]	N [$\times 10^{16}$]	k [$\times 10^{-12}$ N/m]	k_p [$\times 10^{-5}$ N/m]	c_1 [$\times 10^{-11}$ kg/s]	α
$5,5 \times 10^{-5}$	1,34	0,423	0,305	1,11	0,71
$1,1 \times 10^{-4}$	2,52	1,68	0,546	1,68	0,71
$1,6 \times 10^{-4}$	3,81	4,64	0,787	2,40	0,71
$2,2 \times 10^{-4}$	5,16	7,79	1,10	3,09	0,71
$2,7 \times 10^{-4}$	6,33	9,08	1,34	3,85	0,71
$5,1 \times 10^{-4}$	11,2	16,4	2,15	5,28	0,72
$7,5 \times 10^{-4}$	16,2	26,1	3,27	7,26	0,72
$9,8 \times 10^{-4}$	22,0	42,0	4,52	7,81	0,72
$1,2 \times 10^{-3}$	26,8	72,1	6,35	10,3	0,72
$1,4 \times 10^{-3}$	31,2	89,0	8,57	11,1	0,73
$3,3 \times 10^{-3}$	71,2	207	38,3	19,6	0,73
$5,2 \times 10^{-3}$	109	394	95,4	26,6	0,73
$6,9 \times 10^{-3}$	142	441	301	35,5	0,74
$8,6 \times 10^{-3}$	184	546	987	54,4	0,75
$1,0 \times 10^{-2}$	219	613	4420	66,6	0,76
$2,4 \times 10^{-2}$	478	906	48800	107	0,77

4.2 Espectro de Impedância Elétrica Teórico

Na seção anterior, foi apresentado o espectro de impedância total obtido pelo analisador de impedância do arranjo experimental, que consiste na célula eletrolítica e nos cabos que conectam os eletrodos ao analisador de impedância. Nesta seção, será analisada exclusivamente a impedância da célula eletrolítica, conforme descrito pelo modelo eletromecânico de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância. Para isso, a impedância total do conjunto experimental será desmembrada em duas partes: a contribuição da célula eletrolítica e a contribuição do cabeamento, isto é, a indutância parasita. A ênfase desta seção está no espectro teórico da célula eletrolítica descrita pelos modelos.

Os modelos do oscilador harmônico, simples e completo, consideram uma partícula carregada com carga q e massa m oscilando no interior de um fluido contido entre dois eletrodos de área A e separados por uma distância d . Sobre os dois eletrodos, está uma diferença de potencial aplicada do tipo senoidal com amplitude $V_{\text{apl}} = V_0$, resultando em uma amplitude do campo elétrico no interior da solução dada por $E_0 = V_0/d$.

O espectro de impedância da célula eletrolítica descrito pelo modelo simples, $Z_s(\omega)$, foi apresentado na equação 2.19, sendo dado por:

$$Z_s(\omega) = \varphi_N O_0(\omega), \quad (4.3)$$

onde $O_0(\omega)$ é chamado de amortância e dado por:

$$O_0(\omega) = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}, \quad (4.4)$$

sendo $\varphi_N = d^2/(Nq^2)$.

Na seção 4.1 foi apresentado o ajuste teórico juntamente com os dados experimentais do espectro de impedância das soluções de cloreto de potássio em suas diferentes concentrações, no entanto, o ajuste teórico apresentado considera a impedância parasita, devido à configuração experimental, descrita por $i\omega L_p$ acrescentado a impedância proposta pelo modelo simples, como apresentado na equação (4.1). Nesta seção serão considerados apenas os parâmetros oriundos do desenvolvimento do modelo, sem levar em conta a contribuição da impedância devido à configuração experimental, isto é, apenas a impedância da célula eletrolítica sendo descrita pela equação (4.3).

Os parâmetros que ajustam o espectro de impedância experimental da célula eletrolítica, contendo as concentrações de cloreto de potássio, segundo o modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado (modelo simples), foram apresentados na tabela 4.1. Além dos parâmetros que dependem da concentração da solução, que já foram apresentados, há os parâmetros que não dependem da concentração, mas que estão relacionados às propriedades eletroquímicas e experimentais. Esses parâmetros estão mostrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, que não depende da concentração da solução.

Variáveis do modelo	Valor Correspondente
c ou c_2 [$\times 10^{-12}$ kg s $^{-1}$]	2,25
m [$\times 10^{-25}$ kg]	2,72
q [$\times 10^{-19}$ C]	1,6
d [$\times 10^{-6}$ m]	650

Os parâmetros apresentados na tabela 4.3 são invariáveis à mudança de concentração. Dos parâmetros, os três primeiros (c , m , q) estão relacionados às propriedades eletroquímicas da solução, enquanto o último (d) é determinado pela montagem e execução experimental das medidas de impedância. O parâmetro m é a massa hidratada média do cátion e do ânion, conforme obtido e apresentado na seção 3.3 utilizando os dados da tabela 1.2. O parâmetro c , coeficiente de amortecimento não-anômalo, também foi discutido na seção 3.3, onde é considerado um valor médio entre o cátion e o ânion. No entanto, seu valor difere um pouco do apresentado, pois o valor conhecido na literatura para cada íon, conforme apresentado na tabela 1.4, é a uma temperatura de 25°C.

O espectro de impedância teórico segundo o modelo simples é apresentado na figura 4.3. Como foi dito na seção 4.1, o modelo simples não consegue ajustar completamente os dados experimentais, mas, na região de platô, o modelo simples fornece um bom acordo com o espectro de impedância experimental.

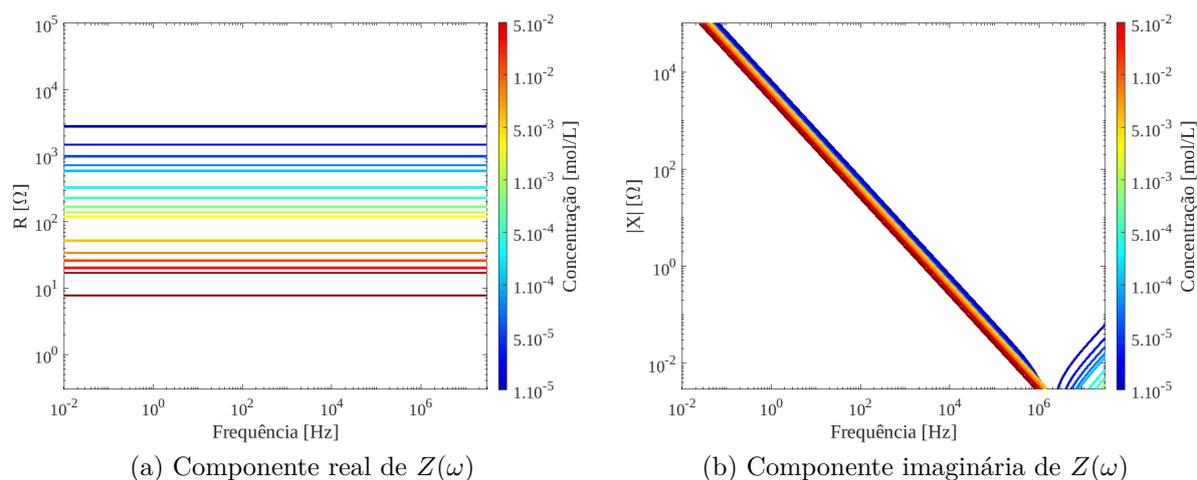


Figura 4.3: Ajuste teórico resultante do modelo simples para o espectro de impedância da solução aquosa de KCl, a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

Ao observar a parte real da impedância, conforme mostrado na figura 4.3a, é possível identificar os valores de resistência que coincidem com a resistência de platô dos dados experimentais de impedância. A linha de cor marsala representa a solução mais concentrada, $2,4 \times 10^{-2}$ M, e apresenta o menor valor de resistência entre todas as concentrações, com um valor de aproximadamente $7,7 \Omega$. Para a solução menos concentrada, $5,5 \times 10^{-5}$ M, representada pela cor azul-escuro, a resistência de platô tem um valor próximo de $2,8 \text{ k}\Omega$.

Analisando as equações (4.3) e (4.4), é possível concluir que a resistência de platô descrita pelo modelo eletromecânico é encontrada multiplicando a φ_N pelo coeficiente de

amortecimento c . A equação que representa a resistência de platô é:

$$R_{\text{platô}} = \frac{d^2}{Nq^2}c. \quad (4.5)$$

Os valores para as resistências de platô para todas as concentrações, descrito pela equação (4.5), estão apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resistência de platô obtida teoricamente segundo o modelo eletromecânico para as dezesseis concentrações de cloreto de potássio.

Resistência de Platô	
Concentração	
Molar [mol/L]	$R_{\text{platô}}$ [Ω]
$5,5 \times 10^{-5}$	2771
$1,1 \times 10^{-4}$	1474
$1,6 \times 10^{-4}$	975
$2,2 \times 10^{-4}$	720
$2,7 \times 10^{-4}$	587
$5,1 \times 10^{-4}$	331
$7,5 \times 10^{-4}$	229
$9,8 \times 10^{-4}$	169
$1,2 \times 10^{-3}$	138
$1,4 \times 10^{-3}$	119
$3,3 \times 10^{-3}$	52
$5,2 \times 10^{-3}$	34
$6,9 \times 10^{-3}$	26
$8,6 \times 10^{-3}$	20
$1,0 \times 10^{-2}$	17
$2,4 \times 10^{-2}$	7,8

Considerando agora o modelo do oscilador amortecido e forçado com viscosidade complexa, ou modelo completo, que leva em conta as contribuições da componente elástica de interação com as demais partículas do volume k_p e a contribuição da componente anômala da viscosidade $c_1(i\omega)^{-\alpha}$, além das contribuições das componentes do modelo simples. No mesmo viés, o espectro de impedância fornecido pelo modelo completo mais a contribuição da impedância parasita, $i\omega L_p$, ajusta completamente os dados de impedância experimental, como mostrado na seção 4.1. No entanto, nesta seção será considerada apenas a contribuição da impedância da célula eletrolítica descrita pelo modelo completo, apontado na seção 2.2.1 nas equações 2.49 e 2.45. Retomando essas equações, tem-se:

$$Z(\omega) = \varphi_N \frac{O(\omega)k_p}{i\omega O(\omega) + k_p}, \quad (4.6)$$

onde $O(\omega)$ é dado por

$$O(\omega) = i\omega m + c_1(i\omega)^{-\alpha} + c_2 + \frac{k}{i\omega}. \quad (4.7)$$

Os parâmetros deste modelo, equação (4.6), que ajusta o espectro de impedância das concentrações de cloreto de potássio foram apresentados na seção anterior, na tabela 4.2.

Os espectros de impedância teóricos obtidos são apresentados na figura 4.4. A figura 4.4a retrata a parte real da impedância e a figura 4.4b a parte imaginária, onde cada cor representa uma concentração da solução de cloreto de potássio.

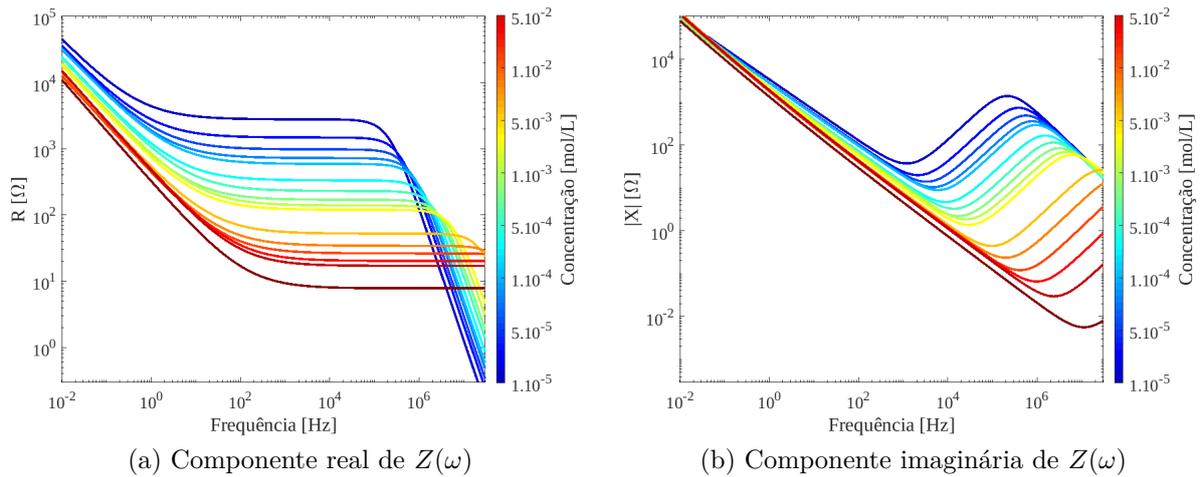


Figura 4.4: Ajuste teórico resultante do modelo completo para o espectro de impedância da solução aquosa de KCl, a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

Os valores de resistência de platô, apresentados na parte real, figura 4.4a, são consistentes com aqueles exibidos pelo modelo simples na figura 4.3a e estão documentados na tabela 4.4.

Esses valores indicam que, à medida que a concentração aumenta, há um maior número de partículas portadoras de carga, íons, contidas na célula eletrolítica. Essa inferência é válida para ambos os modelos, conforme evidenciado nas tabelas de parâmetros 4.1 e 4.2 dos modelos simples e completo, respectivamente, onde o valor para o número de íons N obtido para cada concentração é igual nos dois modelos e aumenta com a concentração.

Através do número de íons N obtido nos ajustes, é possível encontrar uma concentração

teórica que representa a solução no interior da célula, calculando-a com base no volume da solução contida entre os eletrodos. Considerando que a concentração representa a quantidade de moléculas por volume, em um litro de solução com concentração 1 mol/L, tem-se o equivalente a $6,022 \times 10^{23}$ moléculas, o valor da constante de Avogadro, $N_a = 6,022 \times 10^{23}$. No entanto, as soluções analisadas estão confinadas no porta-amostra, com volume $v = dA = 2,042 \times 10^{-7} \text{ m}^3$, ou $v = 2,042 \times 10^{-4} \text{ L}$, onde $d = 650 \text{ }\mu\text{m}$ é a distância entre os eletrodos e $A = 3,142 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ é a área dos eletrodos. Assim, para obter a quantidade de íons experimental N_{exp} contidos nas soluções, basta multiplicar a concentração experimental pelo volume e pelo valor da constante de Avogadro,

$$N_{\text{exp}} = 2C_{\text{exp}}vN_a. \quad (4.8)$$

Em que C_{exp} representa os valores das concentrações das soluções obtidos experimentalmente. Os valores de N_{exp} são mostrados na tabela 4.5. O número de íons, ou partículas carregadas, é o dobro do número de moléculas, uma vez que cada molécula de KCl se dissocia em dois íons, o que justifica o fator multiplicativo de 2.

Para encontrar o valor de concentração teórica C_{teo} que está relacionada com a quantidade de íons N obtida no ajuste teórico, é necessário utilizar a equação

$$C_{\text{teo}} = \frac{1}{2} \frac{N}{v} \frac{1}{N_a}, \quad (4.9)$$

onde as concentrações teóricas para os dois modelos são iguais, por ter o mesmo valor de N para cada concentração da solução. Os valores das concentrações teóricas são apresentados na tabela 4.5.

Embora o número de íons tenha sido mantido livre na rotina de ajuste, a diferença entre os valores experimentais e teóricos mostra uma discrepância relativamente pequena. Para a solução mais concentrada, a discordância foi máxima, com um valor de 18,8%.

A validação dos dois modelos de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância propostos neste trabalho também foi realizada para outros três sais: cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. Os resultados dos parâmetros encontrados na rotina de ajuste e os gráficos do espectro de impedância desses sais estão apresentados no apêndice B. A apresentação desses dados foi adicionada em apêndice, pois o comportamento dos três sais é semelhante ao comportamento da solução de cloreto de potássio.

Tabela 4.5: Valores experimentais e teóricos das concentrações e quantidade de moléculas contidas na solução, no interior da célula eletrolítica, para as dezesseis concentrações de solução de cloreto de potássio.

<i>Solução de Cloreto de Potássio</i>			
C_{exp}	N_{exp}	C_{teo}	N
[mol/L]	[$\times 10^{16}$]	[mol/L]	[$\times 10^{16}$]
$5,5 \times 10^{-5}$	1,35	$5,45 \times 10^{-5}$	1,34
$1,1 \times 10^{-4}$	2,70	$1,02 \times 10^{-4}$	2,52
$1,6 \times 10^{-4}$	4,05	$1,55 \times 10^{-4}$	3,81
$2,2 \times 10^{-4}$	5,40	$2,10 \times 10^{-4}$	5,16
$2,7 \times 10^{-4}$	6,74	$2,57 \times 10^{-4}$	6,33
$5,1 \times 10^{-4}$	12,5	$4,55 \times 10^{-4}$	11,2
$7,5 \times 10^{-4}$	18,3	$6,60 \times 10^{-4}$	16,2
$9,8 \times 10^{-4}$	24,0	$8,95 \times 10^{-4}$	22,0
$1,2 \times 10^{-3}$	29,8	$1,09 \times 10^{-3}$	26,8
$1,4 \times 10^{-3}$	35,5	$1,27 \times 10^{-3}$	31,2
$3,3 \times 10^{-3}$	82,4	$2,90 \times 10^{-3}$	71,2
$5,2 \times 10^{-3}$	127	$4,43 \times 10^{-3}$	109
$6,9 \times 10^{-3}$	171	$5,77 \times 10^{-3}$	142
$8,6 \times 10^{-3}$	213	$7,48 \times 10^{-3}$	184
$1,0 \times 10^{-2}$	253	$8,90 \times 10^{-3}$	219
$2,4 \times 10^{-2}$	589	$1,94 \times 10^{-2}$	478

Capítulo 5

Resultados e Análise

Este capítulo é destinado a discutir as propostas efetuadas no decorrer do desenvolvimento dos modelos teóricos do oscilador harmônico amortecido e forçado, com o intuito de interpretar os dados experimentais de espectroscopia de impedância, e apresentado no capítulo 2, para algumas propriedades da solução apresentadas no capítulo 1.

Os dois modelos teóricos do oscilador harmônico foram validados no capítulo 4 através do ajuste teórico dos dados experimentais do espectro de impedância das soluções eletrolíticas de cloreto de potássio nas dezesseis concentrações. Neste capítulo, serão utilizadas três amostras em diferentes concentrações de solução de KCl, onde as concentrações são 5.5×10^{-5} M, 2.2×10^{-4} M e 5.1×10^{-4} M, para apresentar e discutir as propostas realizadas durante este trabalho. A solução de concentração 5.1×10^{-4} M será considerada como principal, sendo apresentada separadamente; para complementar a discussão, o comportamento das três soluções também serão apresentados juntas. As demais soluções serão apresentadas no apêndice C.

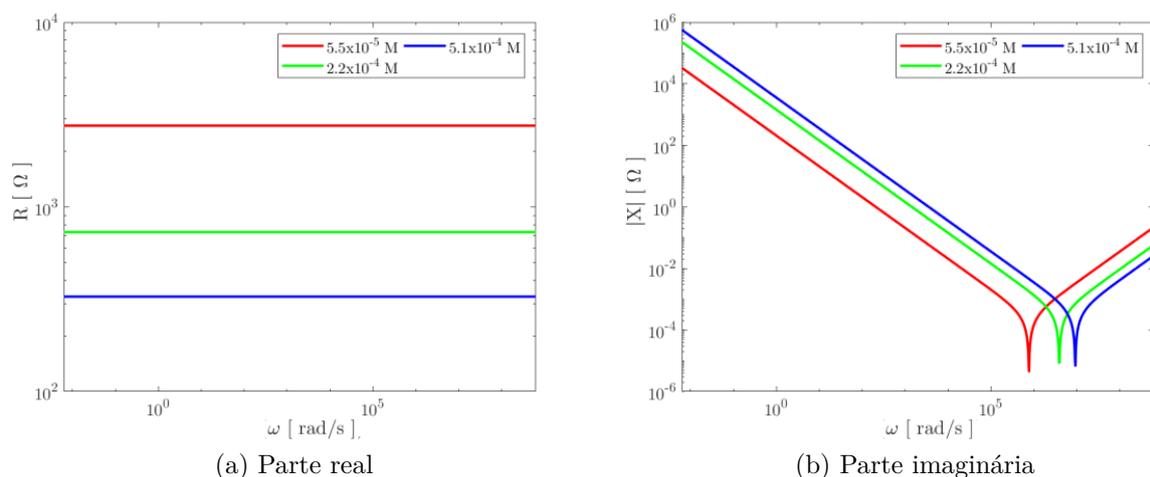
Este capítulo está dividido em cinco seções. A primeira seção apresenta o espectro de impedância teórico para as três soluções descritas pelos modelos discutidos anteriormente, seção 5.1. Na seção 5.2, será discutida a amplitude do deslocamento da partícula, enquanto a amplitude da velocidade da partícula será apresentada na seção 5.3. A mobilidade iônica e a difusão propostas através dos dois modelos serão abordadas nas seções 5.4 e 5.5, respectivamente.

As análises efetuadas neste capítulo, abrangendo o comportamento do deslocamento, velocidade, mobilidade e difusão conforme descrito pelo modelo eletromecânico, serão reproduzidas para outras soluções salinas, como cloreto de sódio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio. Os resultados dessas análises serão detalhadamente apresentados no Apêndice C.

5.1 Espectro de Impedância

Abaixo estão apresentados os espectros de impedância teóricos obtidos pelos ajustes dos modelos do oscilador harmônico simples e completo para as soluções de concentrações de 5.5×10^{-5} M, 2.2×10^{-4} M e 5.1×10^{-4} M. Nas figuras a seguir, os dados dessas soluções mantêm o padrão de cores para cada concentração, onde a cor vermelha representa a concentração menos concentrada (5.5×10^{-5} M), a cor verde representa a solução de concentração média (2.2×10^{-4} M) e a cor azul representa a solução mais concentrada (5.1×10^{-4} M).

O espectro de impedância teórico, conforme previsto pelo modelo simples, para as três concentrações de cloreto de potássio, está ilustrado na figura 5.1. Os parâmetros utilizados para reproduzir esses espectros são provenientes da tabela 4.1, apresentando valores específicos para cada concentração.



3

Figura 5.1: Espectro de impedância teórica conforme o modelo simples para a solução aquosa de KCl em três concentrações: 5.5×10^{-5} M (vermelho), 2.2×10^{-4} M (verde) e 5.1×10^{-4} M (azul). A componente real do espectro de impedância está representada na figura (a), enquanto a componente imaginária está na figura (b).

A figura 5.2 apresenta o espectro de impedância teórico descrito pelo modelo eletromecânico completo. Os parâmetros utilizados para reproduzir esses espectros foram apresentados no capítulo anterior, na tabela 4.2.

Ao observar a parte real do espectro de impedância, torna-se evidente que o valor da resistência na região de platô varia para cada cor, indicando a diferença de concentração, uma vez que a solução mais concentrada é mais condutiva. A solução de KCl mais concentrada, 5.1×10^{-4} M, será adotada como referência neste capítulo. Quando for apresentada apenas uma curva teórica, será utilizada a curva correspondente a essa

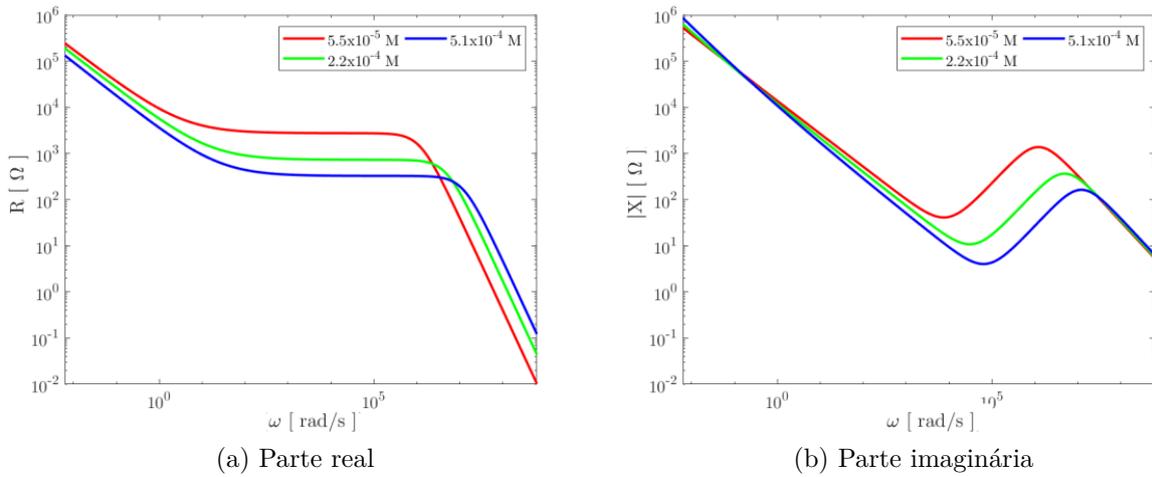


Figura 5.2: Espectro de impedância teórica conforme o modelo completo para a solução aquosa de KCl em três concentrações: 5.5×10^{-5} M (vermelho), 2.2×10^{-4} M (verde) e 5.1×10^{-4} M (azul). A componente real do espectro de impedância está representada na figura (a), enquanto a componente imaginária está na figura (b).

concentração. Com isso, para comparar o espectro de impedância fornecido pelos dois modelos teóricos, serão apresentados na figura 5.3a as componentes real e imaginária do espectro de impedância descrito pelo modelo simples. Na figura 5.3b, serão expostos as componentes retratadas pelo modelo completo.

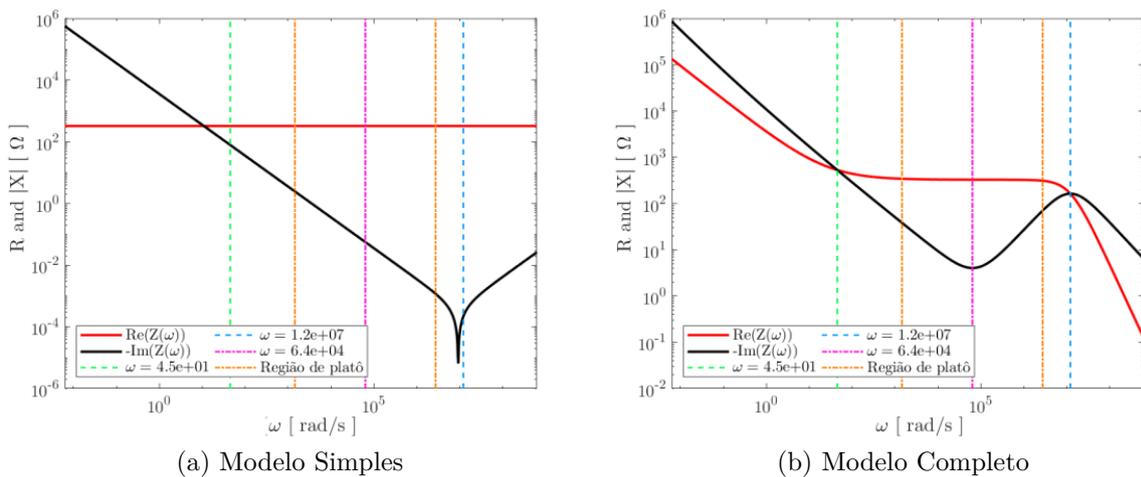


Figura 5.3: Parte real e imaginária do espectro de impedância teórico da solução de aquosa de KCl de concentração 5.1×10^{-4} M. A figura (a) apresenta a impedância teórica segundo o modelo simples e a (b) retrata o modelo teórico completo. Na vertical há várias linhas tracejadas que representam algumas frequências características denotadas no espectro de impedância para esta solução.

A figura mostra várias retas verticais que correspondem a algumas características da curva de impedância encontradas segundo o modelo completo, figura 5.3b. Essas retas possibilitam dividir o espectro de impedância em pelo menos três regiões distintas que demonstram comportamentos diferentes. Deste modo, a região confinada pelas duas retas tracejadas de cor laranja é chamada de região de platô ou região de estabilidade, uma vez que a resistência é constante ao variar da frequência neste intervalo. A região denominada de baixa frequência está à esquerda da primeira reta laranja, sendo a região que evidencia um valor de impedância maior entre as três regiões. À direita da segunda reta tracejada laranja está a terceira região, chamada região de alta frequência. Essas retas verticais que delimitam as três regiões do espectro de impedância foram adicionadas também na figura que representa o modelo simples, figura 5.3a.

Além das duas retas verticais laranja, há mais três retas nas cores verde, magenta e azul-claro. Essas retas foram encontradas observando o comportamento da componente imaginária apresentada pelo modelo completo, linha sólida preta na figura 5.3b. As duas retas verticais dos extremos das figuras 5.3b e 5.3a, apresentadas com uma linha tracejada nas cores verde e azul-claro, representam a frequência angular onde o valor, em módulo, das componentes real e imaginária do espectro de impedância se igualam. Essa igualdade ocorre em dois pontos, o primeiro acontece no regime de frequências menores, isto é, antes da região de platô, e essa frequência tem o valor de $\omega = 45$ rad/s e é representada pela cor verde. O segundo ponto onde as componentes real e imaginária se igualam ocorre no domínio das frequências maiores que a região de platô, para a frequência angular $\omega = 1,2 \times 10^7$ rad/s apresentado na cor azul tracejado. A linha tracejada restante, na cor magenta, representa a frequência angular onde ocorre a inversão, ponto de mínimo, da componente imaginária do espectro de impedância. Essa frequência, quando cruza a componente real do espectro de impedância, apresenta exatamente o valor da resistência de platô desta curva.

5.2 Amplitude do Deslocamento do Íon

No modelo de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância proposto neste trabalho, considera-se uma partícula oscilando próxima ao eletrodo devido à oscilação do campo elétrico aplicado nos eletrodos. Durante o desenvolvimento desse modelo, a solução da equação diferencial que descreve o movimento oscilatório do íon foi encontrada, resultando em uma trajetória da partícula como uma função do tempo. Esse modelo eletromecânico foi apresentado em duas variantes: o primeiro, denominado modelo simples, considera o movimento da partícula como um oscilador harmônico amortecido e forçado,

conforme apresentado na seção 2.1; o segundo, chamado de modelo completo, atribui ao movimento da partícula um oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa, além de considerar a interação da partícula oscilante com as demais partículas do volume, conforme detalhado na seção 2.2.

Para o desenvolvimento desta seção, serão retomadas algumas considerações e relembradas algumas equações que já foram apresentadas anteriormente.

Para ambos os modelos, o deslocamento da partícula em função do tempo é caracterizado pela função da posição do íon $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$, que descreve um movimento oscilatório ao longo do tempo t , para uma frequência angular ω fixa. Esse movimento oscilatório é uma consequência do campo elétrico aplicado que oscila no tempo de acordo com a forma $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$. No entanto, o espectro de impedância elétrica é medido em função da frequência, onde cada frequência retorna um valor máximo para o deslocamento da partícula, e assim, a amplitude do deslocamento x_0 varia em função dessa frequência angular ω .

No desenvolvimento do modelo simples, a amplitude de deslocamento foi proposta na equação (2.5), apresentando x_0 como:

$$x_0 = \frac{qE_0}{m} \frac{1}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}, \quad (5.1)$$

na qual o parâmetro $\gamma = c/m$ e a frequência $\omega_0 = \sqrt{k/m}$.

Utilizando os parâmetros encontrados no ajuste teórico do modelo simples, apresentados na tabela 4.1, na equação da amplitude do deslocamento, equação (2.5), é possível encontrar a variação da amplitude de deslocamento da partícula. A equação da amplitude de deslocamento mostra que x_0 é uma grandeza complexa, contendo uma componente real e outra componente imaginária. Assim, é possível encontrar o módulo da amplitude de deslocamento $|x_0|$ sendo:

$$|x_0| = \sqrt{Re[x_0]^2 + Im[x_0]^2}, \quad (5.2)$$

onde a componente real da amplitude do deslocamento é $Re(x_0)$ e a componente imaginária é $Im(x_0)$.

A figura 5.4 apresenta as componentes da amplitude do deslocamento para a solução de referência de KCl com concentração de 5.1×10^{-4} M, em que a componente real é ilustrada pela linha sólida de cor vermelha, a componente imaginária é descrita pela linha sólida de cor preta, e o módulo da amplitude de deslocamento pela linha de cor lilás.

O módulo do deslocamento retratado pelo modelo simples na Figura 5.4 apresenta dois comportamentos que podem ser divididos em frequências angulares menores e maiores

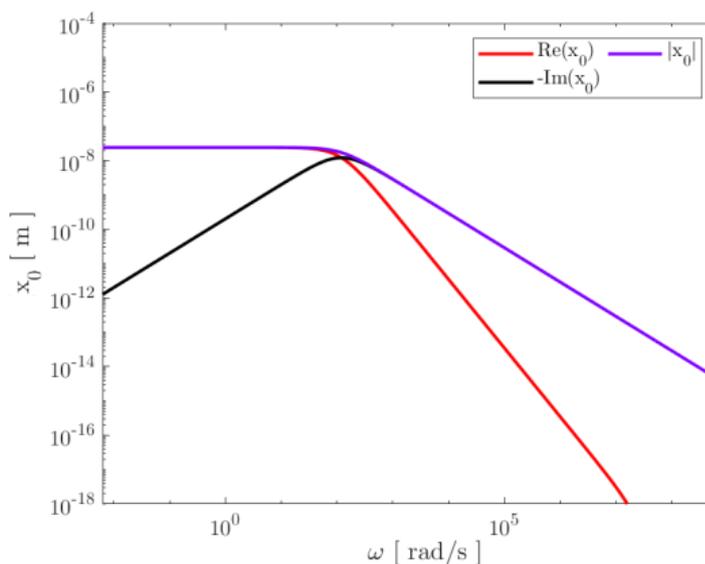


Figura 5.4: Componente real, imaginária e absoluta da amplitude de deslocamento do íon no interior da solução de KCl a 5.1×10^{-4} M descrito pelo modelo simples.

que 100 rad/s. Para a região em que ω é menor que 100 rad/s, o módulo da amplitude de deslocamento exibe um comportamento constante e máximo. Em outras palavras, o período de oscilação de um ciclo é mais do que suficiente para que a partícula percorra a amplitude máxima de deslocamento.

Ao aumentar a frequência ω , o período de oscilação torna-se decrescente. Quando a frequência ultrapassa 100 rad/s, o tempo que a partícula tem para se deslocar não é mais suficiente para atingir o deslocamento máximo, que é alcançado para frequências menores que 100 rad/s. Além disso, para frequências maiores que 100 rad/s, o comportamento da velocidade (que será discutido na próxima seção) é constante. Isso faz com que a partícula diminua cada vez mais sua amplitude de deslocamento à medida que o período de oscilação diminui, ou seja, à medida que a frequência aumenta.

A figura 5.5 mostra o módulo da amplitude de deslocamento para as três concentrações de cloreto de potássio, 5.5×10^{-5} M representado pela linha sólida na cor vermelha, 2.2×10^{-4} M com a cor verde e 5.1×10^{-4} M com a cor azul.

Na parte esquerda da Figura 5.5, onde a frequência ω é menor, é possível observar que o valor máximo do módulo da amplitude de deslocamento depende da concentração da solução, sendo maior para a menor concentração, representado pela cor vermelha, e diminui com o aumento da concentração da solução. Essa dependência do valor de $|x_0|$ com a concentração das soluções está relacionada com a constante elástica de interação com a superfície dos eletrodos, k , que apresenta um valor diretamente proporcional à concentração da solução, como mostrado na tabela dos parâmetros 4.1. Esse comporta-

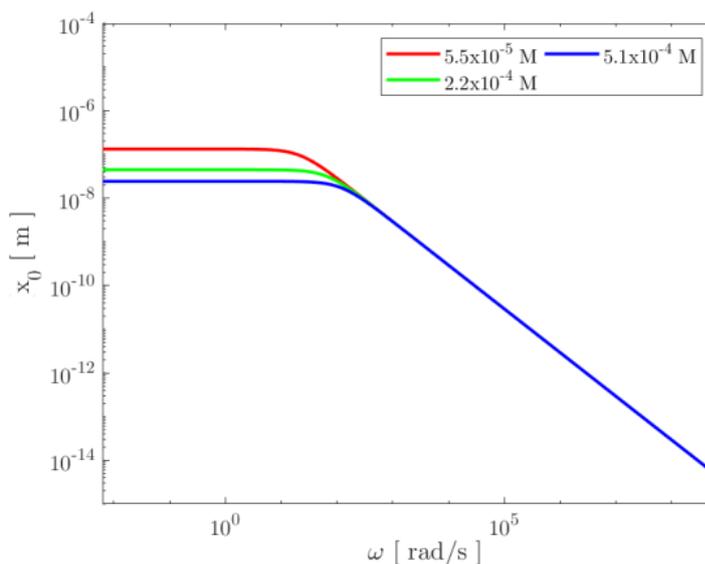


Figura 5.5: Amplitude de deslocamento do íon no interior da solução de aquosa de KCl em três concentrações, 5.5×10^{-5} M representado pela cor vermelha, 2.2×10^{-4} M na cor verde e 5.1×10^{-4} M na cor azul.

mento ocorre devido à força de restauração proporcionada pela constante elástica k , pois segundo a lei de Hooke, para uma força fixa, quanto maior a constante elástica, menor deve ser o deslocamento da partícula.

A partir de uma determinada frequência, o módulo da amplitude do deslocamento toma um comportamento decrescente que é igual para todas as concentrações; no entanto, a frequência em que o módulo do deslocamento assume esse comportamento depende da concentração da solução. Quanto maior a concentração da solução, maior será essa frequência.

A região onde a amplitude do deslocamento tem o mesmo valor para todas as concentrações está relacionada com a região de platô do espectro de impedância. Nessa região, há um comportamento distinto da partícula, onde seu deslocamento diminui gradativamente devido à diminuição do tempo que ela tem para se deslocar. Isso ocorre porque a velocidade com que essa partícula se desloca nessa região é constante¹.

Para o modelo completo, a amplitude de deslocamento considera, além da viscosidade complexa, a interação da partícula oscilante com as demais partículas no interior da célula eletrolítica, representada pela constante elástica k_p . Nesse sentido, a amplitude de deslocamento da partícula descrita pelo modelo completo foi apresentada anteriormente

¹O comportamento da velocidade descrita pelo modelo simples de interpretação da espectroscopia de impedância será apresentado na seção 5.3

nas equações (2.61) e (2.52). Recuperando-as, temos:

$$x_0 = \frac{qE_0}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right), \quad (5.3)$$

com a frequência $\omega_p = \sqrt{k_p/m}$. Para simplificar a escrita de x_0 , foi introduzida a função $\Omega(\omega)$, que tem a forma:

$$\Omega(\omega) = -\omega^2 + [\gamma^*(\omega)]i\omega + \omega_0^2. \quad (5.4)$$

O parâmetro $\gamma^*(\omega)$ é semelhante ao modelo simples, no entanto, considera o comportamento anômalo do coeficiente de amortecimento $c_1(i\omega)^{-\alpha}$. Sendo assim, o valor deste parâmetro é

$$\gamma^*(\omega) = \frac{c_1}{m}(i\omega)^{-\alpha} + \frac{c_2}{m}.$$

Da mesma maneira que a amplitude de deslocamento proposta pelo modelo simples, o valor de x_0 proposto pelo modelo completo, equação (5.3), também é uma grandeza complexa. Na figura 5.6 serão apresentadas as componentes real e imaginária, bem como o módulo da amplitude de deslocamento, calculado segundo a equação (5.2), para a solução de KCl com concentração de 5.1×10^{-4} .

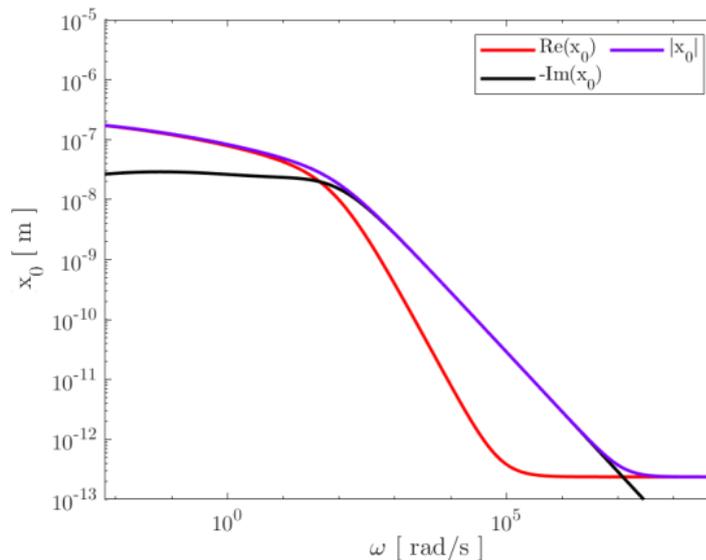


Figura 5.6: Parte real, imaginária e absoluta da amplitude de deslocamento do íon no interior da solução de KCl a 5.1×10^{-4} M descrito pelo modelo completo. Na vertical há várias linhas tracejadas que representa algumas frequências características apresentadas no espectro de impedância para esta solução.

O comportamento do módulo da amplitude do deslocamento da partícula, descrito pelo modelo completo e apresentado na figura 5.6 pela linha lilás, demonstra três regiões com comportamentos diferentes. A primeira região vai até a frequência de aproximadamente 100 rad/s e apresenta um decaimento leve no valor máximo do módulo do deslocamento com o aumento da frequência. No modelo completo, a contribuição do termo de amortecimento ocorre em duas partes, $c^*(\omega) = c_1(i\omega)^{-\alpha} + c_2$, onde o primeiro termo corresponde à contribuição anômala e o segundo termo à contribuição normal. Essa variação no valor de $|x_0|$ é devido à contribuição do termo do coeficiente de amortecimento anômalo, $c_1(i\omega)^{-\alpha}$, ser dominante nessa região de frequências em relação à contribuição do coeficiente de amortecimento normal.

O termo anômalo apresenta um valor inversamente proporcional à frequência angular e, a partir de uma determinada frequência (100 rad/s neste caso), a contribuição da componente normal do termo de amortecimento começa a dominar, mudando o comportamento do módulo da amplitude de deslocamento para uma diminuição proporcional ao aumento da frequência angular, caracterizando o comportamento da segunda região. A terceira região apresenta um comportamento de valor constante na ordem de 10^{-13} m, iniciando em uma frequência próxima a 10^7 rad/s.

O comportamento do módulo da amplitude de deslocamento apresentado na figura 5.6 para a solução de KCl com concentração de 5.1×10^{-4} M se replica para as demais concentrações, como apresentado na figura 5.7.

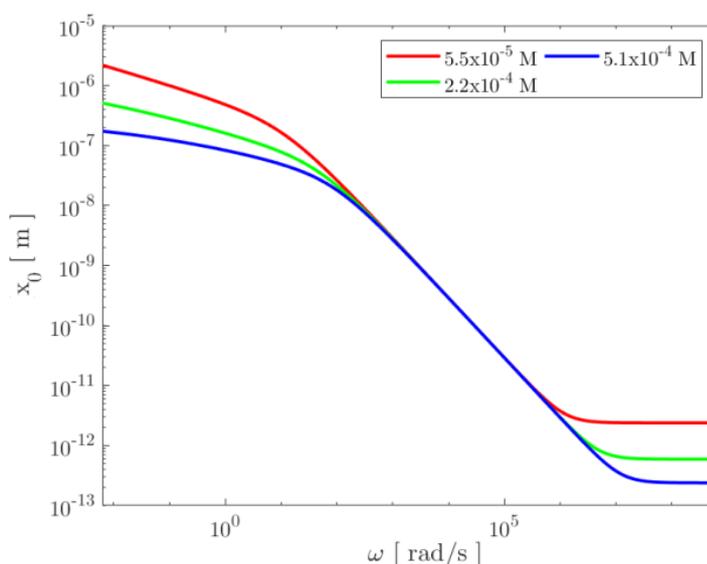


Figura 5.7: Amplitude de deslocamento do íon no interior da solução de aquosa de KCl em três concentrações, 5.5×10^{-5} M representado pela cor vermelha, 2.2×10^{-4} M na cor verde e 5.1×10^{-4} M na cor azul.

A figura 5.7 também pode ser dividida em três regiões de comportamento distintas, semelhante à figura 5.6, onde duas dessas regiões dependem da concentração da solução e uma não.

Na primeira região, onde as frequências angulares são menores, nota-se que a solução menos concentrada (linha vermelha) apresenta um módulo de amplitude de deslocamento maior em comparação com a solução mais concentrada (linha azul). Esse efeito ocorre devido à contribuição da constante elástica de interação com a superfície, representada por k , e do termo de amortecimento anômalo. Soluções de concentrações menores têm um valor do termo anômalo menor do que concentrações maiores, o que dificulta proporcionalmente o movimento do íon no interior da solução de maior concentração. Apesar das contribuições distintas do termo de amortecimento anômalo para a amplitude do deslocamento, ambas são dependentes da frequência angular, resultando na diminuição do valor de $|x_0|$ para as três concentrações com o aumento da frequência ω . Esse decréscimo persiste até uma determinada frequência para cada concentração. A partir desse ponto, o comportamento do módulo do deslocamento torna-se independente da concentração, ou seja, o valor de $|x_0|$ é igual para as três concentrações em um intervalo específico de frequência.

A terceira região se inicia em diferentes frequências para cada concentração da solução, sendo que quanto maior a concentração, maior essa frequência. O comportamento do módulo da amplitude de deslocamento nessa região não depende da frequência, tendo um valor constante para cada concentração. Essa mudança de comportamento que ocorre nessas frequências está relacionada com a constante elástica de interação da partícula oscilante com as demais partículas do volume k_p .

A figura 5.8 apresenta o comportamento do módulo da amplitude de deslocamento da partícula da solução de 5.1×10^{-4} M para os dois modelos. O modelo simples representado pela linha sólida na cor preta e o modelo completo pela linha sólida na cor lilás. As linhas verticais apresentadas nesta figura foram obtidas na seção 5.1 analisando o espectro de impedância desta solução, KCl a 5.1×10^{-4} M, descrito pelo modelo completo, conforme apresentado na figura 5.3b.

Na região de frequência delimitada pelas duas linhas verticais de cor laranja, denominada região de platô, o valor do módulo da amplitude de deslocamento demonstrado pelo modelo simples é exatamente igual aos valores apresentados pelo modelo completo. Isso implica que na região de platô, os dois modelos são coincidentes e não há diferença no comportamento descrito pelos modelos.

Para frequências menores que a região de platô, mais especificamente para $\omega < 170$ rad/s, isto é, à esquerda da linha vertical tracejada de cor verde, a amplitude do deslocamento descrita pelo modelo completo mostra uma diferença em relação ao deslocamento

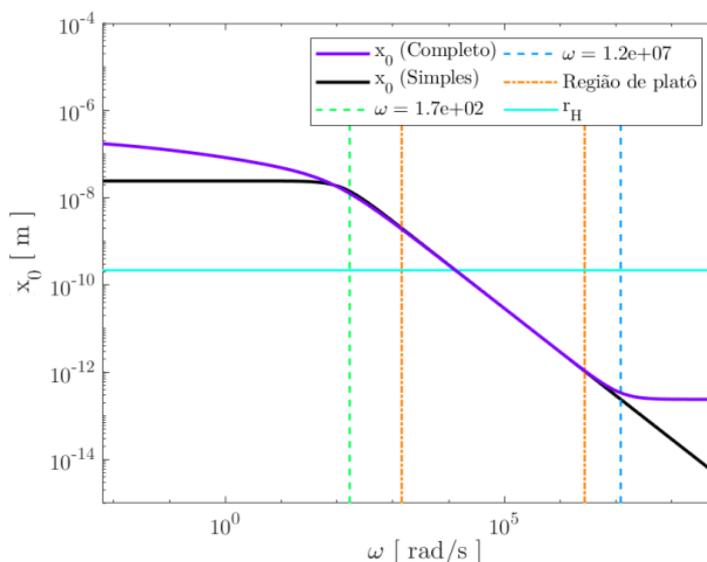


Figura 5.8: Amplitude de deslocamento do íon no interior da solução de aquosa de KCl na concentração de 5.1×10^{-4} M, a amplitude descrita pelo modelo simples é representado pela cor preta e o modelo completo pela cor lilás. Na vertical há várias linhas tracejadas que representa algumas frequências características apresentadas no espectro de impedância para esta solução.

proposto pelo modelo simples. Entre os dois modelos, o modelo completo foi o único a descrever o espectro de impedância nessa região, pois tem uma contribuição a mais que o modelo simples, o termo anômalo no coeficiente de amortecimento.

Para a região com frequências maiores que a região de platô, precisamente frequências maiores que $1,2 \times 10^7$ rad/s, isto é, à direita da linha tracejada azul, a diferença entre os dois modelos ocorre devido ao modelo completo considerar a interação da partícula oscilante com as demais partículas da célula eletrolítica. A amplitude de deslocamento é muito pequena nessa região, comparada com o tamanho do raio da partícula hidratada representado pela linha horizontal ciano, sendo possível inferir que o íon está praticamente vibrando em torno de um ponto de equilíbrio.

5.3 Amplitude da Velocidade do Íon

Na seção anterior, foi apresentado o comportamento do módulo da amplitude de deslocamento descrita pelos modelos simples e completo. Nesse mesmo contexto, a velocidade da partícula proposta pelos modelos exibe uma oscilação em função do tempo, descrita por $v(t) = v_0 e^{i\omega t}$. A velocidade da partícula oscilante em função do tempo pode ser obtida com base na expressão do deslocamento da partícula. A expressão para a ampli-

tude da velocidade v_0 foi apresentada na seção 2.1 para o modelo simples, que considera o movimento da partícula um oscilador harmônico amortecido e forçado, e na seção 2.2 para o modelo completo, que atribui ao movimento da partícula um oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa e a contribuição da interação da partícula oscilante com as demais partículas da célula eletroquímica.

Considerando o modelo simples, a amplitude da velocidade foi suscitada na equação 2.8 e apresenta a v_0 como:

$$v_0 = \frac{qE_0}{m} \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2}. \quad (5.5)$$

Os parâmetros apresentados na expressão da amplitude da velocidade da partícula proposta em cada modelo podem ser determinados aplicando os valores encontrados na rotina de ajuste do espectro de impedância, conforme apresentados na tabela 4.1.

Os valores da amplitude da velocidade resultantes da equação (5.5) são uma grandeza complexa, contendo uma componente real e outra componente imaginária. Seguindo a mesma ideia da amplitude do deslocamento, é possível escrever o módulo da amplitude da velocidade como sendo a raiz quadrada da soma dos quadrados das componentes complexas da amplitude da velocidade, onde o módulo de v_0 é expresso por:

$$|v_0| = \sqrt{Re[v_0]^2 + Im[v_0]^2}. \quad (5.6)$$

A figura 5.9 exibe as componentes real e imaginária, representadas pelas linhas vermelha e preta, respectivamente, da amplitude da velocidade para uma partícula na solução de referência de cloreto de potássio com concentração de 5.1×10^{-4} M, conforme descrito pelo modelo simples. A linha sólida de cor laranja representa o valor do módulo da amplitude da velocidade.

O modulo amplitude da velocidade apresentada pelo modelo simples, figura 5.9, pode ser dividida em duas regiões, do mesmo modo que foi feito com o módulo da amplitude do deslocamento na seção anterior. A primeira região é caracterizada pelas frequências ω menores que 200 rad/s, aproximadamente. Está região apresenta um comportamento ascendente para o módulo da amplitude da velocidade em função de ω , coerente com a equação da velocidade de um oscilador harmônico².

O módulo da amplitude da velocidade aumenta com a frequência até o início da segunda região, que é caracterizada por frequências ω superiores a aproximadamente 100

²Considerando, por exemplo, um oscilador harmônico simples, em que a posição de uma partícula é dada por $x(t) = A \sin(\omega t + \phi)$, a velocidade correspondente será $v(t) = \omega A \cos(\omega t + \phi)$. A velocidade máxima atingida por essa partícula será $v'_0 = \omega A$. Observa-se que essa velocidade máxima aumenta proporcionalmente com a frequência ω com a qual a partícula está oscilando.

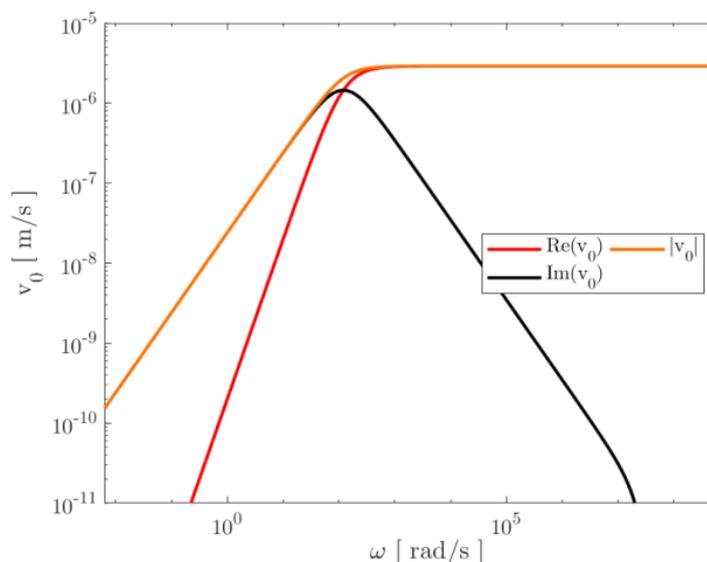


Figura 5.9: Parte real, imaginária e absoluta da amplitude da velocidade do íon que oscila no interior da solução de KCl, a 5.1×10^{-4} M, conforme o modelo simples.

rad/s. Nessa faixa, a força elétrica proveniente da diferença de potencial elétrico aplicada nos eletrodos da célula eletrolítica acelera a partícula oscilante na mesma proporção que a força de arrasto a desacelera. Isso resulta em um valor constante e máximo do módulo da amplitude da velocidade.

O comportamento do módulo da velocidade descrito pela equação (5.5) para diferentes concentrações de cloreto de potássio está retratado na figura 5.10. As três concentrações apresentadas 5.5×10^{-5} M descrita pela linha sólida de cor vermelha, 2.2×10^{-4} M de cor verde e 5.1×10^{-4} M de cor azul.

Na figura 5.10, o módulo da amplitude da velocidade das três soluções apresenta valores diferentes para frequências menores que aproximadamente 200 rad/s, onde a velocidade é proporcional à frequência de oscilação ω . Nessa região, a velocidade da partícula é maior para a solução com menor concentração molar, e com o aumento da concentração, o valor da velocidade diminui. Por exemplo, a solução menos concentrada, 5.5×10^{-5} M, representada pela linha vermelha, assume valores maiores para a velocidade quando comparada com a solução mais concentrada representada pela linha azul, 5.1×10^{-4} .

Esse efeito está relacionado com o aumento do valor da constante elástica k em função do aumento da concentração da solução, ou seja, o valor da constante elástica k é proporcional à concentração molar da solução. Assim, uma menor constante elástica implica em uma força restauradora menor, permitindo que o íon atinja uma maior velocidade em frequências menores. À medida que k aumenta, devido ao aumento da concentração da solução, implica em uma frequência maior de oscilação que a partícula deve ter para

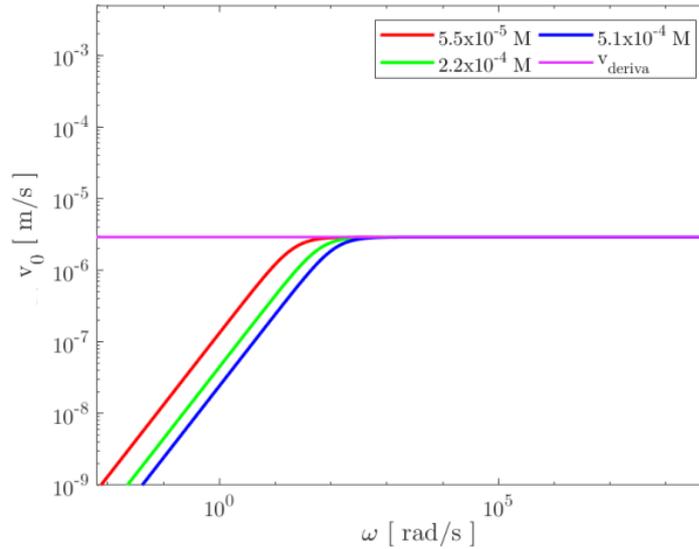


Figura 5.10: Amplitude da velocidade do íon oscilando no interior da solução de aquosa de KCl em três concentrações, 5.5×10^{-5} M representado pela cor vermelha, 2.2×10^{-4} M na cor verde e 5.1×10^{-4} M na cor azul. A linha sólida rosa na horizontal, nas duas figuras, representa a velocidade de deriva calculada para o íon.

atingir o mesmo valor de v_0 de uma partícula oscilando em uma concentração menor.

No mesmo viés, para uma mesma frequência ω , a velocidade da partícula na solução menos concentrada, ou seja, com constante elástica menor ($v_{0(k_{\text{menor}})}$), é maior do que na solução mais concentrada, isto é, com constante elástica maior ($v_{0(k_{\text{maior}})}$). Em outras palavras, para uma frequência fixa ω , temos $v_{0(k_{\text{menor}})} > v_{0(k_{\text{maior}})}$.

Nessa primeira região, o valor do módulo da amplitude da velocidade aumenta com a frequência até atingir um determinado valor máximo. No entanto, cada concentração atinge esse valor em diferentes frequências ω . Em outras palavras, para uma curva em que a constante elástica é maior, k_{maior} (curva azul, por exemplo), a frequência $\omega_{k_{\text{maior}}}$ em que o módulo da amplitude da velocidade torna-se constante e máximo é maior do que a frequência $\omega_{k_{\text{menor}}}$ de uma curva com constante elástica menor, k_{menor} (curva vermelha, por exemplo). Resumidamente, as frequências em que se inicia a segunda região, onde o valor da amplitude da velocidade é constante, dependem da concentração da solução e, conseqüentemente, da constante elástica k , onde $\omega_{k_{\text{maior}}} > \omega_{k_{\text{menor}}}$.

A segunda região da figura 5.10 está situada em frequências maiores que aproximadamente 200 rad/s, dependendo da concentração da solução, sendo caracterizada pelo módulo da amplitude da velocidade ter um comportamento constante com um valor fixo.

O comportamento constante que a amplitude da velocidade adquire após uma certa frequência, tem o valor coincidindo com o valor definido anteriormente na seção 1.3, como

a velocidade terminal da partícula, ou velocidade de deriva v_d , sendo apresentada na figura 5.10 pela linha rosa. A velocidade da partícula nessa região é regida principalmente pelo coeficiente de amortecimento c , podendo ser relacionada com velocidade v_d apresentada na equação (1.5), $v_d = \mu E$, onde μ é a mobilidade do íon dada por, $\mu = q/c$, apresentada na equação (1.9), assim a velocidade de deriva tem a forma:

$$v_d = \frac{qE_0}{c}. \quad (5.7)$$

O valor do módulo da amplitude da velocidade toma um valor constante e independente da concentração da solução para frequências maiores que 200 rad/s, aproximadamente. Esse valor coincide com o valor da velocidade de deriva proposta pela expressão apresentada na literatura, equação (5.7). O valor da velocidade terminal é $v_d = 2.9 \times 10^{-6}$ m/s para as soluções de cloreto de potássio submetida a um campo elétrico de amplitude $E_0 = V_{app}/d$, onde V_{app} é a diferença de potencial aplicado nos eletrodos da célula eletrolítica e d a distância dos eletrodos.

O comportamento da amplitude da velocidade proposta pelo modelo completo, contempla a componente anômala do coeficiente de amortecimento e a interação da partícula oscilante com as demais partículas no interior da célula eletrolítica, representado pela constante elástica k_p . Assim, a amplitude da velocidade para este modelo pode ser recuperada da equação (2.59) apresentada anteriormente, e é dada por

$$v_0 = \frac{i\omega q E_0}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \quad (5.8)$$

O espectro da amplitude da velocidade da partícula proposto pela equação (5.8) para uma solução de KCl, pode ser determinado aplicando os valores dos parâmetros encontrados na rotina de ajuste do espectro de impedância segundo o modelo completo, onde os valores foram apresentados na tabela 4.2. Os valores da amplitude da velocidade apresentado na equação (5.8) são uma grandeza complexa, contendo uma componente real e outra componente imaginária, sendo possível calcular o módulo da amplitude da velocidade de acordo com a equação (5.6).

A figura 5.11 apresenta as duas componentes, real descrita pela linha de cor vermelha, e imaginária ilustrada cor preta, bem como o módulo da amplitude da velocidade, representado pela linha de cor laranja. A amplitude da velocidade apresentada na figura 5.11 foi obtida considerando uma partícula oscilando na solução de cloreto de potássio a concentração de 5.1×10^{-4} M.

Para a figura do módulo da amplitude da velocidade descrita pelo modelo completo, apresentado na figura 5.11, é possível identificar três regiões distintas. A primeira região é

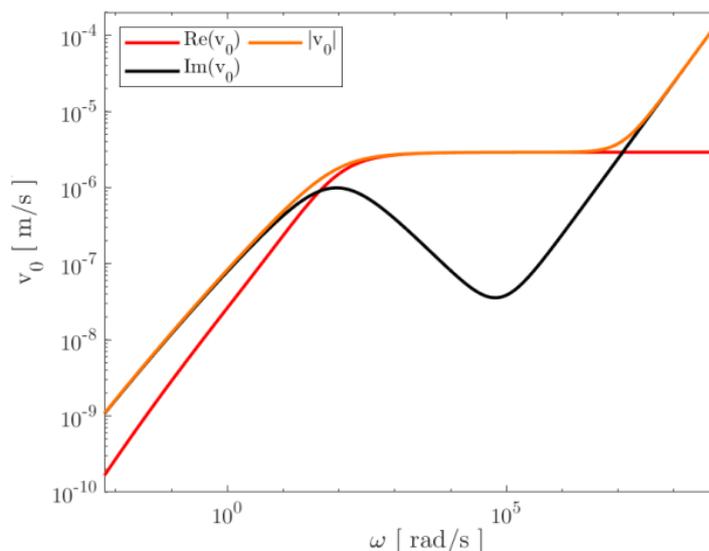


Figura 5.11: Parte real, imaginária e absoluta da amplitude da velocidade do íon que oscila no interior da solução de KCl, a 5.1×10^{-4} M, conforme o modelo completo.

situada onde as frequências ω são menores que 200 rad/s, aproximadamente, e o comportamento é semelhante ao comportamento da primeira região da amplitude da velocidade descrita pelo modelo simples, porém com o acréscimo da contribuição do termo anômalo do coeficiente de amortecimento que inclina levemente a curva de $|v_0|$ em função de ω .

A segunda região, para ω ente 200 e 10^7 rad/s, aproximadamente, o comportamento do módulo da amplitude da velocidade é exatamente igual à segunda região da velocidade apresentada pelo modelo simples, figura 5.4, tendo um valor constante nesse intervalo de frequência.

O terceiro setor da figura 5.11 é caracterizado por frequências maiores que 10^7 rad/s. Esta região apresenta um crescimento do módulo da amplitude da velocidade da partícula em função da frequência, ou seja, um comportamento de $|v_0|$ é diretamente proporcional ao aumento da frequência ω . Esse aumento do módulo da amplitude da velocidade é devido à contribuição da constante elástica de interação com o volume k_p .

Para as soluções com diferentes concentrações, o comportamento do módulo da amplitude da velocidade é semelhante ao comentado acima. No entanto, os intervalos de frequências onde cada um dos três regimes do comportamento de $|v_0|$ inicia e termina são diferentes para cada concentração. Essa diferença de frequências onde inicia ou termina cada regime, para cada concentração, é mostrado na figura 5.12.

Na figura 5.12, a análise é semelhante à figura 5.10 para as duas primeiras regiões de frequências. Na primeira região, onde $\omega < 200$ rad/s, o comportamento do módulo da amplitude da velocidade proposta pelo modelo completo apresenta um valor maior para as

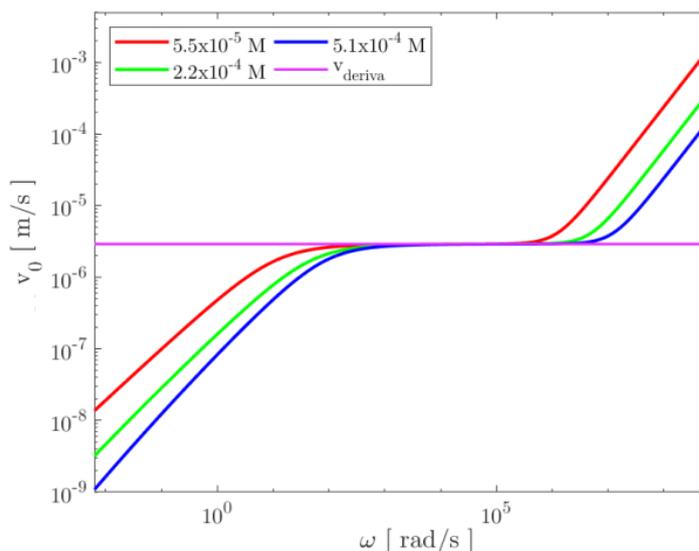


Figura 5.12: Amplitude da velocidade do íon oscilando no interior da solução de aquosa de KCl em três concentrações, 5.5×10^{-5} M representado pela cor vermelha, 2.2×10^{-4} M na cor verde e 5.1×10^{-4} M na cor azul. A linha sólida rosa na horizontal, nas duas figuras, representa a velocidade de deriva calculada para o íon.

soluções menos concentradas, considerando uma mesma frequência ω . Isso se deve à contribuição do termo de amortecimento anômalo $c_1(i\omega)^{-\alpha}$, que este modelo contempla, e da constante elástica k . Esses dois parâmetros, k e c_1 , apresentam valores diretamente proporcionais à concentração da solução, conforme apresentado na tabela 4.2, e contribuem de maneira inversamente proporcional para o valor absoluto da amplitude da velocidade. De fato, quanto menor a força de arrasto, representada pelo termo de amortecimento, maior a liberdade do íon oscilar e maior será sua velocidade.

Na segunda região, com frequências entre, aproximadamente, 200 e 1000 rad/s, dependendo da concentração da solução, o módulo da amplitude da velocidade exibe o mesmo comportamento que a proposta pelo modelo simples para essa região, figura 5.10. Apresentando, também, um valor constante para a velocidade nesse intervalo de frequência que é igual ao valor da velocidade terminal, velocidade de deriva v_d , discutido anteriormente na equação (5.7).

A terceira região, expressa para frequências maiores que 1000 rad/s, aproximadamente, apresenta um aumento na velocidade em função da frequência. Esse aumento no valor da velocidade inicia em uma frequência menor para a solução com menor concentração, já para concentrações maiores, essa frequência onde o comportamento da amplitude da velocidade começa a ser crescente é maior. Nesta região, existe uma predominância do termo de interação com as partículas do volume, a constante elástica k_p , sendo assim, a

frequência onde começa o comportamento crescente da velocidade é maior quanto maior for a constante k_p .

Por sua vez, quanto mais partículas no interior da solução, maior será a constante elástica de interação com o volume. Conseqüentemente, com um k_p maior, maior será a força elástica que tenta colocar o íon em situação de equilíbrio, proporcionando uma velocidade menor quando comparado com um k_p menor.

A figura 5.13 apresenta o módulo da amplitude velocidade descrita pelos dois modelos para a solução de KCl a 5.1×10^{-4} M, onde a linha preta representa a velocidade definida pelo modelo simples e a linha laranja do modelo completo. As linhas verticais apresentadas nesta figura foram obtidas na seção 5.1 ao analisar o espectro de impedância desta solução de KCl.

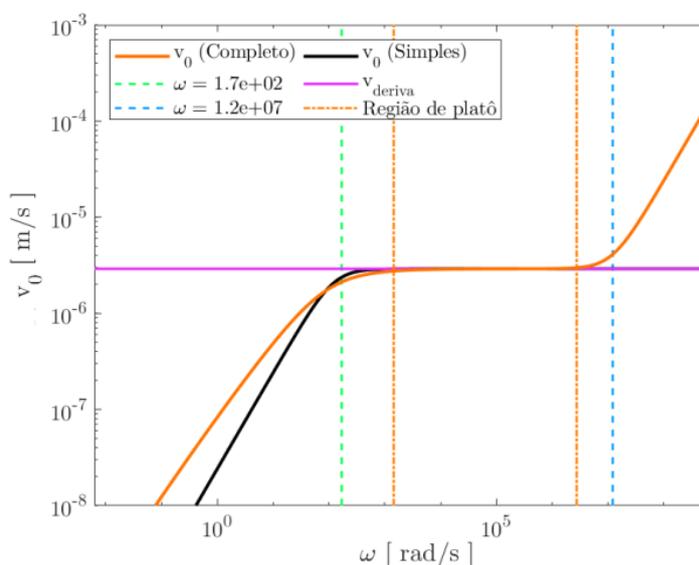


Figura 5.13: Amplitude da velocidade do íon no interior da solução de aquosa de KCl com concentração 5.1×10^{-4} M descrita pelo modelo simples, representado pela cor preta, e pelo modelo completo, cor laranja. A linha sólida rosa na horizontal, nas duas figuras, representa a velocidade de deriva calculada para o íon. Na vertical há várias linhas tracejadas que representa algumas frequências características apresentadas no espectro de impedância para esta solução.

Na região de baixa frequência à esquerda da região de platô, isto é, até a primeira linha tracejada vertical laranja, as componentes que têm um domínio maior na contribuição do valor da amplitude da velocidade são a constante elástica k , para os dois modelos, e o termo de amortecimento anômalo, $c_1(i\omega)^{-\alpha}$, para o modelo completo. Para analisar a diferença do comportamento da velocidade entre estes dois modelos, nesta região de frequência, é preciso considerar que o valor da constante elástica k do modelo simples é maior que a constante elástica do modelo completo para uma mesma concentração.

Com isto, se no modelo completo não tivesse a contribuição do termo de amortecimento anômalo, a frequência que a velocidade entraria no regime constante seria menor, ou seja, a inclinação da linha laranja seria maior, igual à inclinação do crescimento da velocidade descrita pelo modelo simples, linha preta. A combinação da adição do termo de amortecimento anômalo com um valor menor de k , são os responsáveis por atenuar esse aumento de velocidade em função da frequência, fazendo com que a curva seja menos inclinada, mais suave, que a curva da velocidade do modelo simples.

Para altas frequências, região à direita da região de platô, isto é, após a segunda linha tracejada de cor laranja, o modelo completo descreve o comportamento do módulo da amplitude da velocidade saindo do regime de estabilidade e começa a aumentar proporcionalmente à frequência ω . Esse comportamento difere do modelo simples devido à contribuição da componente que descreve a interação da partícula oscilante com as demais partículas do volume k_p .

Na região de frequências entre as duas retas verticais laranja, chamada região de platô, o módulo da amplitude da velocidade descrita pelo modelo simples e pelo modelo completo coincidem exatamente com o valor da velocidade de deriva calculada com os dados da literatura. Esta região concorda exatamente com a equação que relaciona a força de elétrica com a força de Stokes resultando na velocidade de deriva, apresentado na seção 1.3. A Lei de Stokes propõe uma igualdade entre a força que acelera a partícula, força elétrica, com a força que o desacelera, força arrasto ou fricção, resultando em uma aceleração nula sobre a partícula. Consequentemente, a velocidade dessa partícula deve ser constante.

5.3.1 Deslocamento e Velocidade

As seções anteriores abordaram o comportamento do deslocamento do íon oscilante em relação à frequência e à velocidade dessa partícula ao percorrer um intervalo de frequência. Embora os comportamentos da amplitude de deslocamento e da velocidade tenham sido discutidos individualmente para os dois modelos, não houve uma apresentação conjunta dessas duas grandezas.

Esta seção apresentará o comportamento simultâneo do deslocamento e da velocidade da partícula para os dois modelos, incorporando ambos em um único gráfico. O auxílio será fornecido pelas frequências identificadas na seção 5.1, representadas no espectro de impedância. As linhas verticais de cores verde, laranja e azul indicam essas frequências. As linhas verde e azul correspondem às frequências onde o módulo das componentes real e imaginária do espectro de impedância são iguais, enquanto as linhas laranja delimitam a região que engloba o platô do espectro de impedância.

A Figura 5.14 ilustra o comportamento da amplitude do deslocamento da partícula para os dois modelos, com a escala à esquerda. Na escala à direita, é apresentada a amplitude da velocidade da partícula para os modelos simples e completo. Os parâmetros empregados para gerar essa curva correspondem aos valores obtidos para a solução aquosa de KCl com uma concentração de 5.1×10^{-4} M.

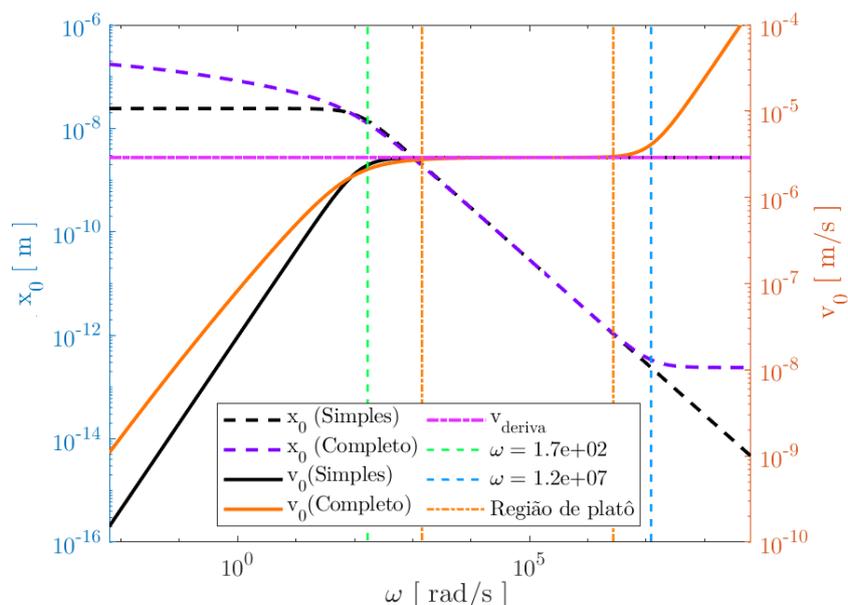


Figura 5.14: Deslocamento e velocidade propostas pelos modelos simples, representados pela linha tracejada de cor preta e pela linha sólida preta, respectivamente. Para o modelo completo, a linha tracejada lilás representa o deslocamento e a linha sólida laranja a velocidade da partícula no interior da solução de aquosa de KCl, a uma concentração de 5.1×10^{-4} M. A linha tracejada rosa na horizontal representa a velocidade de deriva. Na vertical há várias linhas tracejadas que representa algumas frequências características apresentadas no espectro de impedância para esta solução.

Ao analisar o comportamento da amplitude do deslocamento e da velocidade propostos pelo modelo simples, representados pelas linhas tracejada preta e pela linha contínua preta, respectivamente, em frequências inferiores à região de platô, torna-se evidente uma relação coerente entre deslocamento e velocidade. À medida que a frequência ω aumenta, o período de oscilação diminui, indicando uma redução no tempo disponível para a partícula percorrer o deslocamento máximo x_0 . Assim, para que o deslocamento permaneça constante e máximo, a velocidade da partícula precisa aumentar. Por outro lado, na região de frequências iguais ou superiores àquelas da região de platô, a velocidade mantém-se constante, equivalente à velocidade terminal v_d . Nesse contexto, como o período de oscilação é inversamente proporcional à frequência, a partícula desloca-se em uma amplitude cada vez menor com o aumento da frequência.

No caso do modelo completo, observa-se um comportamento semelhante no deslocamento, representado pela linha tracejada lilás, e na velocidade, representada pela linha contínua laranja, em frequências inferiores à região de platô. A velocidade não aumenta tão rapidamente quanto a do modelo simples nesse intervalo devido ao termo de amortecimento anômalo, que exerce uma influência significativa nessa faixa de frequências, aumentando a força de arrasto e desacelerando a partícula oscilante. No entanto, apesar desse efeito, o valor da velocidade no modelo completo é maior do que no modelo simples, devido à presença do termo elástico de interação com a superfície k .

Devido à velocidade ser superior à velocidade do modelo simples para uma mesma frequência ω , o deslocamento promovido pelo modelo completo é maior do que o proposto pelo modelo simples. No entanto, é observado que o deslocamento máximo apresentado pelo modelo completo diminui à medida que a frequência aumenta. Essa diminuição ocorre porque a taxa de crescimento da velocidade em função da frequência não compensa a redução do período de oscilação, que é o tempo necessário para a partícula realizar o deslocamento.

Na faixa de frequências superior à região de platô, apenas o modelo completo apresenta um resultado divergente da velocidade terminal proposta na literatura, que representa a velocidade máxima que a partícula pode atingir. Essa discrepância ocorre devido ao fato de o modelo completo incluir uma componente de interação da partícula oscilante com as demais partículas no volume da célula eletrolítica. Nessa região, observa-se um comportamento vibracional, uma vez que a amplitude de deslocamento da partícula ao redor de sua posição de equilíbrio é significativamente pequena, muito menor que o raio da partícula oscilante.

Na região de platô, delimitada pelas duas linhas verticais laranja, o comportamento da amplitude de deslocamento e da amplitude da velocidade da partícula é idêntico para ambos os modelos. Nessa região, a amplitude da velocidade permanece constante e apresenta o mesmo valor da velocidade de deriva, ou velocidade terminal, conforme proposto na literatura para a velocidade máxima alcançada por uma partícula no interior de um fluido, como discutido na seção 1.3 usando a relação de Stokes.

No tocante ao deslocamento máximo da partícula, o comportamento está em conformidade com a velocidade constante nesse intervalo de frequência. Com o aumento da frequência, o período diminui, o que significa que o tempo disponível para a partícula se deslocar é cada vez menor. Como resultado, a partícula não consegue atingir todo o deslocamento máximo, que também diminui.

É relevante destacar que, para o modelo completo, embora em outras regiões de frequências (altas e baixas frequências) o comportamento da velocidade e do deslocamento se afaste da descrição proposta pela relação de Stokes, na região de platô, o com-

portamento da velocidade descrito pelo modelo completo coincide completamente com a velocidade descrita por Stokes.

5.4 Mobilidade Iônica

Na sequência do desenvolvimento do capítulo 2, após a exposição das equações que descrevem o deslocamento e a velocidade da partícula oscilante de acordo com os modelos eletromecânicos de interpretação do espectro de impedância, foram também apresentadas as equações que descrevem a mobilidade do íon oscilante no interior do fluido, no caso, uma solução salina, para ambos os modelos eletromecânicos propostos.

Embora representem grandezas diferentes, o comportamento da mobilidade e da velocidade da partícula, conforme descrito pelos dois modelos, é proporcional. Portanto, o comportamento da mobilidade e da velocidade do íon, como apresentado na seção 5.3, é praticamente idêntico. Em outras palavras, a velocidade proposta pelo modelo simples é diretamente proporcional à mobilidade descrita pelo mesmo modelo. De forma análoga, para o modelo completo, a velocidade proposta é diretamente proporcional à mobilidade descrita pelo modelo completo.

A mobilidade proposta pelo modelo simples, denotada como μ_s e apresentada na seção 2.1, foi obtida utilizando a relação de Einstein–Smoluchowski, em congruência com o descrito pela equação 2.83. A relação que define μ_s foi apresentada na equação (2.84), sendo reiterada a seguir:

$$\mu_s(\omega) = q \frac{i\omega}{m} \left(-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2 \right)^{-1}. \quad (5.9)$$

Diferentemente da mobilidade apresentada na seção 1.3, a mobilidade iônica proposta e reescrita por meio dos modelos eletromecânicos passa a ter uma dependência com a frequência. Em outras palavras, a mobilidade μ torna-se uma função da frequência, e para o modelo simples, isso é expresso como $\mu \rightarrow \mu_s(\omega)$, como apresentado na equação (5.9).

A mobilidade proposta na equação (5.9), além de depender da frequência, é uma grandeza complexa, composta por uma componente real e outra imaginária. Dessa maneira, é possível calcular o valor absoluto dessa grandeza, que corresponde à raiz quadrada da soma dos quadrados das componentes real e imaginária, ou seja,

$$|\mu(\omega)| = \sqrt{Re[\mu(\omega)]^2 + Im[\mu(\omega)]^2}. \quad (5.10)$$

A figura 5.15 ilustra o comportamento da componente real, imaginária e do módulo da

mobilidade em função da frequência, como descrito pela equação (5.9). Os parâmetros utilizados correspondem à solução com concentração de 5.1×10^{-4} M, apresentados na tabela 4.1. A parte real da mobilidade é representada em vermelho, a parte imaginária pela linha preta, e o módulo pela linha lilás.

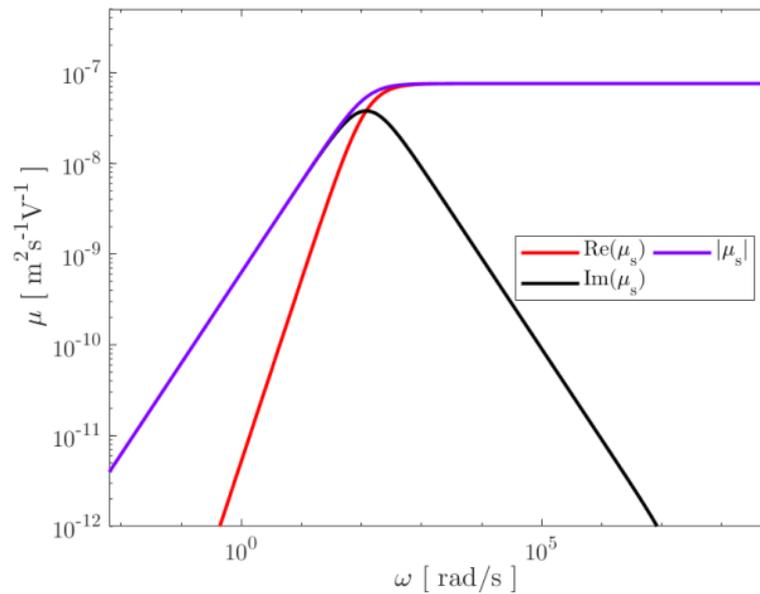


Figura 5.15: Parte real, imaginária e absoluta da mobilidade do íon que oscila no interior da solução de KCl a concentração de 5.1×10^{-4} M, segundo o modelo simples.

O modelo simples propõe que o módulo da mobilidade aumente proporcionalmente com a frequência até atingir uma certa frequência crítica. Para frequências acima desse ponto, o valor do módulo da mobilidade se estabiliza e se torna independente da frequência ω , como observado na figura 5.15.

A figura 5.16 apresenta o comportamento do módulo da mobilidade em relação à variação da concentração da solução de cloreto de potássio. A curva vermelha representa a solução de concentração 5.5×10^{-5} M, a curva verde representa a solução de 2.2×10^{-4} M e a curva azul representa a solução de 5.1×10^{-4} M.

A figura 5.16 mostra que, em frequências mais baixas, o módulo da mobilidade apresenta variações entre as três concentrações até atingir uma determinada frequência. Após esse ponto, a mobilidade nas três soluções converge para um valor constante, independente da frequência. É possível observar que a transição para a região de frequências onde a mobilidade se mantém constante ocorre em diferentes valores de frequência para cada concentração. Em resumo, a frequência na qual o comportamento da mobilidade torna-se independente de ω aumenta com o aumento da concentração da solução.

A partir de uma determinada frequência, o módulo da mobilidade do íon assume um

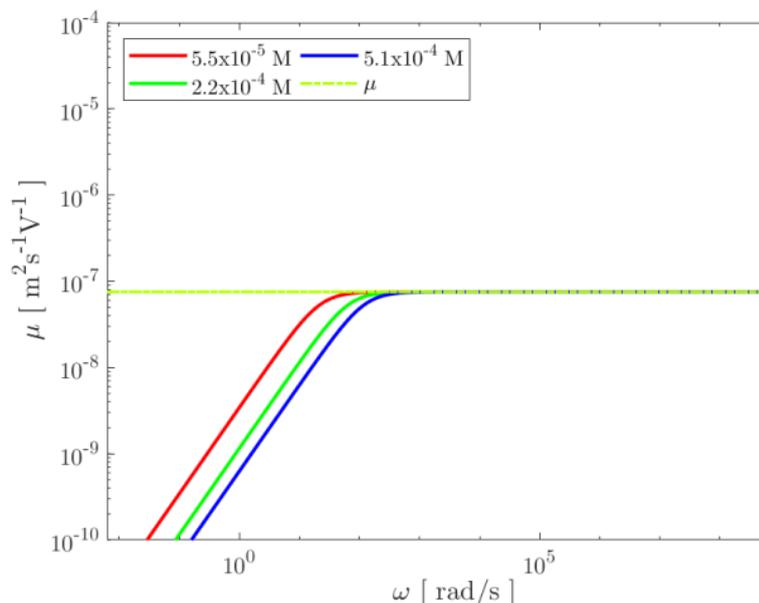


Figura 5.16: Mobilidade do íon oscilando no interior da solução aquosa de KCl em três concentrações, 5.5×10^{-5} M representado pela cor vermelha, 2.2×10^{-4} M na cor verde e 5.1×10^{-4} M na cor azul. A linha tracejada verde na horizontal representa a mobilidade média obtida na literatura para o íon onde $\mu_{\text{KCl}} = 7.76 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

valor constante e idêntico para as três soluções, estabilizando-se em $\mu = 7.55 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Na figura 5.16, a mobilidade obtida da literatura é representada pela linha tracejada verde, sendo calculada como a média entre as mobilidades do cátion e do ânion, ou seja, $\mu_{\text{KCl}} = (\mu_{\text{K}^+} + \mu_{\text{Cl}^-})/2$. Substituindo os valores individuais de mobilidade de cada íon, como apresentados na tabela 1.3, obtêm-se $\mu_{\text{KCl}} = 7.76 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Os valores obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo simples são bastante próximos, conforme evidenciado na figura, onde a mobilidade da literatura (linha verde tracejada) coincide com a mobilidade prevista pelo modelo eletromecânico simples para as três concentrações.

A mobilidade proposta pelo modelo do oscilador harmônico completo foi apresentada na equação 2.86. Recuperando sua escrita, tem-se:

$$\mu_c(\omega) = q \frac{i\omega}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \quad (5.11)$$

O comportamento da mobilidade μ_c descrita pelo modelo eletromecânico completo de interpretação da espectroscopia de impedância, apresentado pela equação (5.11), depende da frequência de oscilação à qual a partícula está submetida. Além de depender da frequência ω , μ_c é uma grandeza complexa, semelhante à mobilidade proposta pelo modelo simples. Com isso, é possível separar as componentes real e imaginária e encontrar o

módulo da mobilidade μ_c , para o qual será utilizada a equação (5.10). A figura 5.17 mostra as componentes real e imaginária, representadas pelas linhas vermelha e preta, respectivamente, e o módulo da mobilidade, retratado pela linha lilás.

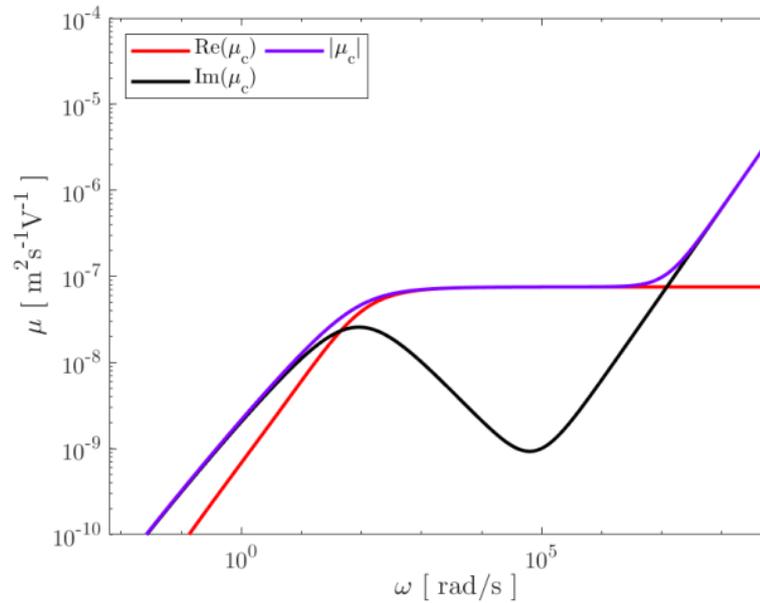


Figura 5.17: Parte real, imaginária e absoluta da mobilidade do íon que oscila no interior da solução de KCl a concentração de 5.1×10^{-4} M.

Na figura 5.17, a linha lilás representa o módulo da mobilidade e pode ser dividida em três comportamentos em função da frequência ω . O primeiro comportamento é caracterizado por um aumento no valor da mobilidade diretamente proporcional ao aumento da frequência ω . Após uma determinada frequência, por volta de 200 rad/s, o módulo da mobilidade atinge um valor constante e independente da frequência. Esses dois comportamentos assemelham-se ao comportamento da mobilidade apresentado pelo modelo simples; no entanto, a partir de uma frequência próxima de 10^7 rad/s, para esta solução de concentração de 5.1×10^{-4} M, a mobilidade do íon passa a apresentar um aumento em função da frequência.

O módulo da mobilidade proposto pelo modelo completo para as concentrações de 5.5×10^{-5} M, 2.2×10^{-4} M e 5.1×10^{-4} M, representadas pelas linhas vermelha, verde e azul, respectivamente, são apresentados na figura 5.18, juntamente com o valor da mobilidade obtido dos valores encontrados na literatura, representado pela linha tracejada verde e apresentado na tabela 1.3.

Na Figura 5.18, a variação na concentração da solução influencia o comportamento da mobilidade em duas regiões, onde ω tem valores abaixo de aproximadamente 200 rad/s e acima de 10^7 rad/s. Na primeira região, de frequências menores, à esquerda da figura 5.18,

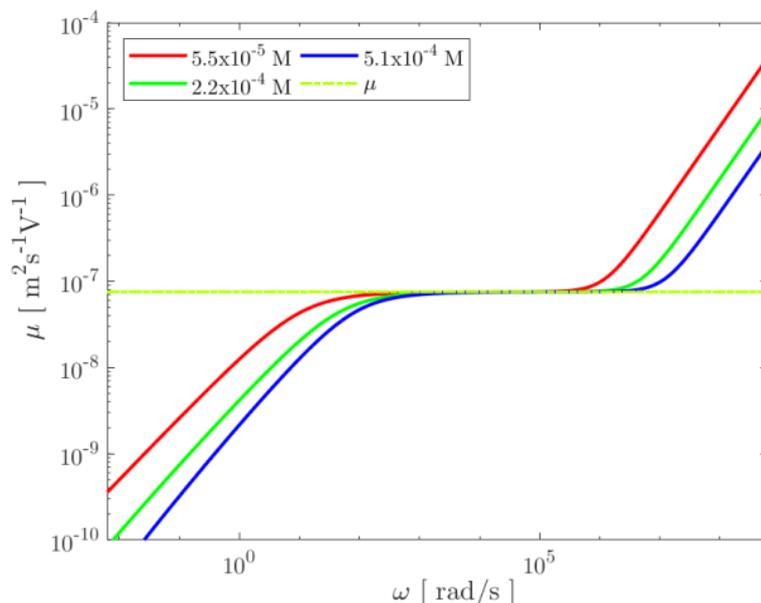


Figura 5.18: Mobilidade do íon oscilando no interior da solução aquosa de KCl em três concentrações, 5.5×10^{-5} M representado pela cor vermelha, 2.2×10^{-4} M na cor verde e 5.1×10^{-4} M na cor azul. A linha tracejada verde na horizontal representa a mobilidade média obtida na literatura para o íon onde $\mu_{\text{KCl}} = 7.76 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

o módulo da mobilidade apresenta um comportamento crescente proporcional à frequência ω e exibe valores mais altos para soluções menos concentradas. No entanto, esse aumento do módulo da mobilidade ocorre até uma determinada frequência, na qual atinge um valor igual à mobilidade descrita na literatura, representado pela linha tracejada verde. A frequência na qual o módulo da mobilidade atinge o valor da literatura é proporcional à concentração da solução, ou seja, quanto maior a concentração da solução, maior será a frequência na qual o módulo da mobilidade atinge o valor da literatura.

Na região onde a frequência é superior a 10^7 rad/s, a mobilidade do íon volta a aumentar proporcionalmente com a frequência. Para a solução com a menor concentração, a frequência na qual o comportamento da mobilidade passa de constante para um crescimento proporcional com a frequência é menor em comparação com concentrações maiores. Conforme a concentração da solução aumenta, a frequência na qual o comportamento do módulo da mobilidade torna-se crescente também aumenta.

Para frequências intermediárias, o valor da mobilidade proposto pelo modelo completo, para as três concentrações, coincide e tem o mesmo valor encontrado para o modelo simples nessa região de frequência, além de se alinhar com a mobilidade encontrada na literatura, representada pela linha verde tracejada na horizontal.

A figura 5.19 apresenta o comportamento para o módulo da mobilidade do íon descrita

pelos dois modelos em função da frequência para a solução de KCl com concentração de 5.1×10^{-4} M. A linha de cor preta representa o comportamento da mobilidade descrita pelo modelo simples, e a linha de cor roxa representa o modelo completo. As linhas verticais apresentadas nesta figura foram obtidas na seção 5.1 ao analisar o espectro de impedância desta solução de KCl.

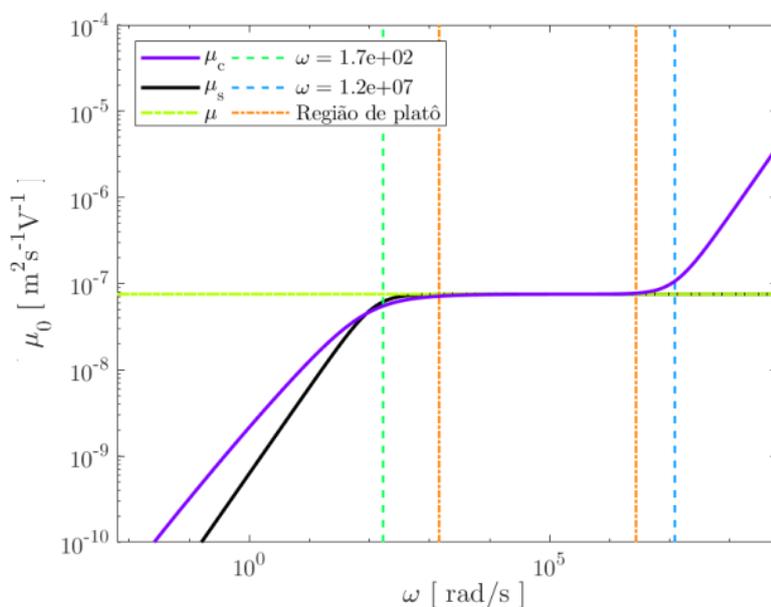


Figura 5.19: Mobilidade do íon no interior da solução de aquosa de KCl, a 5.1×10^{-4} M de concentração, descrita pelo modelo simples, representado pela cor preta, e pelo modelo completo, cor lilás. A linha tracejada verde na horizontal, nas duas figuras, representa a mobilidade calculada para o íon. Na vertical há várias linhas tracejadas que representa algumas frequências características apresentadas no espectro de impedância para esta solução.

A figura 5.19 pode ser dividida em três regiões de frequências: a região de platô, delimitada pelas duas retas verticais laranja; a região de baixas frequências, localizada à esquerda da região de platô; e a região de altas frequências, situada à direita da região de platô.

À esquerda da região de platô, a mobilidade apresenta um crescimento proporcional ao aumento da frequência para os dois modelos, até atingir uma determinada frequência na qual a mobilidade assume o mesmo valor da mobilidade média encontrada para a solução KCl, conforme os valores apresentados na tabela 1.3 e a relação $\mu_{\text{KCl}} = (\mu_{\text{K}^+} + \mu_{\text{Cl}^-})/2$. Após atingir esse valor, o módulo da mobilidade entra na região de platô, onde o comportamento da mobilidade é constante em função da frequência. Na região à direita da região de platô, o valor da mobilidade descrita pelo modelo completo volta a subir, uma vez que a velocidade da partícula também aumenta nessa região. Por outro lado, o modelo simples

não altera o comportamento da mobilidade, uma vez que não considera a componente de interação com os demais íons do volume. Observando o deslocamento da partícula nessa região de frequências, o movimento pode ser considerado vibracional, em que a partícula interage mais com as demais partículas carregadas do fluido do que com as moléculas do fluido responsáveis pelo amortecimento de seu movimento. Nesse contexto, parece que a partícula move-se ou vibra sem deslocar significativamente o fluido ao seu redor.

Na região de platô, entre as duas retas tracejadas laranja na vertical, a mobilidade do íon descrita pelos dois modelos coincide e também coincide com o valor apresentado pelos dados da literatura, representados pela linha tracejada de cor verde. O comportamento da mobilidade descrito pela literatura é independente da frequência; no entanto, para que os dados da espectroscopia de impedância sejam completamente descritos em todos os intervalos de frequências, o modelo de interpretação desses dados deve ser o modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa, ou seja, o modelo completo. Esse modelo, por sua vez, estima que a mobilidade descrita pela partícula deve ser dependente da frequência, com um comportamento semelhante ao apresentado nesta seção. É válido ressaltar que a mobilidade descrita pelo modelo completo engloba a mobilidade apresentada na literatura na região de platô.

5.5 Difusão Iônica

Ambos os modelos de interpretação da espectroscopia de impedância, modelo simples e modelo completo, apresentam uma proposta para a descrição de algumas grandezas relacionadas à oscilação da partícula carregada, como deslocamento, velocidade e mobilidade, que já foram apresentadas nas seções anteriores. Outra grandeza relacionada ao movimento oscilatório da partícula é a difusão.

No capítulo 1, a difusão foi apresentada na equação (1.23), que relaciona a mobilidade com a difusão, conhecida como relação de Einstein–Smoluchowski. No capítulo 2, a relação de Einstein–Smoluchowski foi reescrita considerando o desenvolvimento dos modelos do oscilador harmônico para interpretação da espectroscopia de impedância. A nova formulação para a relação de Einstein–Smoluchowski considera a mudança da velocidade de deriva, v_d , para a velocidade máxima atingida pela partícula, v_0 . Essa formulação foi apresentada na equação (2.80) e será recuperada a seguir:

$$D(\omega) = d \frac{V_T}{V_{ap}} v_0(\omega). \quad (5.12)$$

A difusão é diretamente proporcional à velocidade do íon, que, por sua vez, depende da

frequência do íon que está oscilando. A reescrita da relação de Einstein–Smoluchowski apresenta um coeficiente de difusão que depende da frequência, $D(\omega)$, diferente do coeficiente de difusão proposto pela relação Einstein–Smoluchowski “original”.

A constante que multiplica a velocidade do íon na equação (5.12) é o produto da distância entre os eletrodos, d , pelo quociente da tensão térmica V_T pela tensão aplicada V_{ap} . A tensão térmica é definida por $V_T = K_B T/q$, onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e q é a carga do íon.

Para encontrar a difusão segundo o modelo simples, $D_s(\omega)$, basta substituir a amplitude da velocidade $v_0(\omega)$ pela velocidade proposta pelo modelo simples, apresentada na equação (5.5). Assim, a amplitude da velocidade passa a ser

$$v_0(\omega) \rightarrow \frac{qE_0}{m} \frac{i\omega}{-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2},$$

obtendo a expressão para a difusão proposta pelo modelo simples:

$$D_s(\omega) = qV_T \frac{i\omega}{m} (-\omega^2 + \gamma i\omega + \omega_0^2)^{-1}. \quad (5.13)$$

Em consequência da amplitude da velocidade proposta pelo modelo simples ser uma grandeza complexa, a difusão, por ser proporcional a esta grandeza, também é complexa. Portanto, é possível encontrar o módulo do coeficiente de difusão como sendo:

$$|D(\omega)| = \sqrt{Re[D(\omega)]^2 + Im[D(\omega)]^2}. \quad (5.14)$$

A figura 5.20 apresenta as componentes real e imaginária do coeficiente de difusão, representadas pelas linhas vermelha e preta, respectivamente, e o valor do módulo do coeficiente de difusão, representado pela linha laranja.

As componentes real, imaginária e o módulo do coeficiente de difusão, conforme descrito pelo modelo simples para a solução de KCl com concentração de 5.1×10^{-4} M, estão representados na figura 5.20. O padrão do módulo do coeficiente de difusão assemelha-se ao da amplitude da velocidade e mobilidade, apresentados nas figuras 5.9 e 5.15, respectivamente. O comportamento do módulo do coeficiente de difusão revela dois regimes distintos em diferentes intervalos de frequências. Em frequências menores, à esquerda da figura 5.20, o módulo do coeficiente de difusão cresce proporcionalmente a ω . Esse aumento do coeficiente de difusão ocorre até uma determinada frequência, onde o comportamento do coeficiente de difusão muda, atingindo um valor máximo e constante, independente da frequência de oscilação ω . O intervalo de frequência onde o regime de

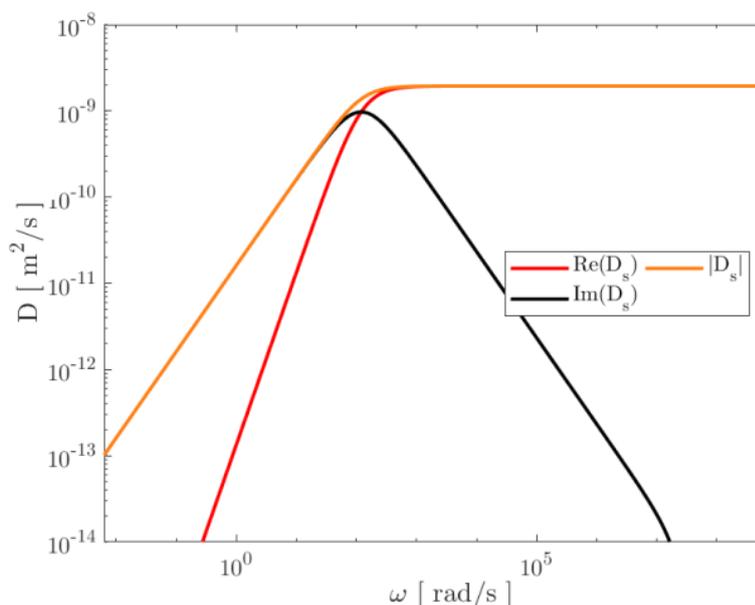


Figura 5.20: Parte real, imaginária e absoluta do coeficiente de difusão descrita segundo o modelo simples (D_s), para a solução de KCl com concentração de 5.1×10^{-4} M.

comportamento do coeficiente de difusão é constante situa-se em frequências maiores, à direita da figura 5.20.

A difusão calculada pelo modelo simples, com base nos parâmetros da tabela 4.1, para as três soluções de KCl com concentrações de 5.5×10^{-5} M, 2.2×10^{-4} M e 5.1×10^{-4} M, está representada na figura 5.21. As linhas sólidas, em vermelho, verde e azul, representam, respectivamente, o módulo do coeficiente de difusão para as três concentrações. A linha tracejada em verde-escuro indica o valor do coeficiente de difusão obtido na literatura e apresentado na tabela 1.6, onde o coeficiente de difusão possui o valor $D = 1.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

O modelo simples propõe que o módulo do coeficiente de difusão apresente dois comportamentos em função da frequência: um crescimento do coeficiente de difusão em função da frequência ω até uma frequência crítica, onde o coeficiente de difusão passa a ser constante em função de ω . No entanto, quando a concentração da solução muda, a frequência crítica também muda. Essa frequência crítica é proporcional à concentração da solução, como mostra a figura 5.21. Para a solução menos concentrada, 5.5×10^{-5} M (na cor vermelha), o coeficiente de difusão assume o valor proposto na literatura, $D = 1.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, em uma frequência menor que a solução mais concentrada, 5.1×10^{-4} M (na cor azul).

No intervalo de baixas frequências, onde o aumento do módulo do coeficiente de difusão está diretamente relacionado à frequência ω , observa-se que, para uma mesma frequência,

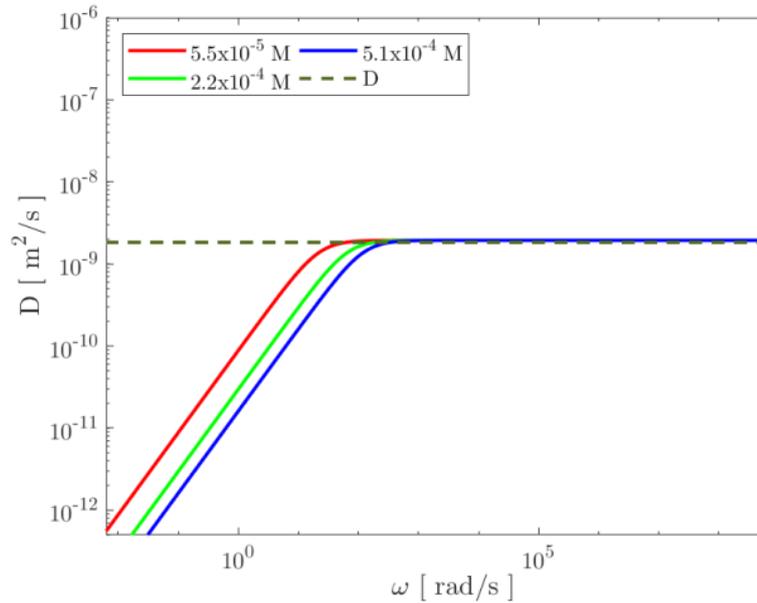


Figura 5.21: Coeficiente de difusão, conforme proposto pelo modelo simples, em função da frequência aplicada em uma célula eletrolítica contendo uma solução aquosa de cloreto de potássio em três concentrações diferentes: 5.5×10^{-5} M (cor vermelha), 2.2×10^{-4} M (cor verde) e 5.1×10^{-4} M (cor azul). A linha horizontal sólida em verde representa o valor do coeficiente de difusão obtido na literatura, $D = 1.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

o valor do coeficiente de difusão é maior na solução menos concentrada. Esse comportamento pode ser atribuído à mobilidade do íon, que é mais elevada em soluções menos concentradas. Esse fenômeno está em conformidade com a seção 5.4, onde foi discutido que a mobilidade e a difusão estão interligadas pela relação de Einstein–Smoluchowski.

Embora o valor do coeficiente de difusão seja diferente para as três concentrações em frequências baixas, a partir de uma determinada frequência, o modelo simples descreve um coeficiente de difusão com valor igual ao esperado.

Para obter a equação que descreve o coeficiente de difusão no modelo completo, é necessário substituir a expressão para a velocidade fornecida por esse modelo, apresentado na equação (5.8), na relação de Einstein–Smoluchowski reescrita durante o desenvolvimento dos modelos, conforme apresentado na equação (5.12). Assim, a equação que descreve o coeficiente de difusão no modelo completo é:

$$D_c(\omega) = qV_T \frac{i\omega}{m} \left(\frac{\Omega(\omega) + \omega_p^2}{\Omega(\omega)\omega_p^2} \right). \quad (5.15)$$

O coeficiente de difusão, como expresso pela equação (5.15), é uma grandeza complexa,

podendo ser decomposto em componentes real e imaginária. A Figura 5.22 apresenta ambas as componentes, real e imaginária, juntamente com o módulo do coeficiente de difusão. Este último é obtido ao aplicar a equação (5.15) à equação (5.14), usando os parâmetros encontrados para a solução de cloreto de potássio, conforme detalhado na tabela 4.2, para a concentração de 5.1×10^{-4} M. Na figura, a linha vermelha representa a componente real, a linha preta representa a componente imaginária, e a linha laranja representa o módulo do coeficiente de difusão $|D_c(\omega)|$.

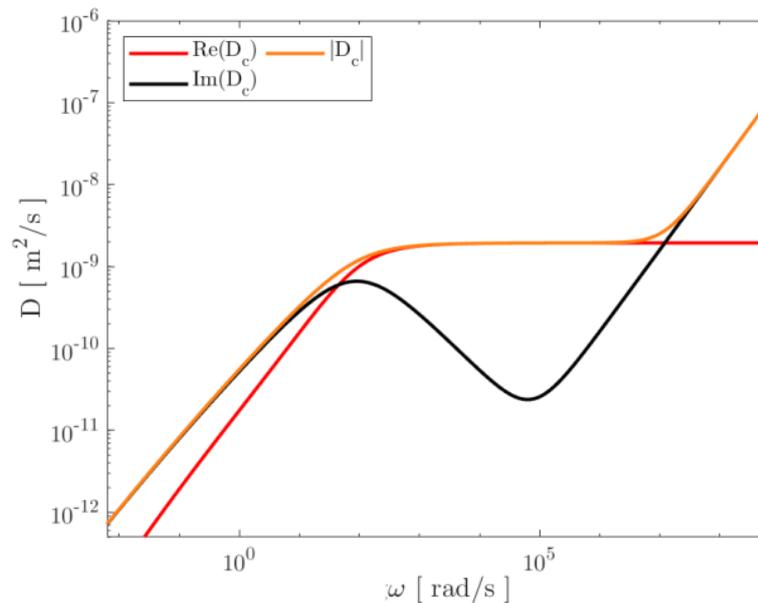


Figura 5.22: Parte real, imaginária e absoluta do coeficiente de difusão para a solução de cloreto de potássio com concentração de 5.1×10^{-4} M.

A Figura 5.22 revela três comportamentos distintos em faixas específicas de frequência para o módulo do coeficiente de difusão, representado pela linha laranja. Esses comportamentos assemelham-se aos descritos pela amplitude da velocidade e pela mobilidade, segundo o modelo completo, apresentadas nas figuras 5.11 e 5.17, respectivamente. Inicialmente, o módulo do coeficiente de difusão cresce proporcionalmente ao aumento da frequência até atingir um valor constante em uma determinada frequência. Esses dois comportamentos são semelhantes ao módulo do coeficiente de difusão proposto pelo modelo simples, conforme ilustrado na figura 5.20.

Entretanto, a partir de uma frequência específica, aproximadamente 10^7 rad/s, o coeficiente de difusão volta a aumentar com a frequência ω . Nesse ponto, o comportamento do coeficiente de difusão apresenta uma variação não prevista pelo modelo simples.

O módulo do coeficiente de difusão para as três concentrações da solução de cloreto de potássio, 5.5×10^{-5} M, 2.2×10^{-4} M e 5.1×10^{-4} M, é apresentado na figura 5.23. As cores

vermelha, verde e azul representam as três concentrações, respectivamente. Além disso, é possível observar uma linha horizontal tracejada de cor verde-escuro, que representa o valor do coeficiente de difusão encontrado na literatura e apresentado na tabela 1.6 como $D = 1.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

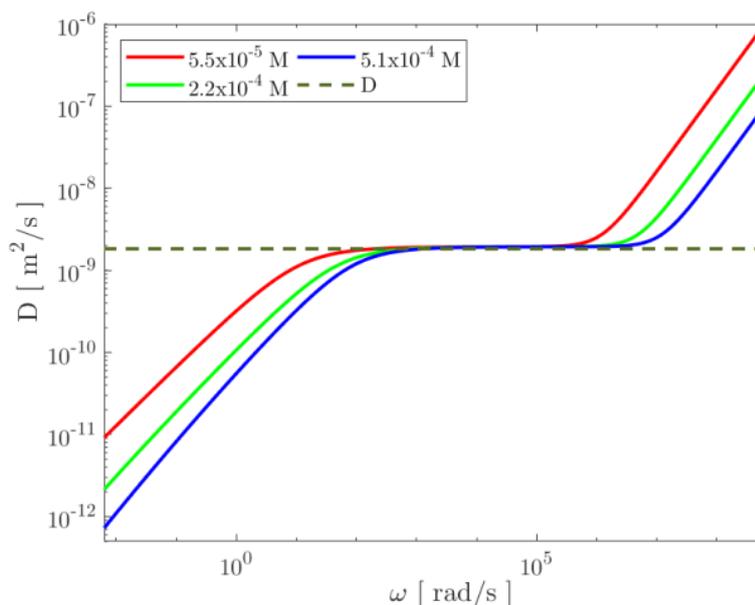


Figura 5.23: Coeficiente de difusão proposto pelo modelo completo para as soluções de aquosa de KCl em três concentrações, $5.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ representado pela cor vermelha, $2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ na cor verde e $5.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ na cor azul. A linha sólida verde na horizontal, nas duas figuras, representa a difusão calculada.

A Figura 5.23 ilustra o comportamento do coeficiente de difusão proposto pelo modelo completo para três concentrações diferentes de KCl. Em um intervalo específico de frequência, esse comportamento assemelha-se ao apresentado pelo modelo simples, como mostrado na Figura 5.21.

Em frequências mais baixas, para uma dada frequência ω de oscilação, observa-se que o módulo do coeficiente de difusão é maior para soluções menos concentradas. Essa diferença diminui à medida que a frequência aumenta, até que o coeficiente de difusão alcance o valor esperado na literatura, representado pela linha tracejada na horizontal de cor verde-escuro. A frequência na qual cada solução atinge esse valor da literatura, ou seja, o valor de platô no gráfico, depende da concentração da solução. Para soluções menos concentradas, o módulo do coeficiente de difusão atinge o valor esperado em uma frequência menor em comparação com soluções mais concentradas.

O comportamento descrito anteriormente para o coeficiente de difusão também ocorre no modelo simples, onde o módulo do coeficiente de difusão atinge o valor proposto na

literatura $D = 1.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ e mantém esse valor independente da frequência para as três concentrações. No entanto, a partir de uma frequência específica para cada concentração, o comportamento do módulo do coeficiente de difusão muda, voltando a crescer com o aumento da frequência. A frequência na qual o coeficiente de difusão assume esse comportamento é proporcional à concentração da solução. Este último comportamento do coeficiente de difusão, onde ele volta a aumentar com o aumento da frequência, não é previsto pelo modelo simples.

A figura 5.24 relaciona o módulo do coeficiente de difusão teórico apresentado pelos dois modelos de interpretação de espectroscopia de impedância com o valor do coeficiente de difusão encontrado na literatura. Para a representação do coeficiente de difusão dos modelos, serão utilizados os parâmetros encontrados para o ajuste da solução de concentração $5.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de cloreto de potássio. A linha preta descreve o coeficiente de difusão apresentado pelo modelo simples, e a linha laranja representa o coeficiente descrito pelo modelo completo. As linhas verticais nesta figura foram obtidas na seção 5.1 ao analisar o espectro de impedância desta solução de KCl e representam as frequências onde a componente real e imaginária do espectro de impedância são iguais (linha verde-claro e azul-claro tracejadas) e as frequências que delimitam a região de platô (duas linhas tracejadas laranja).

A figura 5.24 apresenta três faixas distintas de frequências: baixa, média e alta. Nos dois primeiros intervalos de frequências, baixas e médias, os dois modelos descrevem um comportamento similar para o módulo do coeficiente de difusão. Entretanto, no intervalo de frequências mais altas, o modelo completo sugere um aumento do coeficiente de difusão em relação ao aumento da frequência ω , mas esse comportamento não é previsto pelo modelo simples. Vale destacar que, nesse intervalo de altas frequências, o modelo completo demonstra a capacidade de descrever completamente o comportamento do espectro de impedância, ao contrário do modelo simples. Essa capacidade de descrever o espectro de impedância nessa região de frequência foi possível devido à adição de um componente ao modelo: a constante elástica de interação com o volume.

No intervalo de baixas frequências, o coeficiente de difusão apresenta um comportamento semelhante para ambos os modelos. Entretanto, o coeficiente de difusão descrito pelo modelo completo exibe valores ligeiramente maiores que os do modelo simples para uma mesma frequência ω . Essa diferença ocorre devido ao termo de amortecimento anômalo presente no modelo completo, utilizado para descrever o espectro de impedância das soluções eletrolíticas em baixas frequências. Como resultado dessa contribuição adicional no modelo completo, a constante elástica de interação com a superfície k possui um valor menor em comparação à constante k do modelo simples, conforme apresentado na seção 4.1. Com uma constante elástica k menor, a força de restauração descrita pelo

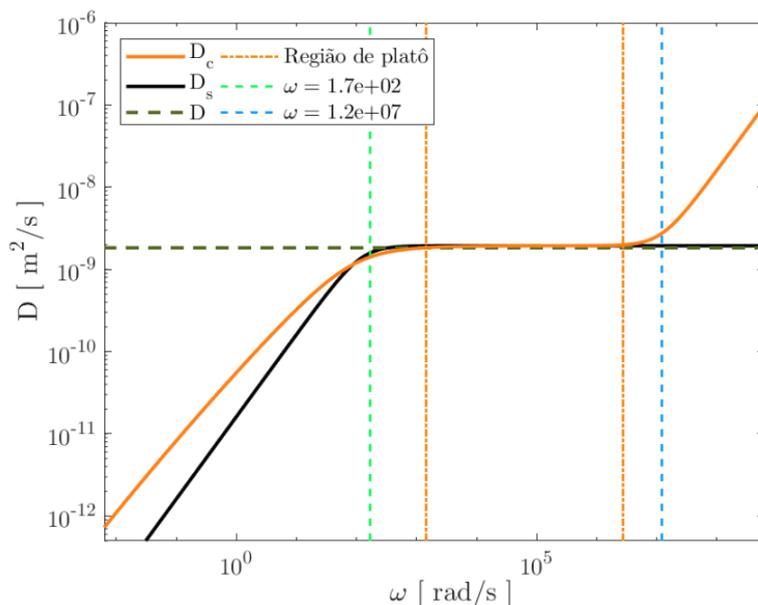


Figura 5.24: Módulo do coeficiente de difusão proposto pelos modelos simples, representado pela linha sólida de cor preta, e pelo modelo completo, linha sólida laranja, obtido para a solução de cloreto de potássio com uma concentração de 5.1×10^{-4} M. A linha sólida verde-escuro na horizontal representa o valor do coeficiente de difusão da literatura, $D = 1.8 \times 10^{-9}$ m²s⁻¹. Na vertical, há várias linhas tracejadas que representam algumas frequências características apresentadas no espectro de impedância para esta solução.

modelo completo também é menor, proporcionando maior liberdade para a partícula e, conseqüentemente, um coeficiente de difusão maior.

Mesmo que o coeficiente de difusão apresente valores ligeiramente diferentes para os dois modelos em baixas frequências, ambos os modelos assumem o mesmo comportamento e valor no intervalo de frequências médias, também conhecido como a região de platô. O valor do coeficiente de difusão descrito pelos dois modelos coincide com o valor encontrado na literatura, conforme apresentado na tabela 1.6.

Os dois modelos abrangem os valores relacionados ao coeficiente de difusão e, conseqüentemente, ao valor proposto pela relação de Einstein–Smoluchowski. No entanto, são soluções particulares, definidas pelas frequências da região de platô do espectro de impedância para ambos os modelos.

Considerações Finais

O estudo buscou analisar o comportamento da partícula oscilante, conforme proposto pelo modelo eletromecânico de interpretação do espectro de impedância em soluções eletrolíticas. Aspectos como deslocamento, velocidade e propriedades correlatas, incluindo mobilidade e difusão, foram considerados. O desenvolvimento e validação dos resultados foram conduzidos mediante a análise de várias propriedades relacionadas.

Nesse contexto, o trabalho teve início fornecendo uma visão abrangente das propriedades eletroquímicas descritas na literatura para soluções eletrolíticas. Essas propriedades foram essenciais para interpretar o espectro de impedância elétrica dessas soluções de acordo com o modelo eletromecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa.

Na sequência foram apresentados os modelos do oscilador harmônico amortecido e forçado, introduzindo duas abordagens: o modelo simples e o modelo completo. Este último incorpora não apenas a viscosidade complexa, mas também a interação da partícula oscilante com as demais partículas do volume do fluido. Durante o desenvolvimento desses modelos, foram propostas novas formulações para algumas propriedades eletroquímicas da solução, levando em consideração a amplitude do deslocamento e da velocidade alcançados pela partícula no interior da solução. Essas formulações sugerem que a velocidade terminal, a mobilidade do íon e a difusão não são mais constantes para qualquer frequência de oscilação da partícula no fluido, mas passam a depender da frequência de oscilação ω .

Em seguida foram exploradas as propostas desenvolvidas durante a criação do modelo eletromecânico para a interpretação da espectroscopia de impedância. Foram apresentados o preparo das soluções eletrolíticas de cloreto de potássio em dezesseis concentrações, além do espectro de impedância obtido para essas soluções. Também foi abordado características físicas do porta-amostras e considerações sobre a impedância parasita proveniente dos cabos do aparato experimental.

Em seguida realizou-se o ajuste teórico desses dados experimentais usando ambos os modelos propostos para a interpretação da espectroscopia de impedância. Foram apresen-

tados os parâmetros encontrados durante o processo de ajuste, cujo objetivo foi validar os dois modelos de interpretação da espectroscopia de impedância, confrontando-os com os dados experimentais. Isso permitiu apresentar o espectro de impedância teórico considerando apenas a célula eletrolítica, desconsiderando a influência da impedância proveniente da montagem experimental.

Foi possível observar a diferença na qualidade do ajuste dos dados experimentais de espectroscopia de impedância entre os dois modelos. O modelo simples apresentou uma adequada concordância apenas na componente real da impedância, e isso ocorreu em um intervalo restrito de frequências conhecido como região de platô. Por outro lado, o modelo completo demonstrou uma excelente capacidade de descrever os dados experimentais em todo o intervalo de frequência, abrangendo tanto a componente real quanto a componente imaginária do espectro de impedância.

Por fim, utilizaram-se os conceitos e considerações apresentados durante o desenvolvimento deste trabalho para justificar o comportamento de algumas propriedades eletroquímicas, expondo o comportamento descrito pelas novas propostas formuladas para algumas propriedades eletroquímicas da solução. Além disso, foram apresentadas a amplitude do deslocamento e da velocidade alcançados pela partícula no interior da solução, utilizando os parâmetros obtidos no ajuste teórico dos dados experimentais para ambos os modelos, o simples e o completo.

De maneira geral, as propostas para a amplitude de deslocamento, velocidade, mobilidade e coeficiente de difusão da partícula oscilante no interior do fluido, conforme delineadas pelos modelos simples e completo, são todas dependentes da frequência de oscilação dessa partícula. Apesar de ambos os modelos exibirem essa dependência, o comportamento dessas propriedades diverge entre os dois modelos, sobretudo em frequências baixas e altas.

A amplitude da velocidade revelou-se proporcional à mobilidade e ao coeficiente de difusão, conforme descritos pelos modelos simples e completo, em concordância com as relações de Einstein–Smoluchowski e Stokes. Além disso, no regime de frequências delimitado pela região de platô, tanto o modelo simples quanto o modelo completo mantêm valores constantes, independentes da frequência de oscilação e idênticos aos valores estabelecidos na literatura. Essa consistência indica que a formulação proposta pelos modelos eletromecânicos de interpretação da espectroscopia de impedância abarca e engloba os valores já propostos na literatura. De maneira mais assertiva, pode-se afirmar que o valor proposto na literatura constitui uma solução particular para as propriedades reformuladas, como a amplitude da velocidade, mobilidade e coeficiente de difusão.

Na perspectiva futura, após este trabalho, pretende-se realizar análises que buscam estabelecer relações entre modelos de interpretação da espectroscopia de impedância elé-

trica em soluções eletrolíticas. Especificamente, comparar o modelo PNP [17, 18] com o modelo completo, que consiste no modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa, incorporando a contribuição da interação da partícula oscilante com as demais partículas do volume.

Além disso, pretende-se estudar e estabelecer relações com outras propriedades, como a condutividade molar e o coeficiente de atividade de Debye-Hückel, utilizando o modelo completo.

A condução de pesquisas adicionais não apenas expandirá o entendimento atual sobre os modelos de interpretação da espectroscopia de impedância elétrica em soluções eletrolíticas, mas também fornecerá insights valiosos para aplicações práticas e avanços tecnológicos.

Paralelamente à investigação do modelo eletromecânico do oscilador harmônico com viscosidade complexa para a interpretação dos dados experimentais de espectroscopia de impedância, foram conduzidos estudos relacionados ao modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP). O modelo PNP fundamenta-se nas equações de continuidade para ânions e cátions, além da equação de Poisson, estabelecendo a relação entre o potencial real e a densidade de carga iônica aparente.

Essas pesquisas resultaram em dois artigos publicados nas revistas "Journal of Molecular Liquids" e "Journal of Electroanalytical Chemistry". O primeiro trabalho aborda a dependência da concentração da solução com a transição do comportamento da célula eletrolítica, de capacitiva para indutivo, observada em soluções eletrolíticas de cloreto de sódio, potássio, magnésio e cálcio [4].

O segundo trabalho buscou determinar o coeficiente de recombinação em soluções salinas de cloreto de sódio e potássio dissolvidos em água. Esse efeito leva em consideração a quantidade real de íons que contribui para o espectro de impedância da célula eletrolítica, indicando que uma reação de primeira ordem descreve adequadamente o fenômeno de dissociação das moléculas de NaCl e KCl [3].

Ambos os trabalhos foram publicados com colaborações internacionais dos professores Dr. Giovanni Barbero do Departamento de Ciência e Tecnologia Aplicada do Politécnico de Turim - Itália, Dr. Ioannis Lelidis da Faculdade de Física da Universidade Nacional e Kapodistrian de Atenas - Grécia, e Dr. Nikolaos Fytas do Departamento de Matemática e Física, Coventry University, Reino Unido.

Apêndice A

Espectro de Impedância experimental de Soluções Eletrolíticas

Neste estudo, além do cloreto de potássio, foram investigados outros sais, a saber: cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio.

As abordagens empregadas para analisar as soluções desses sais foram idênticas às utilizadas para o cloreto de potássio. O processo experimental, incluindo as preparações das soluções e as concentrações salinas, seguiu os mesmos procedimentos detalhados na seção 3.1. Os valores específicos dessas concentrações estão disponíveis na tabela A.1.

Os espectros de impedância experimentalmente obtidos, conforme delineado no capítulo 3, serão apresentados para os quatro sais. Além disso, serão discutidas algumas considerações pertinentes acerca dos sais, tais como a contribuição média, considerada pelo modelo eletromecânico na interpretação da espectroscopia de impedância.

Tabela A.1: Diluições e concentrações molares resultantes da diluição da solução de concentração 10^{-1} mol/L em água Milli-Q.

Concentração Molar [mol/L]
$5,5 \times 10^{-5}$
$1,1 \times 10^{-4}$
$1,6 \times 10^{-4}$
$2,2 \times 10^{-4}$
$2,7 \times 10^{-4}$
$5,1 \times 10^{-4}$
$7,5 \times 10^{-4}$
$9,8 \times 10^{-4}$
$1,2 \times 10^{-3}$
$1,4 \times 10^{-3}$
$3,3 \times 10^{-3}$
$5,2 \times 10^{-3}$
$6,9 \times 10^{-3}$
$8,6 \times 10^{-3}$
$1,0 \times 10^{-2}$
$2,4 \times 10^{-2}$

A.1 KCl

O espectro de impedância para as dezesseis concentrações de cloreto de potássio é apresentado na figura A.1. A componente real do espectro de impedância está representada na figura da esquerda (figura A.1a), enquanto a componente imaginária está na figura da direita (figura A.1b).

Em uma solução de cloreto de potássio em água, ocorre a completa dissociação do sal em íons K^+ e Cl^- . Isso resulta na formação de uma camada de moléculas de água ao redor do íon, cuja quantidade de moléculas n_H varia de acordo com o tipo de íon, conforme indicado na tabela 1.1. A partícula oscilante considerada pelo modelo eletromecânico não é apenas um íon, mas sim um íon solvatado, com sua massa sendo a soma da massa do íon e das moléculas de água agregadas, massa hidratada do íon. A massa hidratada é de $26,794 \times 10^{-26}$ kg para o cátion e $27,609 \times 10^{-26}$ kg para o ânion, conforme apresentado na tabela 1.2.

Os íons em oscilação sofrem uma força de amortecimento devido ao atrito com outras partículas da solução, descrita em parte pelo regime não anômalo da viscosidade complexa. Na expressão do modelo eletro-mecânico, essa viscosidade não anômala é representada pelos termos c ou c_2 nos modelos simples e completo, respectivamente. A uma temperatura

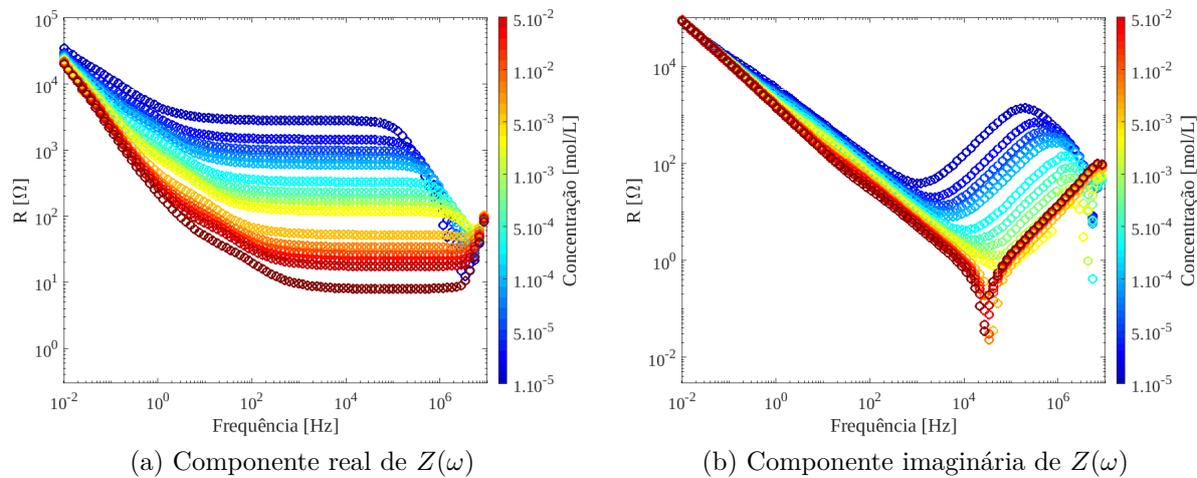


Figura A.1: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de KCl para as dezesseis concentrações apresentadas na tabela A.1.

de 25 °C, as constantes de amortecimento c_2 para cada íon são $c_{2_{K^+}} = 2,10 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$ e $c_{2_{Cl^-}} = 2,03 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$, conforme detalhado na tabela 1.4, na seção 1.4.

A impedância total, conforme descrita pelo modelo, incorpora as contribuições das partículas cátions e ânions, representadas por parcelas de impedância Z_+ e Z_- , respectivamente. A impedância total será:

$$Z = Z_+ + Z_-, \quad (\text{A.1})$$

A quantidade total de íons N entre os eletrodos corresponde à soma das quantidades de cátions N_+ e ânions N_- , expressa pela equação:

$$N = N_+ + N_-. \quad (\text{A.2})$$

No modelo eletromecânico, a consideração de uma partícula média representa uma média ponderada das características dos cátions e ânions, simplificando a modelagem com parâmetros médios, incluindo massa hidratada, constante de amortecimento e raio. A carga dos íons não afeta o modelo devido à sua representação quadrática nas equações. Os valores médios resultantes, discutidos no capítulo 1, são conhecidos a uma temperatura específica de 25°C. Os parâmetros médios para a solução de cloreto de potássio incluem a massa hidratada média de $27,201 \times 10^{-26} \text{ kg}$, a constante de amortecimento média de $2,06 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$ e a média dos raios dos íons de $2,18 \times 10^{-10} \text{ m}$.

A.2 NaCl

Os resultados do espectro de impedância para as dezesseis concentrações de cloreto de sódio estão visualizados na figura A.2. A parte real do espectro de impedância é exibida na figura à esquerda (figura A.2a), enquanto a parte imaginária é apresentada na figura à direita (figura A.2b).

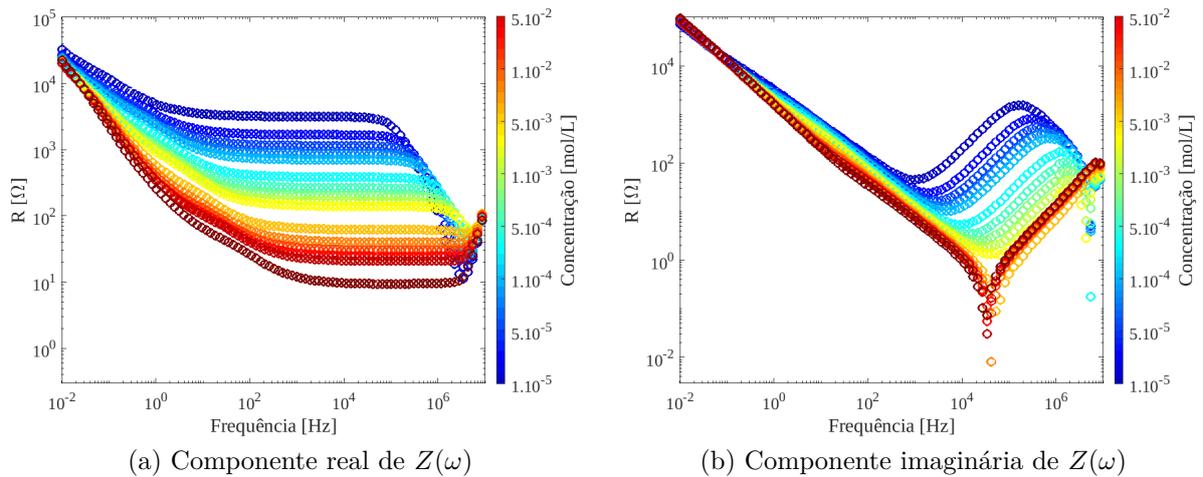


Figura A.2: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de NaCl para as dezesseis concentrações apresentadas na tabela A.1.

No capítulo 1, foram abordadas diversas propriedades dos íons Na^+ e Cl^- , como massa, número de hidratação, mobilidade, coeficiente de amortecimento e raio, entre outros. Essas características são conhecidas a uma temperatura de 25°C , permitindo a determinação da contribuição média utilizada no modelo eletromecânico para a interpretação da espectroscopia de impedância.

Os parâmetros médios identificados para a solução de cloreto de sódio são:

- Massas hidratadas dos dois íons: $m_H = (m_{H_{\text{Na}^+}} + m_{H_{\text{Cl}^-}})/2 = 23,9013 \times 10^{-26} \text{ kg}$;
- Constante de amortecimento: $c_2 = (c_{2_{\text{Na}^+}} + c_{2_{\text{Cl}^-}})/2 = 2,56 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$
- Média dos raios dos íons: $r = (r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}})/2 = 2,25 \times 10^{-10} \text{ m}$.

A.3 CaCl_2

A figura A.3 apresenta o espectro de impedância para as dezesseis concentrações de cloreto de cálcio. A representação da parte real do espectro está na figura à esquerda (figura A.3a), enquanto a parte imaginária é mostrada na figura à direita (figura A.3b).

No capítulo 1, foram examinadas diversas propriedades dos íons Ca^{2+} e Cl^- , incluindo

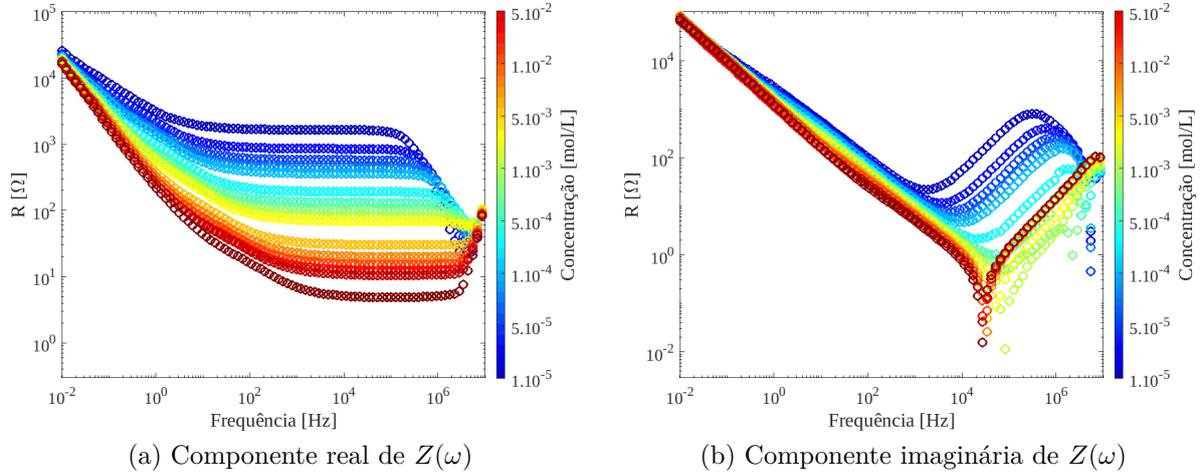


Figura A.3: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de CaCl_2 para as dezesseis concentrações apresentadas na tabela A.1.

massa, número de hidratação, mobilidade, coeficiente de amortecimento e raio, entre outros. Essas propriedades são conhecidas a uma temperatura de 25°C , o que possibilita a determinação da contribuição média empregada no modelo eletromecânico para a interpretação da espectroscopia de impedância.

Os parâmetros médios identificados para a solução de cloreto de cálcio são:

- Massas hidratadas dos dois íons: $m_H = (m_{H_{\text{Ca}^{2+}}} + m_{H_{2\text{Cl}^-}})/2 = 42,299 \times 10^{-26} \text{ kg}$;
- Constante de amortecimento: $c_2 = (c_{2_{\text{Ca}^{2+}}} + c_{2_{2\text{Cl}^-}})/2 = 3,33 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$

A.4 MgCl_2

Na figura A.4, encontra-se o espectro de impedância para as dezesseis concentrações de cloreto de magnésio. A componente real do espectro está ilustrada na figura da esquerda (figura A.4a), ao passo que a componente imaginária está retratada na figura da direita (figura A.4b).

No capítulo 1, foram discutidas diversas propriedades dos íons Mg^{2+} e Cl^- , englobando massa, número de hidratação, mobilidade, coeficiente de amortecimento e raio, entre outras. Essas propriedades são conhecidas a uma temperatura de 25°C , o que viabiliza a determinação da contribuição média aplicada no modelo eletromecânico para a interpretação da espectroscopia de impedância.

Os parâmetros médios identificados para a solução de cloreto de magnésio são:

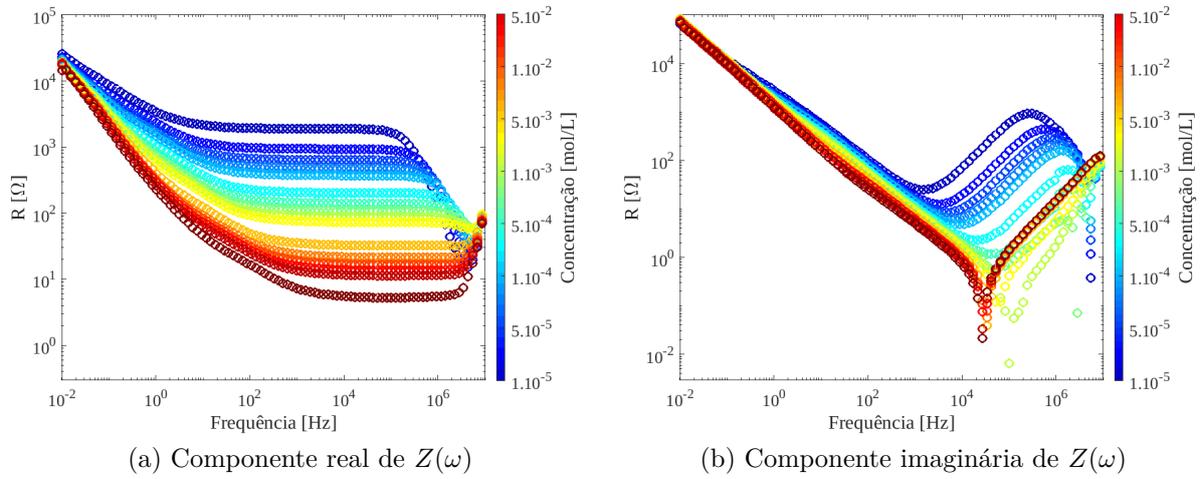


Figura A.4: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de MgCl_2 para as dezesseis concentrações apresentadas na tabela A.1.

- Massas hidratadas dos dois íons: $m_H = (m_{H_{\text{Mg}^{2+}}} + m_{H_{2\text{Cl}^-}})/2 = 38,597 \times 10^{-26} \text{ kg}$;
- Constante de amortecimento: $c_2 = (c_{2_{\text{Mg}^{2+}}} + c_{2_{2\text{Cl}^-}})/2 = 3,49 \times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$

Apêndice B

Espectro de Impedância Teórico

As soluções salinas de cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio não foram discutidas no decorrer do trabalho; entretanto, foram submetidas aos mesmos procedimentos e análises utilizados para a solução de cloreto de potássio, a qual foi apresentada ao longo do estudo. Os resultados dessas soluções assemelham-se à solução de cloreto de potássio, razão pela qual optou-se por abordar o comportamento da impedância dessas soluções em um apêndice.

Dessa forma, este apêndice tem como objetivo apresentar os resultados obtidos na rotina de ajuste para os dados experimentais referentes ao modelo simples e ao modelo completo do oscilador harmônico amortecido e forçado. Serão apresentados tanto os parâmetros obtidos quanto os gráficos do espectro de impedância das três soluções.

B.1 Solução de NaCl

Para a solução de cloreto de sódio, foram utilizados alguns parâmetros fixos em todas as concentrações durante a rotina de ajuste. Esses parâmetros não dependem da concentração da solução, mas sim da temperatura e do tipo de sal utilizado. Os parâmetros mencionados na tabela B.1, como o coeficiente de amortecimento não linear c ou c_2 , a massa média hidratada m , a carga q da partícula oscilante e a distância d entre os eletrodos da célula eletrolítica, foram mantidos constantes na rotina de ajuste para ambos os modelos de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância, ou seja, o modelo simples e o modelo completo.

Os parâmetros obtidos por cada modelo serão apresentados na subseção correspondente a cada modelo, acompanhados pelos gráficos que exibem os dados experimentais juntamente com o espectro de impedância teórico derivado do conjunto experimental. Além disso, será disponibilizado o espectro de impedância teórico exclusivo da célula

Tabela B.1: Parâmetros do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, modelo simples e completo, que não depende da concentração da solução de NaCl.

Variáveis do modelo	Valor Correspondente
c ou c_2 [$\times 10^{-12}$ kg s $^{-1}$]	2,85
m [$\times 10^{-25}$ kg]	2,39
q [$\times 10^{-19}$ C]	1,6
d [$\times 10^{-6}$ m]	650

eletrolítica.

Modelo Simples

O espectro de impedância gerado pelo modelo simples para as dezesseis concentrações da solução salina de NaCl é ilustrado na figura B.1. A parte real do espectro de impedância está representada à esquerda, conforme mostra a figura B.1a, enquanto a parte imaginária está apresentada à direita, conforme ilustra a figura B.1b.

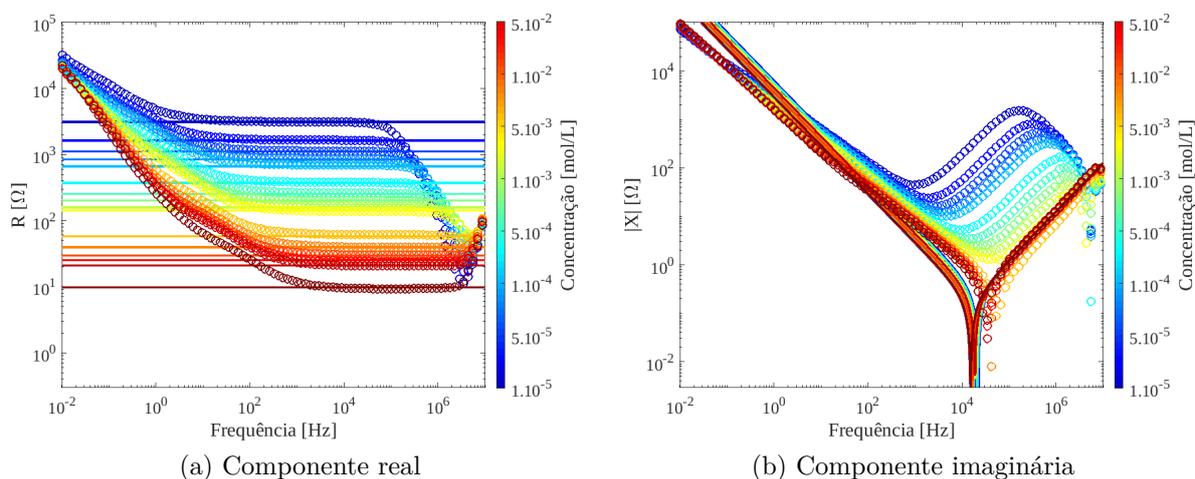


Figura B.1: Parte real (a) e imaginária (b) do ajuste teórico segundo o modelo simples para espectro de impedância da solução de NaCl.

Os parâmetros derivados da rotina de ajuste dos dados experimentais, conforme o modelo simples, são exibidos na tabela B.2. É relevante observar que os valores obtidos para o número de íons na solução são muito próximos aos encontrados para a solução de cloreto de potássio.

Tabela B.2: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de NaCl para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico simples.

<i>Solução de Cloreto de Sódio</i>		
Concentração Molar das Soluções [mol/L]	N [$\times 10^{16}$]	k [$\times 10^{-11}$ N/m]
$5,5 \times 10^{-5}$	1,5	3,3
$1,1 \times 10^{-4}$	2,9	6,92
$1,6 \times 10^{-4}$	4,22	7,64
$2,2 \times 10^{-4}$	5,56	5,93
$2,7 \times 10^{-4}$	7,1	8,24
$5,1 \times 10^{-4}$	12,6	16,39
$7,5 \times 10^{-4}$	18,6	41,1
$9,8 \times 10^{-4}$	23,5	34,4
$1,2 \times 10^{-3}$	29,8	50,82
$1,4 \times 10^{-3}$	33	61,2
$3,3 \times 10^{-3}$	83	111,6
$5,2 \times 10^{-3}$	119	157,5
$6,9 \times 10^{-3}$	159	223,6
$8,6 \times 10^{-3}$	188	203,4
$1,0 \times 10^{-2}$	226	384
$2,4 \times 10^{-2}$	482	535

A representação do espectro de impedância exclusivamente na célula eletrolítica, descrita pelo modelo simples, é mostrada na figura B.2.

A impedância atribuída à célula eletrolítica reflete apenas a impedância descrita pelo modelo, sendo a influência da montagem experimental desconsiderada e subtraída do espectro, conforme abordado no Capítulo 3.

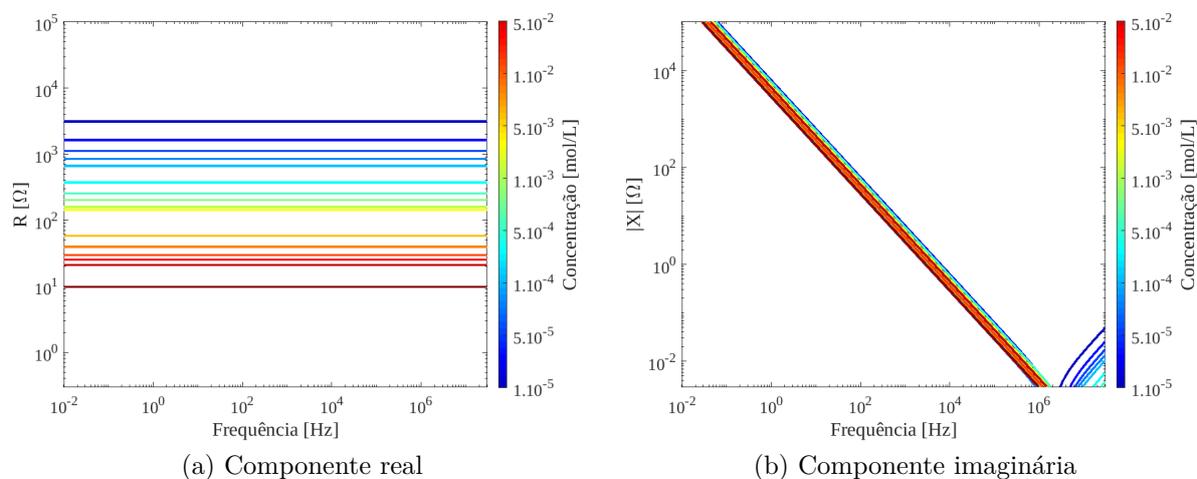


Figura B.2: Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica conforme o modelo simples para a solução de NaCl, a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

Modelo Completo

Para o modelo completo, o espectro de impedância das dezesseis concentrações da solução de NaCl é ilustrado na figura B.3. A parte real do espectro de impedância está representada à esquerda, conforme mostra a figura B.3a, enquanto a parte imaginária está apresentada à direita, conforme ilustra a figura B.3b.

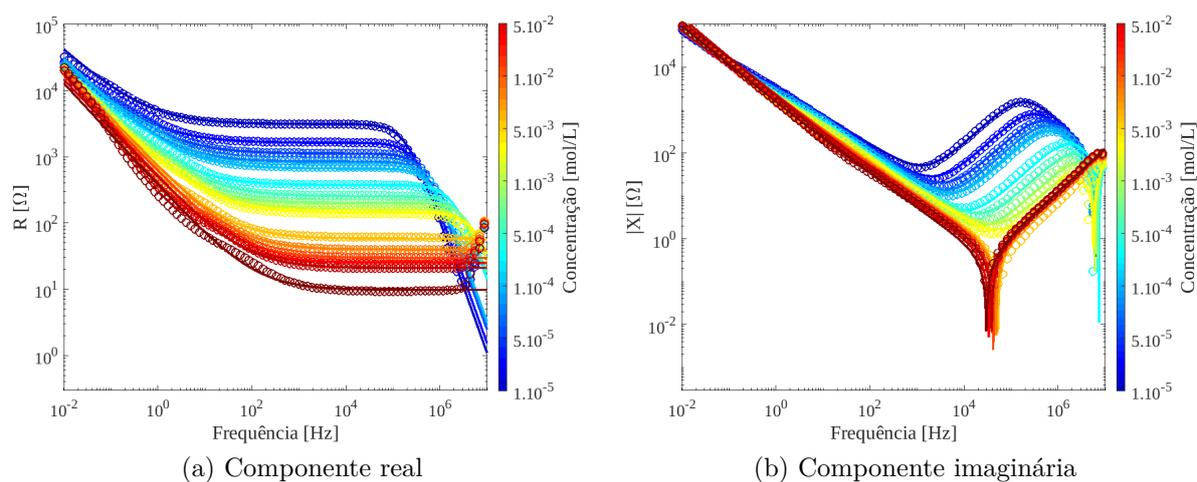


Figura B.3: Parte real (a) e imaginária (b) do ajuste teórico conforme o modelo completo para espectro de impedância da solução de NaCl.

Os parâmetros derivados da rotina de ajuste dos dados experimentais, conforme o modelo completo, são exibidos na tabela B.3.

Tabela B.3: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de NaCl para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico completo.

<i>Solução de Cloreto de Sódio</i>					
Concentração Molar das Soluções [mol/L]	N [$\times 10^{16}$]	k [$\times 10^{-12}$ N/m]	k_p [$\times 10^{-6}$ N/m]	c_1 [$\times 10^{-11}$ kg/s]	α
$5,5 \times 10^{-5}$	1,51	1,10	3,36	1,13	0,65
$1,1 \times 10^{-4}$	2,90	5,77	5,51	1,33	0,62
$1,6 \times 10^{-4}$	4,22	6,37	8,41	2,21	0,64
$2,2 \times 10^{-4}$	5,56	4,94	10,40	3,20	0,69
$2,7 \times 10^{-4}$	7,10	7,49	12,60	4,00	0,68
$5,1 \times 10^{-4}$	12,6	14,9	35,50	5,74	0,70
$7,5 \times 10^{-4}$	18,6	41,1	49,50	7,90	0,67
$9,8 \times 10^{-4}$	23,5	43,0	71,40	8,05	0,70
$1,2 \times 10^{-3}$	29,8	84,7	80,10	10,20	0,66
$1,4 \times 10^{-3}$	33,0	102,0	102,0	11,10	0,67
$3,3 \times 10^{-3}$	81,2	186,0	808,0	26,60	0,71
$5,2 \times 10^{-3}$	119,0	315,0	951,0	49,50	0,74
$6,9 \times 10^{-3}$	159,0	559,0	1850,0	58,80	0,75
$8,6 \times 10^{-3}$	188,0	339,0	3260,0	69,70	0,78
$1,0 \times 10^{-2}$	226,0	960,0	4550,0	65,20	0,74
$2,4 \times 10^{-2}$	482,0	1070,0	5650,0	127,0	0,77

A figura B.2 mostra exclusivamente o espectro de impedância dentro da célula eletrolítica, conforme descrito pelo modelo completo.

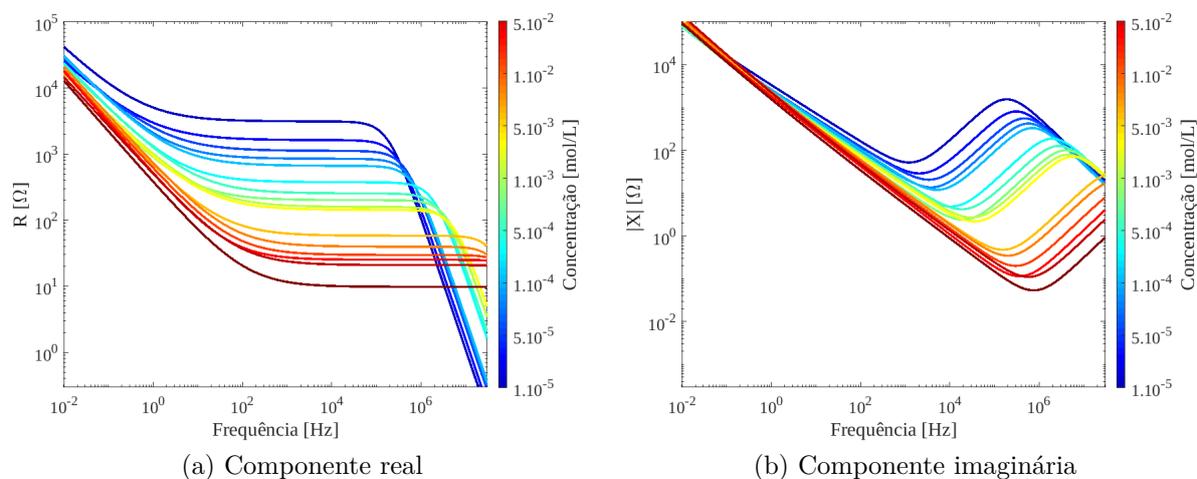


Figura B.4: Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica conforme o modelo completo para a solução de NaCl, a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

B.2 Solução de CaCl_2

Na análise da solução de cloreto de cálcio, foram empregados determinados parâmetros constantes em todas as concentrações durante a rotina de ajuste. Estes parâmetros, como o coeficiente de amortecimento não linear c ou c_2 , a massa média hidratada m e a carga q da partícula oscilante, juntamente com a distância d entre os eletrodos da célula eletrolítica, foram mantidos inalterados ao longo da rotina de ajuste para ambos os modelos de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância, ou seja, o modelo simples e o modelo completo, e seus valores estão apresentados na tabela B.4.

Tabela B.4: Parâmetros do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, modelo simples e completo, que não depende da concentração da solução de CaCl_2 .

Variáveis do modelo	Valor Correspondente
c ou c_2 [$\times 10^{-12} \text{ kg s}^{-1}$]	5,53
m [$\times 10^{-25} \text{ kg}$]	4,23
q [$\times 10^{-19} \text{ C}$]	3,2
d [$\times 10^{-6} \text{ m}$]	650

Os parâmetros encontrados e os gráficos que relacionam os dados experimentais com

o espectro de impedância teórico serão detalhados em suas respectivas subseções, proporcionando uma análise específica para cada modelo. Adicionalmente, o espectro de impedância teórico da célula eletrolítica será apresentado para uma compreensão abrangente do sistema.

Modelo Simples

A representação gráfica do espectro de impedância para as dezesseis concentrações da solução salina de CaCl_2 , conforme previsto pelo modelo simples, pode ser observada na figura B.5. A parte real do espectro de impedância é destacada à esquerda, na figura B.5a, enquanto a parte imaginária é mostrada à direita, na figura B.5b. Os resultados da

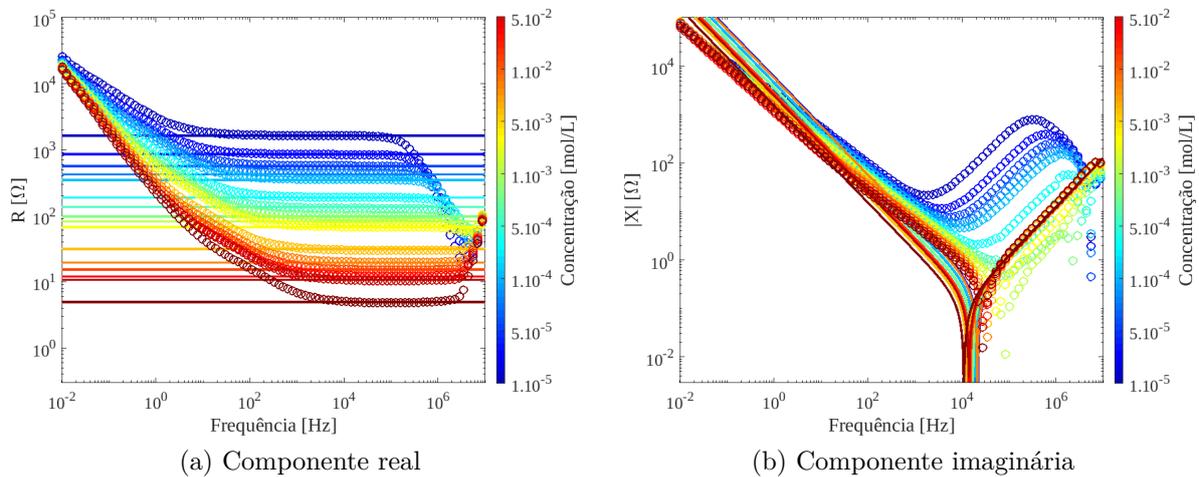


Figura B.5: Parte real (a) e imaginária (b) do ajuste teórico segundo o modelo simples para espectro de impedância da solução de CaCl_2 .

rotina de ajuste dos dados experimentais, utilizando o modelo simples, são expostos na tabela B.5. Importante ressaltar a proximidade dos valores encontrados para o número de íons na solução em comparação com a solução de cloreto de potássio.

O espectro de impedância, restrito à célula eletrolítica e conforme previsto pelo modelo simples, está representado na figura B.6.

A impedância associada à célula eletrolítica considera unicamente a impedância descrita pelo modelo, com a influência da montagem experimental sendo desconsiderada e subtraída do espectro, conforme detalhado no Capítulo 3.

Tabela B.5: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de CaCl_2 para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico simples.

<i>Solução de Cloreto de Cálcio</i>		
Concentração	N	k
Molar das Soluções		
[mol/L]	[$\times 10^{16}$]	[$\times 10^{-11}$ N/m]
$5,5 \times 10^{-5}$	1,40	9,75
$1,1 \times 10^{-4}$	2,69	24,84
$1,6 \times 10^{-4}$	4,06	35,14
$2,2 \times 10^{-4}$	5,40	37,2
$2,7 \times 10^{-4}$	6,61	46,64
$5,1 \times 10^{-4}$	12,1	64,79
$7,5 \times 10^{-4}$	16,8	71,6
$9,8 \times 10^{-4}$	23,5	131,2
$1,2 \times 10^{-3}$	27,9	99,7
$1,4 \times 10^{-3}$	33,9	145,8
$3,3 \times 10^{-3}$	72,9	228
$5,2 \times 10^{-3}$	117	1015
$6,9 \times 10^{-3}$	150	652
$8,6 \times 10^{-3}$	190	724
$1,0 \times 10^{-2}$	214	800
$2,4 \times 10^{-2}$	464	1076

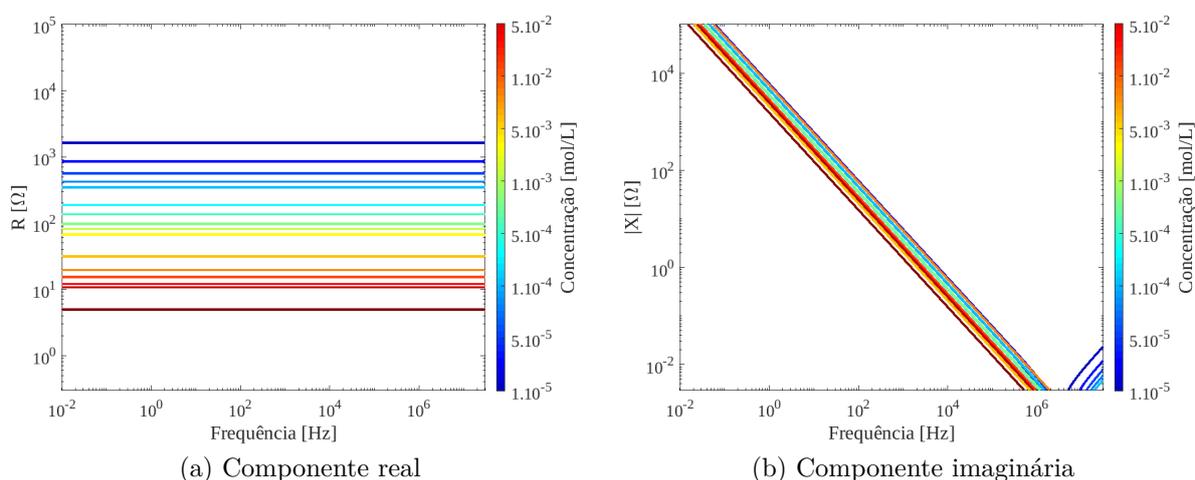


Figura B.6: Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica conforme o modelo simples para a solução de CaCl_2 , a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

Modelo Completo

Na figura B.7, é apresentado o espectro de impedância para as dezesseis concentrações da solução de NaCl , conforme modelado pelo modelo completo. A parte real do espectro de

impedância está à esquerda, como evidenciado na figura B.7a, enquanto a parte imaginária é destacada à direita, conforme ilustrado na figura B.7b.

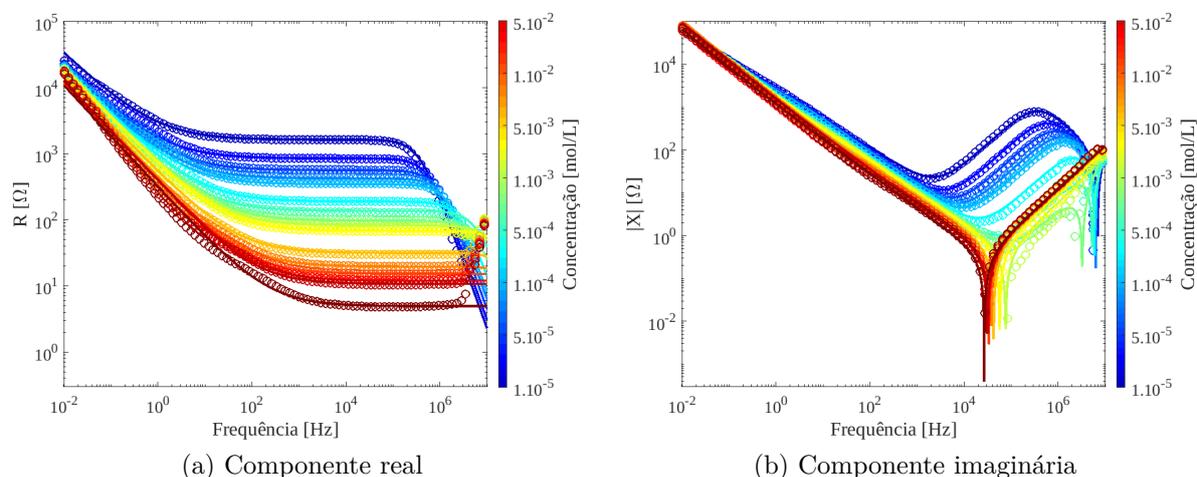


Figura B.7: Parte real (a) e imaginária (b) do ajuste teórico conforme o modelo completo para espectro de impedância da solução de CaCl_2 .

Os parâmetros resultantes da rotina de ajuste dos dados experimentais, de acordo com o modelo completo, estão detalhados na tabela B.6.

Na figura B.6, é exibido o espectro de impedância apenas na célula eletrolítica, de acordo com a descrição do modelo completo.

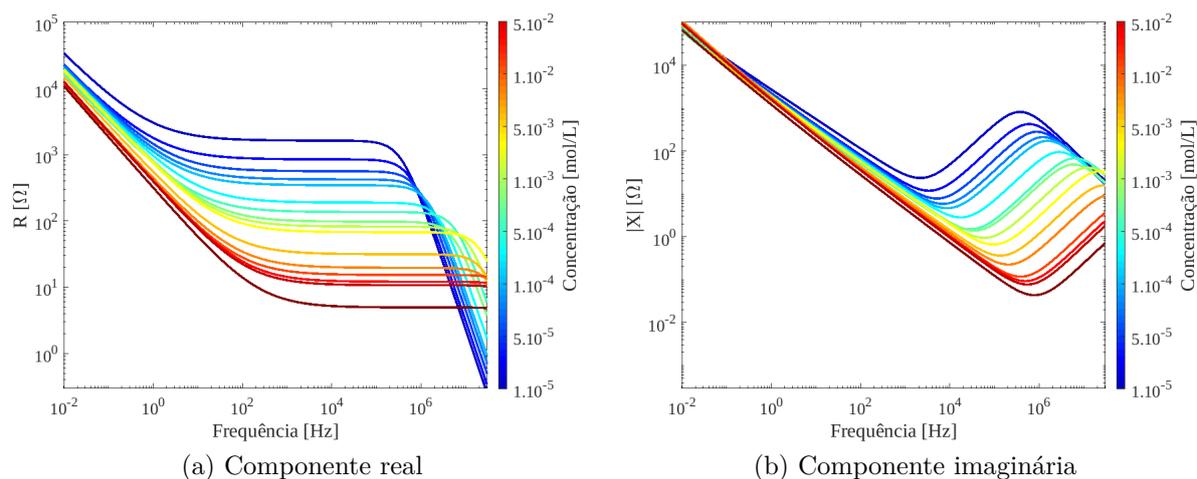


Figura B.8: Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica conforme o modelo completo para a solução de CaCl_2 , a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

Tabela B.6: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de CaCl_2 para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico completo.

<i>Solução de Cloreto de Cálcio</i>					
Concentração Molar das Soluções [mol/L]	N [$\times 10^{16}$]	k [$\times 10^{-12}$ N/m]	k_p [$\times 10^{-5}$ N/m]	c_1 [$\times 10^{-11}$ kg/s]	α
$5,5 \times 10^{-5}$	1,51	3,25	1,3	3,49	0,68
$1,1 \times 10^{-4}$	2,90	20,7	2,09	4,5	0,68
$1,6 \times 10^{-4}$	4,22	25,1	3,1	7,07	0,70
$2,2 \times 10^{-4}$	5,56	31	4,26	8,8	0,70
$2,7 \times 10^{-4}$	7,10	42,4	5,44	9,91	0,70
$5,1 \times 10^{-4}$	12,6	58,9	9,84	18,3	0,70
$7,5 \times 10^{-4}$	18,6	71,6	22,1	21,4	0,71
$9,8 \times 10^{-4}$	23,5	87,5	20,6	35,8	0,72
$1,2 \times 10^{-3}$	29,8	99,7	42,6	41,5	0,72
$1,4 \times 10^{-3}$	33,0	243	79,6	49,1	0,72
$3,3 \times 10^{-3}$	81,2	380	96,4	85,9	0,73
$5,2 \times 10^{-3}$	119,0	1450	146	113	0,73
$6,9 \times 10^{-3}$	159,0	1630	408	138	0,74
$8,6 \times 10^{-3}$	188,0	1810	515	189	0,75
$1,0 \times 10^{-2}$	226,0	2000	603	220	0,76
$2,4 \times 10^{-2}$	482,0	2690	707	412	0,77

B.3 Solução de MgCl_2

No contexto da solução de cloreto de magnésio, certos parâmetros também foram fixados para todas as concentrações durante a rotina de ajuste. Esses parâmetros, incluindo o coeficiente de amortecimento não linear c ou c_2 , a massa média hidratada m e a carga q da partícula oscilante, bem como a distância d entre os eletrodos da célula eletrolítica, foram mantidos constantes na rotina de ajuste para os dois modelos de interpretação dos dados de espectroscopia de impedância, a saber, o modelo simples e o modelo completo. A tabela B.7 apresenta os valores destes parâmetros.

Os resultados das análises, incluindo os parâmetros específicos para cada modelo, serão claramente apresentados. Os gráficos permitirão uma compreensão visual da relação entre os dados experimentais e o espectro de impedância teórico. Adicionalmente, o espectro de impedância teórico da célula eletrolítica será discutido para enriquecer a compreensão do sistema como um todo.

Tabela B.7: Parâmetros do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, modelo simples e completo, que não depende da concentração da solução de MgCl_2 .

Variáveis do modelo	Valor Correspondente
c ou c_2 [$\times 10^{-12}$ kg s $^{-1}$]	5,71
m [$\times 10^{-25}$ kg]	3,86
q [$\times 10^{-19}$ C]	3,2
d [$\times 10^{-6}$ m]	650

Modelo Simples

A figura B.9 destaca o espectro de impedância derivado do modelo simples para as dezesseis concentrações da solução salina de MgCl_2 . A parte real é visível à esquerda, conforme mostrado na figura B.9a, enquanto a parte imaginária está representada à direita, na figura B.9b.

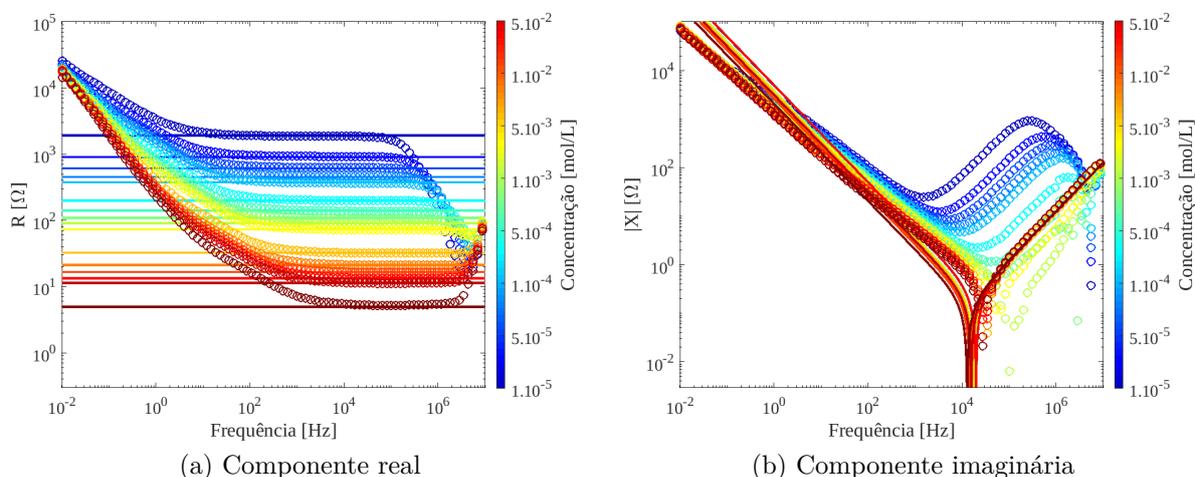


Figura B.9: Parte real (a) e imaginária (b) do ajuste teórico segundo o modelo simples para espectro de impedância da solução de MgCl_2 .

Na tabela B.8, são detalhados os parâmetros provenientes da rotina de ajuste dos dados experimentais sob o modelo simples. É relevante destacar a proximidade dos valores encontrados para o número de íons na solução em relação à solução de cloreto de potássio.

Na figura B.10, é apresentado o espectro de impedância unicamente na célula eletro-

Tabela B.8: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de MgCl_2 para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico simples.

<i>Solução de Cloreto de Magnésio</i>		
Concentração	N	k
Molar das Soluções		
[mol/L]	[$\times 10^{16}$]	[$\times 10^{-11}$ N/m]
$5,5 \times 10^{-5}$	1,23	9,24
$1,1 \times 10^{-4}$	2,6	11,784
$1,6 \times 10^{-4}$	3,86	20,16
$2,2 \times 10^{-4}$	5,22	23,53
$2,7 \times 10^{-4}$	6,29	36,08
$5,1 \times 10^{-4}$	11,8	90,2
$7,5 \times 10^{-4}$	16,7	98,8
$9,8 \times 10^{-4}$	21,6	124
$1,2 \times 10^{-3}$	26,1	108
$1,4 \times 10^{-3}$	32,5	185,4
$3,3 \times 10^{-3}$	72,6	388,8
$5,2 \times 10^{-3}$	111	456
$6,9 \times 10^{-3}$	142	568
$8,6 \times 10^{-3}$	178	1350
$1,0 \times 10^{-2}$	208	992
$2,4 \times 10^{-2}$	479	1505

lítica, conforme descrito pelo modelo simples.

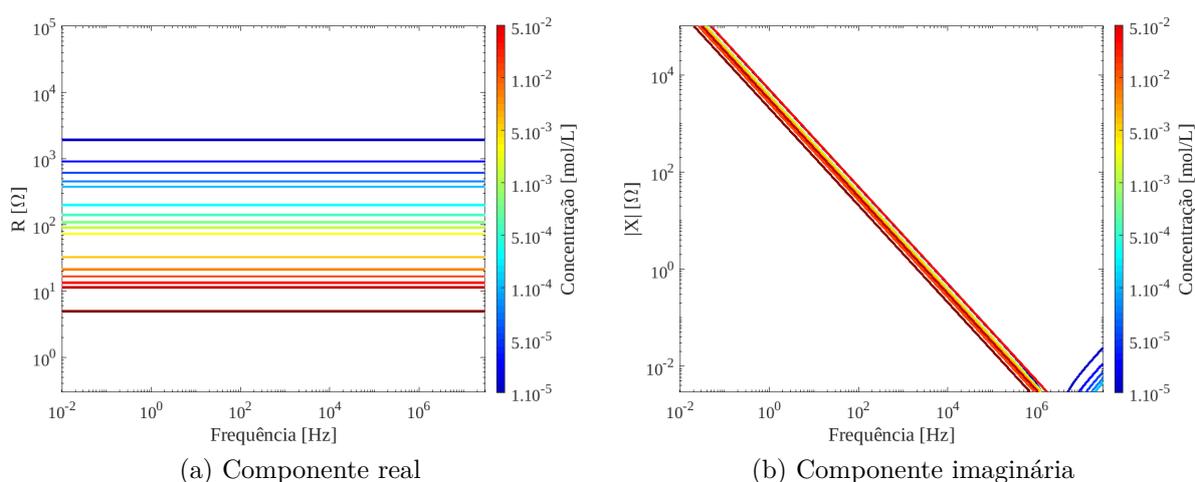


Figura B.10: Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica conforme o modelo simples para a solução de MgCl_2 , a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

A impedância gerada pela célula eletrolítica leva em conta somente a impedância descrita pelo modelo, enquanto a contribuição da montagem experimental é desconsiderada e subtraída do espectro, como discutido no Capítulo 3.

Modelo Completo

O espectro de impedância para as dezesseis concentrações da solução de NaCl, conforme previsto pelo modelo completo, está representado na figura B.11. A parte real do espectro de impedância é destacada à esquerda, como apresentado na figura B.11a, e a parte imaginária é exposta à direita, conforme ilustra a figura B.11b.

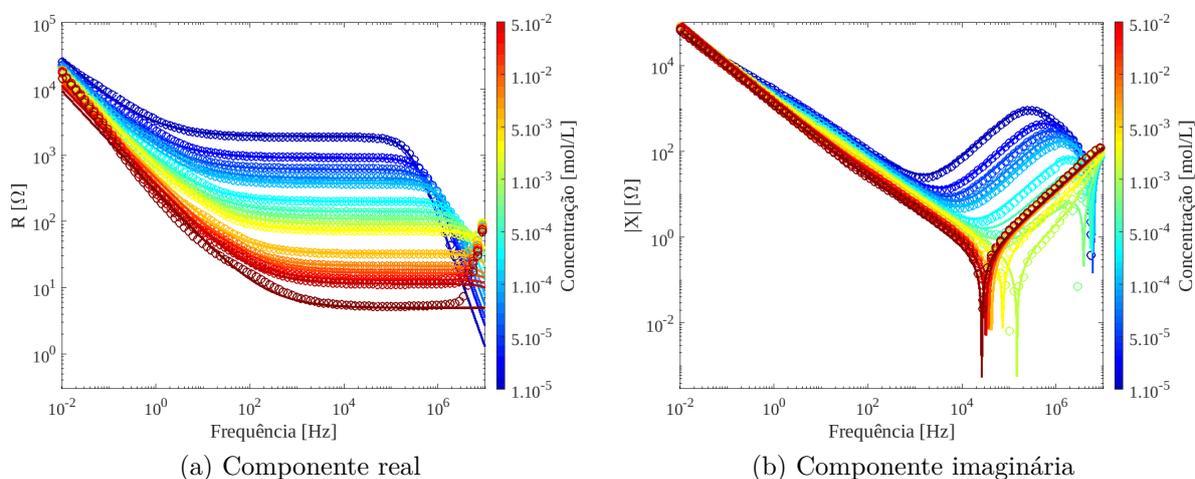


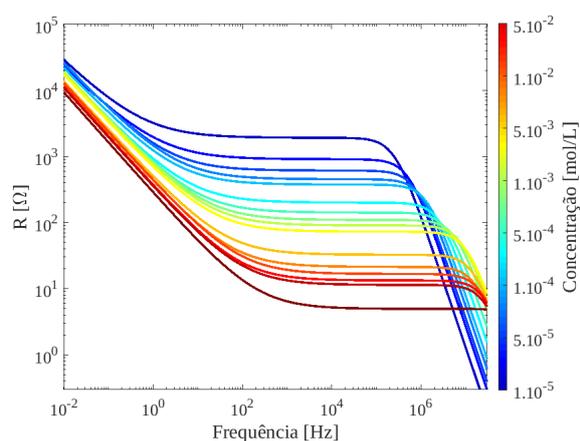
Figura B.11: Parte real (a) e imaginária (b) do ajuste teórico conforme o modelo completo para espectro de impedância da solução de MgCl_2 .

Os parâmetros obtidos a partir da rotina de ajuste dos dados experimentais, segundo o modelo completo, estão apresentados na tabela B.9.

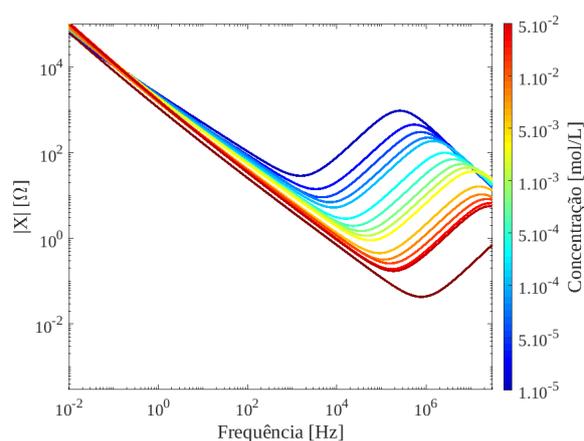
O espectro de impedância dentro da célula eletrolítica, tal como descrito pelo modelo completo, é representado na figura B.10.

Tabela B.9: Valores encontrados para os parâmetros teóricos através do ajuste do espectro de impedância experimental da solução de MgCl_2 para as concentrações analisadas segundo o modelo do oscilador harmônico completo.

<i>Solução de Cloreto de Magnésio</i>					
Concentração Molar das Soluções [mol/L]	N [$\times 10^{16}$]	k [$\times 10^{-12}$ N/m]	k_p [$\times 10^{-5}$ N/m]	c_1 [$\times 10^{-11}$ kg/s]	α
$5,5 \times 10^{-5}$	1,23	3,08	0,93	2,56	0,66
$1,1 \times 10^{-4}$	2,6	9,82	1,95	4,41	0,66
$1,6 \times 10^{-4}$	3,86	16,8	2,73	7,42	0,70
$2,2 \times 10^{-4}$	5,22	18,1	3,96	10,3	0,70
$2,7 \times 10^{-4}$	6,29	32,8	5,21	10,5	0,70
$5,1 \times 10^{-4}$	11,8	82	9,45	16,7	0,70
$7,5 \times 10^{-4}$	16,7	98,8	14,7	23,8	0,71
$9,8 \times 10^{-4}$	21,6	155	22,7	31,1	0,71
$1,2 \times 10^{-3}$	26,1	180	30,5	38,9	0,72
$1,4 \times 10^{-3}$	32,5	309	38,9	43,8	0,72
$3,3 \times 10^{-3}$	72,6	648	55	77,5	0,73
$5,2 \times 10^{-3}$	111	912	62,9	110	0,74
$6,9 \times 10^{-3}$	142	1420	82,6	145	0,74
$8,6 \times 10^{-3}$	178	2250	98,5	161	0,75
$1,0 \times 10^{-2}$	208	2480	101	182	0,75
$2,4 \times 10^{-2}$	479	3010	746	362	0,76



(a) Componente real



(b) Componente imaginária

Figura B.12: Espectro de impedância teórico da célula eletrolítica conforme o modelo completo para a solução de MgCl_2 , a parte real está representado na figura (a) e a parte imaginária na figura (b).

Apêndice C

Deslocamento, Velocidade, Mobilidade e Difusão Segundo o Modelo Eletromecânico para as Soluções de NaCl, CaCl₂ e MgCl₂

Neste apêndice, são fornecidos gráficos ilustrando o comportamento das propriedades discutidas no Capítulo 5 para as soluções de cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. As propriedades em questão incluem a amplitude de deslocamento, a amplitude da velocidade, a mobilidade e a difusão, conforme descritas pelos modelos simples e completo de interpretação da espectroscopia de impedância, fundamentados no oscilador harmônico amortecido e forçado.

C.1 Amplitude do Deslocamento

A amplitude de deslocamento da partícula oscilante é apresentada para cada uma das soluções salinas em três concentrações distintas: 5.5×10^{-5} M (cor vermelha), 2.2×10^{-4} M (cor verde) e 5.1×10^{-4} M (cor azul). As figuras à direita representam o módulo da amplitude da velocidade obtido segundo o modelo simples, enquanto as figuras à esquerda ilustram o comportamento do módulo da amplitude de deslocamento do íon obtido através do modelo completo.

NaCl

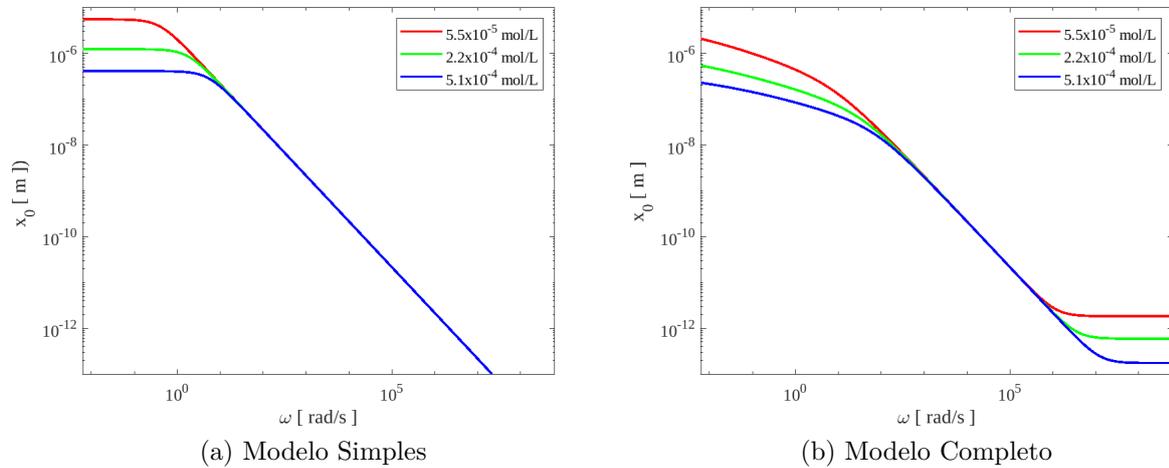


Figura C.1: Módulo da amplitude de deslocamento do íon no interior da célula eletrolítica é descrito pelos modelos simples e completo, representados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações distintas da solução de NaCl. A parte real é retratada na figura (a), enquanto a parte imaginária é destacada na figura (b).

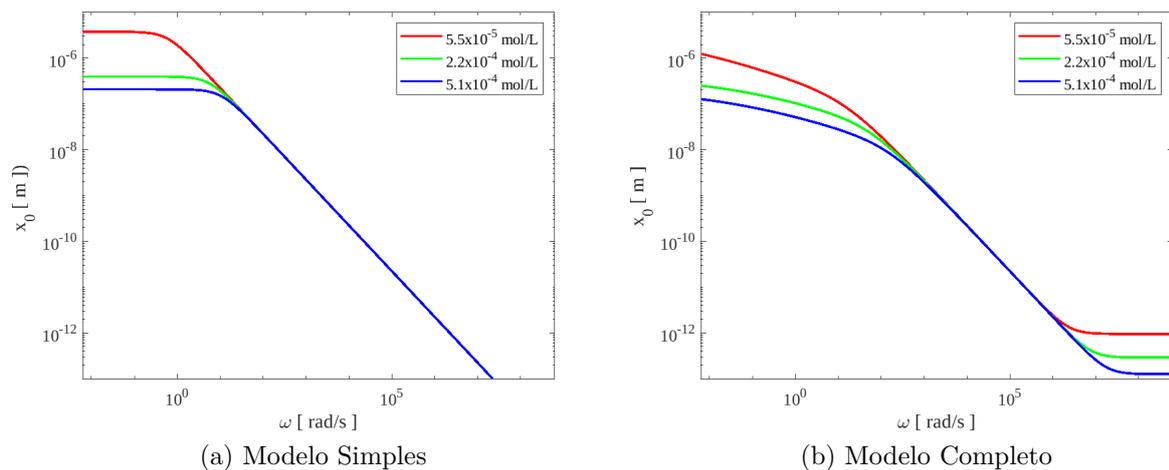
CaCl₂

Figura C.2: Módulo da amplitude de deslocamento do íon no interior da célula eletrolítica é descrito pelos modelos simples e completo, exibidos nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações diversas da solução de CaCl₂.

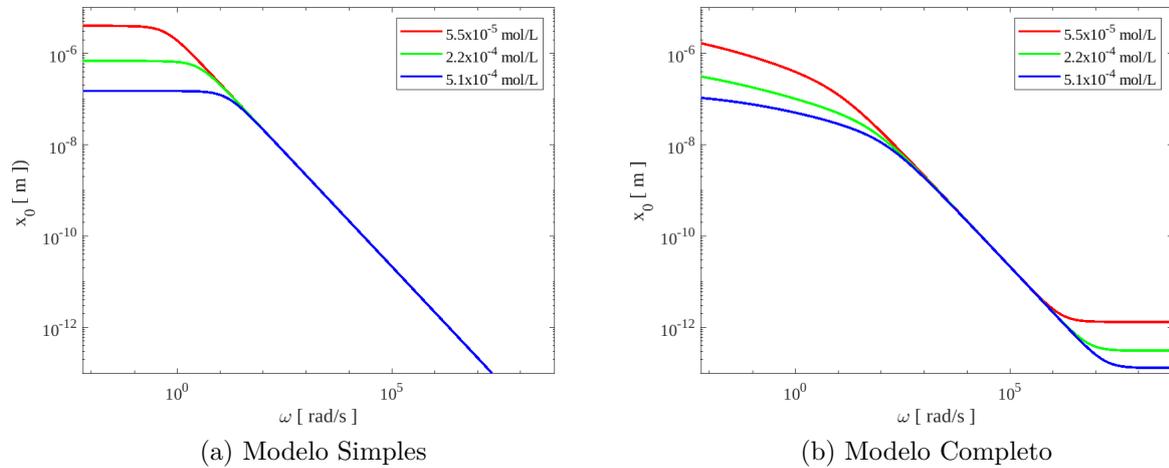
MgCl_2 

Figura C.3: O módulo da amplitude de deslocamento do íon dentro da célula eletrolítica é representado pelos modelos simples e completo, mostrados nas figuras (a) e (b), respectivamente, em relação a três concentrações distintas da solução de MgCl_2 .

C.2 Amplitude da Velocidade

A amplitude da velocidade obtida pela partícula oscilante é apresentada para cada uma das soluções salinas em três concentrações distintas: 5.5×10^{-5} M (cor vermelha), 2.2×10^{-4} M (cor verde) e 5.1×10^{-4} M (cor azul). As figuras à direita representam o módulo da amplitude da velocidade obtido segundo o modelo simples, enquanto as figuras à esquerda ilustram o comportamento do módulo da amplitude de deslocamento do íon obtido através do modelo completo.

NaCl

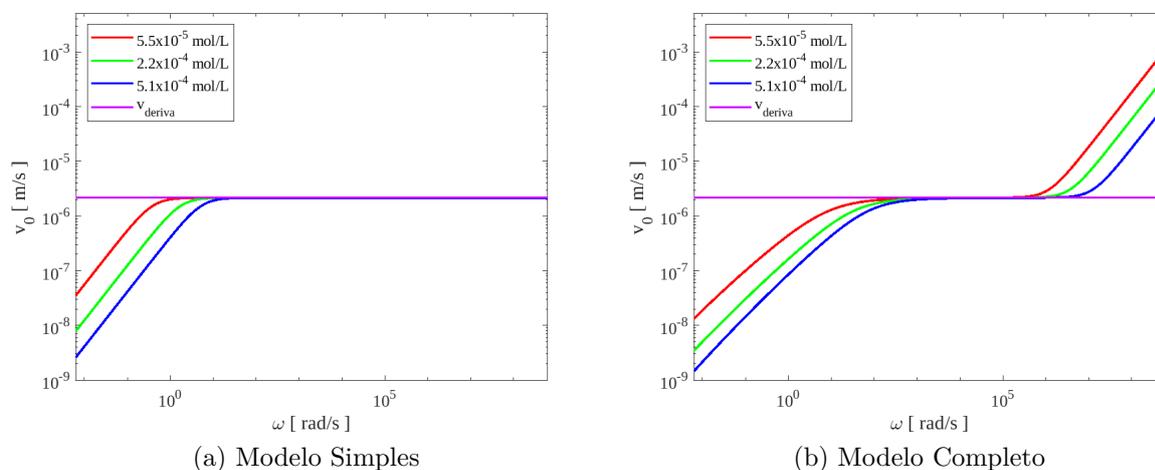


Figura C.4: A representação do módulo da amplitude da velocidade do íon no interior da célula eletrolítica é realizada pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações distintas da solução de NaCl. A velocidade de deriva calculada para a solução é representada por uma linha horizontal rosa, com o valor de $v_d = 2.16 \times 10^{-6}$ m/s.

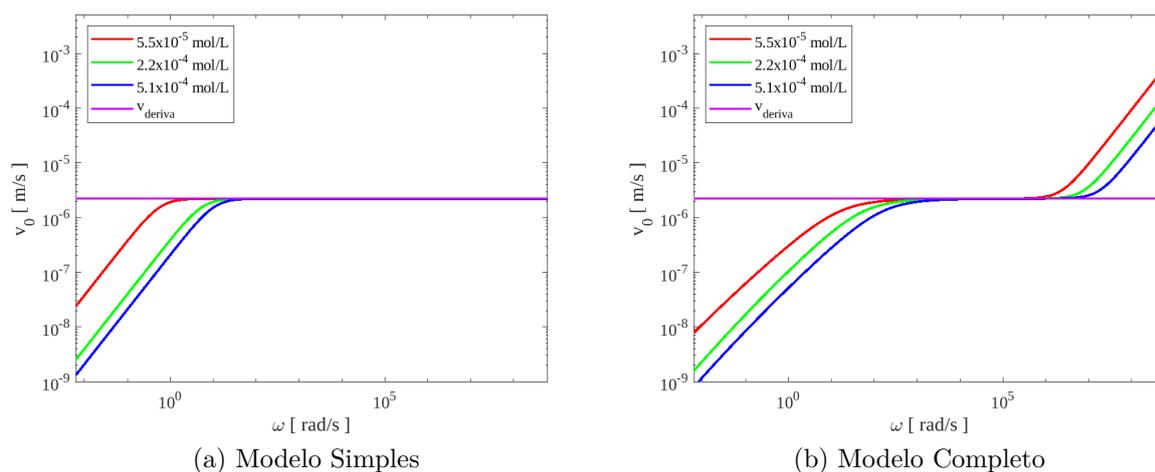
CaCl₂

Figura C.5: O módulo da amplitude da velocidade do íon dentro da célula eletrolítica é descrito pelos modelos simples e completo, exibidos nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações variadas da solução de CaCl₂. A linha horizontal rosa apresenta a velocidade de deriva calculada para a solução, a qual possui o valor de $v_d = 2,22 \times 10^{-6}$ m/s.

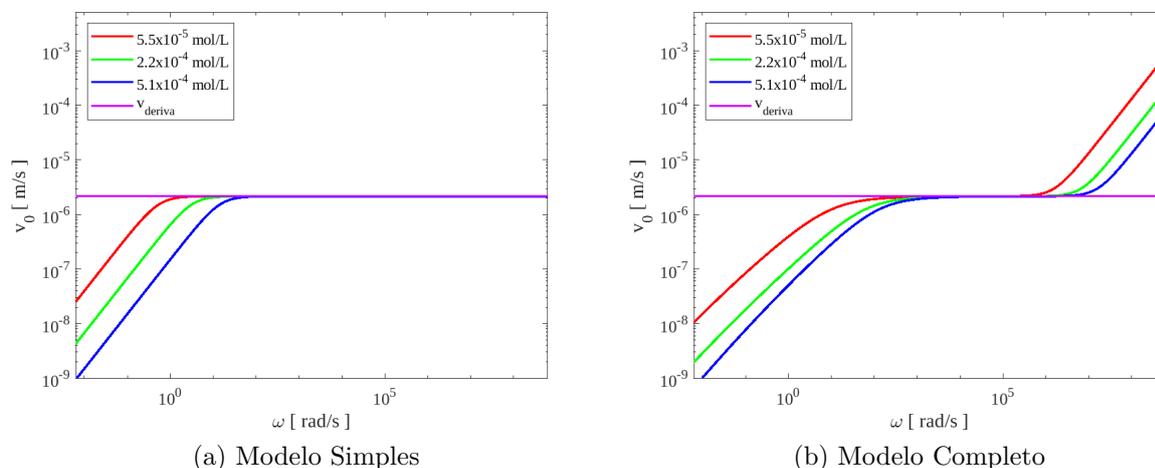
MgCl₂

Figura C.6: A representação da amplitude da velocidade do íon no interior da célula eletrolítica é realizada pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações diversas da solução de MgCl₂. Representada pela linha horizontal rosa, a velocidade de deriva calculada para a solução é $v_d = 2,15 \times 10^{-6}$ m/s.

C.3 Mobilidade

A mobilidade da partícula oscilante é apresentada para cada uma das soluções salinas em três concentrações distintas: 5.5×10^{-5} M (representada pela cor vermelha), 2.2×10^{-4} M (cor verde) e 5.1×10^{-4} M (cor azul). As figuras à direita representam o módulo da mobilidade obtido segundo o modelo simples, enquanto as figuras à esquerda ilustram o comportamento do módulo da amplitude de deslocamento do íon obtido através do modelo completo.

NaCl

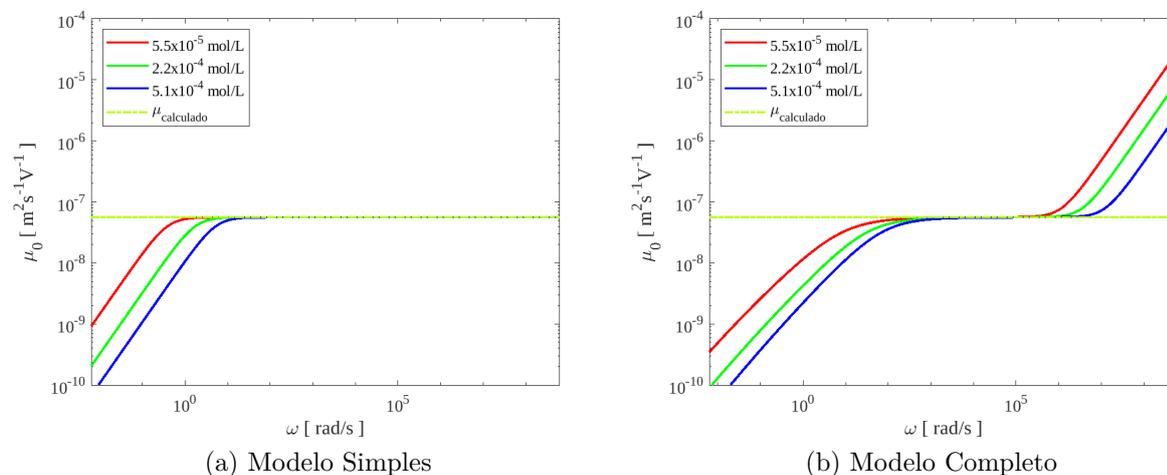


Figura C.7: A variação da mobilidade do íon no interior da célula eletrolítica é descrita pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações distintas da solução de NaCl. A mobilidade calculada para a solução, indicada pela linha horizontal tracejada verde, é $\mu = 5,61 \times 10^{-08} \text{ m}^2/(\text{sV})$.

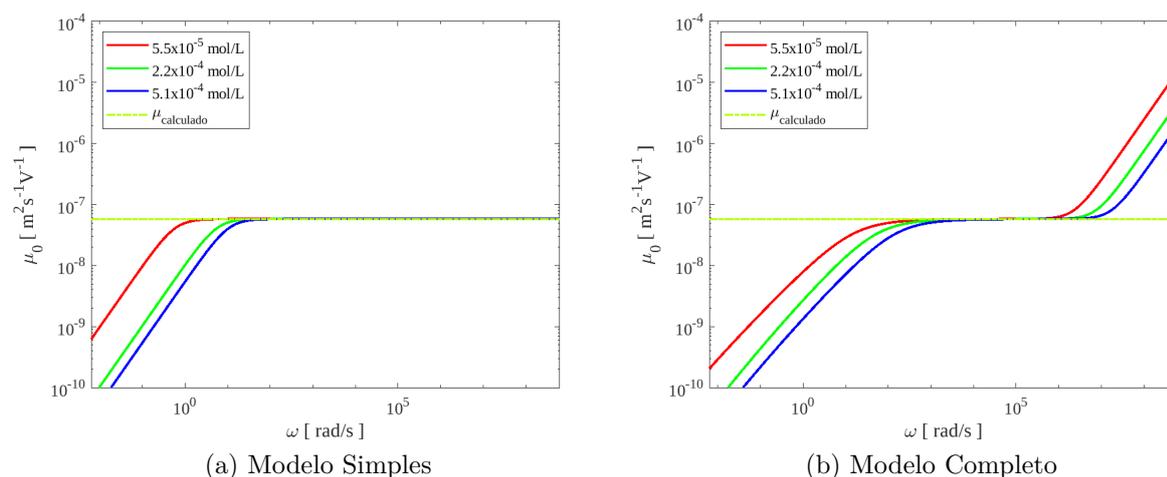
CaCl₂

Figura C.8: A mobilidade do íon no interior da célula eletrolítica é representada pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações diversas da solução de CaCl₂. A mobilidade calculada para a solução, exibida pela linha horizontal tracejada verde, é $\mu = 5,79 \times 10^{-08} \text{ m}^2/(\text{sV})$.

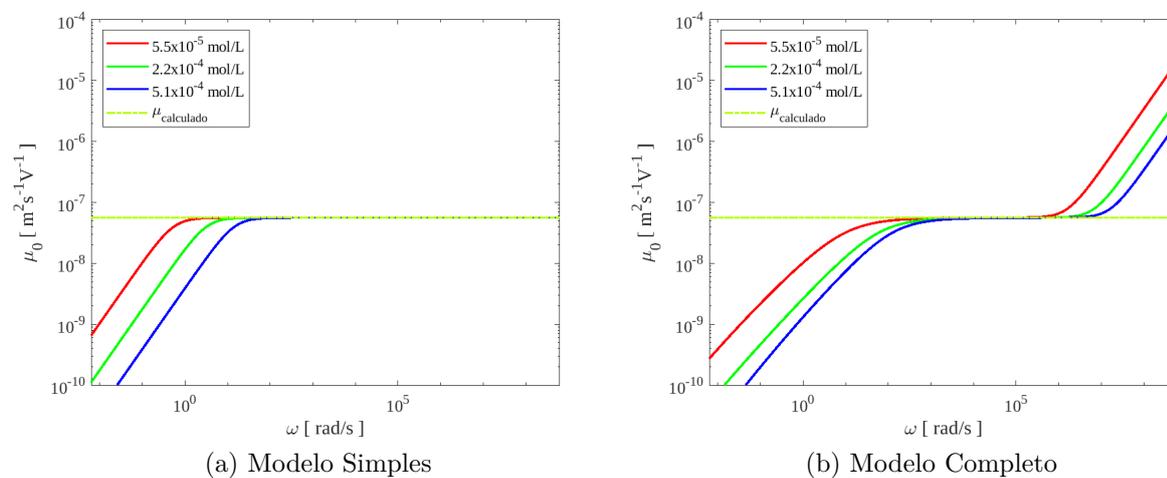
MgCl₂

Figura C.9: A representação da mobilidade do íon no interior da célula eletrolítica é realizada pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações diversas da solução de MgCl₂. A mobilidade calculada para a solução, representada pela linha horizontal tracejada verde, é $\mu = 5,60 \times 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{sV})$.

C.4 Módulo do Coeficiente de Difusão

A difusão da partícula oscilante é apresentada para cada uma das soluções salinas em três concentrações distintas: $5.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (representada pela cor vermelha), $2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ (cor verde) e $5.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (cor azul). As figuras à direita representam o módulo do coeficiente de difusão obtida segundo o modelo simples, enquanto as figuras à esquerda ilustram o comportamento do módulo da amplitude de deslocamento do íon obtido através do modelo completo.

NaCl

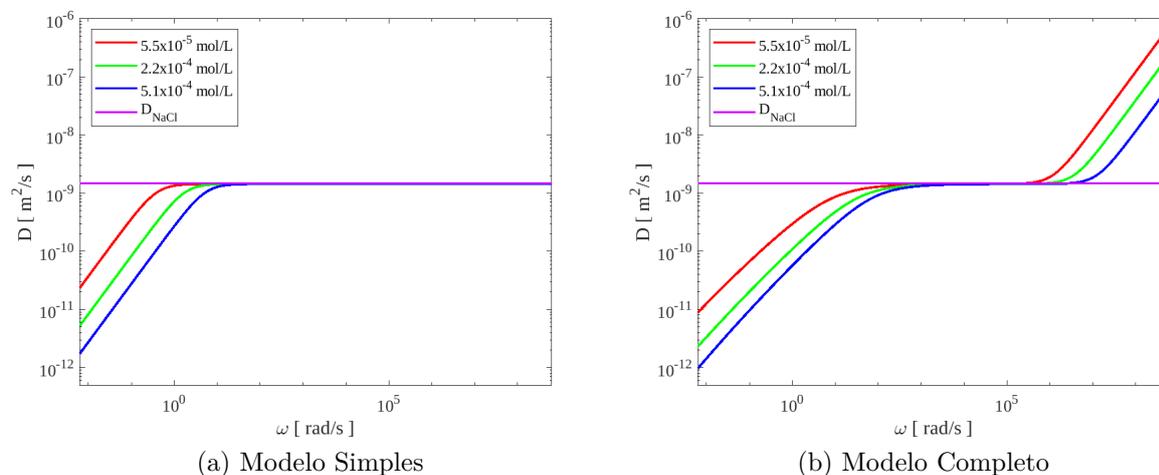


Figura C.10: A representação do coeficiente de difusão no interior da célula eletrolítica é realizada pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações distintas da solução de NaCl. O coeficiente de difusão calculado para a solução, indicado pela linha horizontal lilás, é $D = 1,46 \times 10^{-08}$ m²/(s).

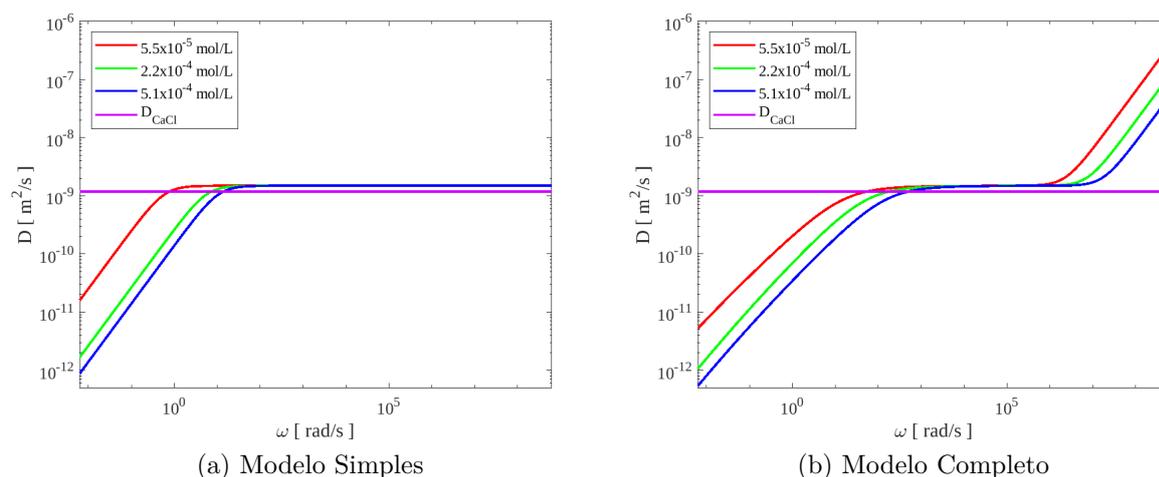
CaCl₂

Figura C.11: A representação do coeficiente de difusão no interior da célula eletrolítica é realizada pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações distintas da solução de CaCl₂. O coeficiente de difusão calculado para a solução, destacado pela linha horizontal lilás, é $D = 1,18 \times 10^{-08}$ m²/(s).

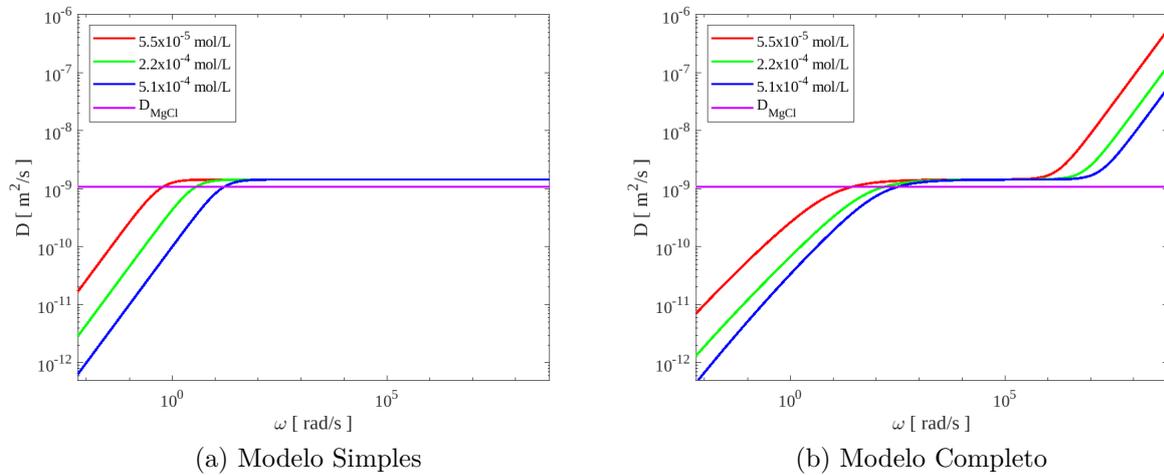
MgCl_2 

Figura C.12: A representação do coeficiente de difusão no interior da célula eletrolítica é realizada pelos modelos simples e completo, apresentados nas figuras (a) e (b), respectivamente, para três concentrações distintas da solução de MgCl_2 . O coeficiente de difusão calculado para a solução, destacado pela linha horizontal lilás, é $D = 1,07 \times 10^{-08} \text{ m}^2/(\text{s})$.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. Alfaro, and R. Hessel, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, pp. 4504–1, 2008.
- [2] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience, 03 2005.
- [3] G. Barbero, N. Fytas, I. Lelidis, J. da Silva Andrade, F. C. M. Freire, and A. Santana, “Determination of the recombination coefficient in electrolytic solutions from impedance spectroscopy measurements,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 907, p. 116070, 2022.
- [4] J. da Silva Andrade, A. Santana, F. Freire, G. Barbero, and I. Lelidis, “Concentration dependence of the capacitive to inductive transition observed in electrolytic solutions,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 334, p. 116193, 2021.
- [5] F. C. M. Freire, G. Barbero, and M. Scalerandi, “Electrical impedance for an electrolytic cell,” *Physical Review E*, vol. 73, 05 2006.
- [6] H. Sanabria and J. H. Miller, “Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions,” *Physical Review E*, vol. 74, 11 2006.
- [7] A. E. T. Silva, T. M. Andrade, and F. C. M. Freire, “Overdamped oscillator model with a complex viscosity to interpret impedance spectroscopy data,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, p. 24557 to 24561, 10 2017.
- [8] F. Freire and T. Andrade, “Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 778, 10 2016.
- [9] M. Ates, “Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 71, no. 1, pp. 1–10, 2011.

- [10] G. Song, “Equivalent circuit model for ac electrochemical impedance spectroscopy of concrete,” *Cement and concrete research*, vol. 30, no. 11, pp. 1723–1730, 2000.
- [11] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, p. 341 to 351, 04 1941.
- [12] D. W. Davidson and R. H. Cole, “Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, p. 1484 to 1490, 12 1951.
- [13] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers,” *Polymer*, vol. 8, 01 1967.
- [14] J. C. Dyre, “The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 64, p. 2456 to 2468, 09 1988.
- [15] R. F. Bianchi, G. F. L. Ferreira, C. M. Lepienski, and R. M. Faria, “Alternating electrical conductivity of polyaniline,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, p. 4602 to 4607, 03 1999.
- [16] G. Gozzi, D. L. Chinaglia, T. F. Schmidt, L. Walmsley, C. J. L. Constantino, A. E. Job, L. F. Santos, and O. N. Oliveira, “Electric characterization of a hybrid composite based on poma/p(vdf-trfe)/zn2sio4:mn using impedance spectroscopy,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 3888 to 3894, 08 2006.
- [17] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. 07 2005.
- [18] J. R. Macdonald, “Utility and importance of poisson–nernst–planck immittance-spectroscopy fitting models,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 45, pp. 23433–23450, 2013.
- [19] J. R. Macdonald, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and G. Barbero, “Comparison of impedance spectroscopy expressions and responses of alternate anomalous poisson–nernst–planck diffusion equations for finite-length situations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 15, pp. 7648–7655, 2011.
- [20] E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, L. Taghizadeh, D. Pasterk, R. S. Zola, T. Sandev, C. Heitzinger, and I. Petreska, “Reliability of poisson–nernst–planck anomalous models for impedance spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 123, no. 37, pp. 7885–7892, 2019.

- [21] J. R. Macdonald, "Utility of continuum diffusion models for analyzing mobile-ion impedance data: electrode polarization, bulk, and generation–recombination effects," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 49, p. 495101, 2010.
- [22] A. J. de Santana, *Construção, análise e aplicação de um modelo eletromecânico na interpretação da espectroscopia de impedância*. PhD thesis, Master's thesis, UEM, 2019.
- [23] A. Santana, A. Silva, A. Duarte, T. Andrade, and F. Freire, "Thermodynamic analysis of the aqueous solution of kcl by electric characterization," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 296, p. 111828, 2019.
- [24] A. E. T. d. Silva, *Aspectos cinemáticos do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado na interpretação de espectroscopia de impedância em eletrólitos*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2023. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física.
- [25] O. M. M. de Faria Oliveira, K. S. Junior, and E. T. M. Schlünzen, *QUÍMICA COLEÇÃO TEMAS DE FORMAÇÃO VOLUME 3*. 2014.
- [26] S. d. F. B. T. Ione Maria F de Oliveira, Maria José de S F da Silva, "Fundamentos de química analítica," 2009.
- [27] J. E. Brady and G. E. Humiston, *Química Geral. vol. 1*. 1986.
- [28] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, and K. A. Dill, "How ions affect the structure of water," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, p. 12302 to 12311, 10 2002.
- [29] A. Geiger and D. Paschek, "Water, properties of," 05 2008.
- [30] E. Brini, C. J. Fennell, M. Fernandez-Serra, B. Hribar-Lee, M. Lukšič, and K. A. Dill, "How water's properties are encoded in its molecular structure and energies," *Chemical Reviews*, vol. 117, p. 12385 to 12414, 09 2017.
- [31] Y. Marcus, "Thermodynamics of solvation of ions. part 5.—gibbs free energy of hydration at 298.15 k," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 87, p. 2995 to 2999, 1991.
- [32] O. Y. Samoilov, "A new approach to the study of hydration of ions in aqueous solutions," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 24, pp. 141–146, 1957.

- [33] K. A. Dill, T. M. Truskett, V. Vlachy, and B. Hribar-Lee, “Modeling water, the hydrophobic effect, and ion solvation,” *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, vol. 34, pp. 173–199, 2005.
- [34] G. Hummer, L. R. Pratt, and A. E. Garcia, “Free energy of ionic hydration,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 4, pp. 1206–1215, 1996.
- [35] L. Yang, Y. Fan, and Y. Q. Gao, “Differences of cations and anions: Their hydration, surface adsorption, and impact on water dynamics,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 43, pp. 12456–12465, 2011.
- [36] K. D. Collins, “Charge density-dependent strength of hydration and biological structure,” *Biophysical journal*, vol. 72, no. 1, pp. 65–76, 1997.
- [37] Y. Marcus, “Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking,” *Chemical Reviews*, vol. 109, p. 1346 to 1370, 03 2009.
- [38] E. Vinogradov, P. Smirnov, and V. Trostin, “Structure of hydrated complexes formed by metal ions of groups i—iii of the periodic table in aqueous electrolyte solutions under ambient conditions,” *Russian chemical bulletin*, vol. 52, no. 6, pp. 1253–1271, 2003.
- [39] A. Novikov, M. Rodnikova, V. Savostin, and O. Sobolev, “The study of hydration effects in aqueous solutions of LiCl and CsCl by inelastic neutron scattering,” *Journal of molecular liquids*, vol. 82, no. 1-2, pp. 83–104, 1999.
- [40] A. Tongraar, K. R. Liedl, and B. M. Rode, “Born- oppenheimer ab initio qm/mm dynamics simulations of Na^+ and K^+ in water: From structure making to structure breaking effects,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 50, pp. 10340–10347, 1998.
- [41] H. H. Loeffler and B. M. Rode, “The hydration structure of the lithium ion,” *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 1, pp. 110–117, 2002.
- [42] H. Du, J. C. Rasaiah, and J. D. Miller, “Structural and dynamic properties of concentrated alkali halide solutions: a molecular dynamics simulation study,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 1, pp. 209–217, 2007.
- [43] W. Rudolph, M. H. Brooker, and C. C. Pye, “Hydration of lithium ion in aqueous solutions,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 11, pp. 3793–3797, 1995.

- [44] S. H. Lee and J. C. Rasaiah, “Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. alkali metal and halide ions using the spc/e model for water at 25 °c†,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 1420 to 1425, 01 1996.
- [45] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. Ricci, and A. Soper, “Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 48, pp. 13570–13577, 2007.
- [46] J. A. White, E. Schwegler, G. Galli, and F. Gygi, “The solvation of na+in water: First-principles simulations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, p. 4668 to 4673, 09 2000.
- [47] B. Tanganov, “About sizes of the hydrated salt ions—the components of sea water,” *European Journal of Natural History*, no. 1, pp. 36–37, 2013.
- [48] A. K. Soper and K. Weckström, “Ion solvation and water structure in potassium halide aqueous solutions,” *Biophysical chemistry*, vol. 124, no. 3, pp. 180–191, 2006.
- [49] Y. Kameda, R. Takahashi, T. Usuki, and O. Uemura, “Hydration structure of scn- in concentrated aqueous sodium thiocyanate solutions,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 67, no. 4, pp. 956–963, 1994.
- [50] M. Bernal-Uruchurtu and I. Ortega-Blake, “A refined monte carlo study of mg2+ and ca2+ hydration,” *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 4, pp. 1588–1598, 1995.
- [51] F. C. Lightstone, E. Schwegler, R. Q. Hood, F. Gygi, and G. Galli, “A first principles molecular dynamics simulation of the hydrated magnesium ion,” *Chemical Physics Letters*, vol. 343, no. 5-6, pp. 549–555, 2001.
- [52] C. C. Pye and W. Rudolph, “An ab initio and raman investigation of magnesium (ii) hydration,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 48, pp. 9933–9943, 1998.
- [53] A. Tongraar, K. R. Liedl, and B. M. Rode, “Solvation of ca2+ in water studied by born- oppenheimer ab initio qm/mm dynamics,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 35, pp. 6299–6309, 1997.
- [54] C. F. Schwenk, H. H. Loeffler, and B. M. Rode, “Dynamics of the solvation process of ca2+ in water,” *Chemical physics letters*, vol. 349, no. 1-2, pp. 99–103, 2001.

- [55] F. M. Floris, M. Persico, A. Tani, and J. Tomasi, “Hydration shell structure of the calcium ion from simulations with ab initio effective pair potentials,” *Chemical physics letters*, vol. 227, no. 1-2, pp. 126–132, 1994.
- [56] Y. S. Badyal, A. C. Barnes, G. J. Cuello, and J. M. Simonson, “Understanding the effects of concentration on the solvation structure of Ca^{2+} in aqueous solution. ii: Insights into longer range order from neutron diffraction isotope substitution,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 52, pp. 11819–11827, 2004.
- [57] J. C. Rasaiah and R. Lynden–Bell, “Computer simulation studies of the structure and dynamics of ions and non–polar solutes in water,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 359, p. 1545 to 1574, 08 2001.
- [58] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*. 03 2006.
- [59] V. M. Lobo, A. C. Ribeiro, and L. M. Verissimo, “Diffusion coefficients in aqueous solutions of potassium chloride at high and low concentrations,” *Journal of molecular liquids*, vol. 78, no. 1-2, pp. 139–149, 1998.
- [60] J. A. Rard and D. G. Miller, “The mutual diffusion coefficients of NaCl - H_2O and CaCl_2 - H_2O at 25°C from rayleigh interferometry,” *Journal of Solution Chemistry*, vol. 8, no. 10, pp. 701–716, 1979.
- [61] H. S. Harned and R. L. Nuttall, “The differential diffusion coefficient of potassium chloride in aqueous solutions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 71, no. 4, pp. 1460–1463, 1949.
- [62] L. J. Gosting, “A study of the diffusion of potassium chloride in water at 25° with the gouy interference method,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, no. 10, pp. 4418–4422, 1950.
- [63] J. Szydłowska and B. Janowska, “Holographic measurement of diffusion coefficients,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 15, no. 8, p. 1385, 1982.
- [64] F. Ruiz-Bevia, A. Celdran-Mallol, C. Santos-Garcia, and J. Fernandez-Sempere, “Holographic interferometric study of free diffusion: a new mathematical treatment,” *Applied optics*, vol. 24, no. 10, pp. 1481–1484, 1985.
- [65] M. He, S. Zhang, Y. Zhang, and S. Peng, “Development of measuring diffusion coefficients by digital holographic interferometry in transparent liquid mixtures,” *Optics express*, vol. 23, no. 9, pp. 10884–10899, 2015.

-
- [66] L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, G. Barbero, and J. R. Macdonald, “Anomalous diffusion and memory effects on the impedance spectroscopy for finite-length situations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 485005 to, 11 2011.
- [67] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, third ed., sep 1999. ISBN: 0-13-805326-X.
- [68] G. Barbero, A. Alexe-Ionescu, and I. Lelidis, “Significance of small voltage in impedance spectroscopy measurements on electrolytic cells,” *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 11, p. 113703, 2005.