

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

**Transições de fase do Modelo Primitivo Restrito para
eletrólitos com interações de curto alcance [†]**

Luciana Araújo Velasque

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Alexandre Diehl e apresentada ao Instituto de Física e Matemática da UFPel, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Pelotas

15 de Outubro de 2010

[†]Trabalho financiado pela CAPES

Aos meus pais, Arnaldo e Maria Elizabeth,
com grande carinho, e a meu amor Maicon.

Agradecimentos

- ★ Ao meu orientador, Alexandre, pelo apoio, compreensão e paciência durante este período.
- ★ Ao professor Paulo Kuhn, por sua natural paciência e gentileza.
- ★ Ao professor Victor Gonçalves, por seu apoio e sua amizade todos estes anos, desde a graduação.
- ★ Ao meu esposo, Maicon, por seu constante apoio e incentivo.
- ★ As meus pais, Arnaldo e Maria Elizabeth, por seu amor incondicional, apoio e compreensão permanentes.
- ★ Aos colegas do CPG Física, pelo convívio durante estes anos.
- ★ Aos professores e funcionários do IFM, pela amizade durante todos estes anos.

RESUMO

Neste trabalho, o comportamento de fase do modelo primitivo restrito (RPM) para eletrólitos simétricos na presença de potenciais de curto alcance é examinado. Um modelo simples é proposto, combinando a teoria Debye-Hückel-Bjerrum com interação dipolo-íon e a teoria van der Waals representando uma atração efetiva de curto alcance entre os íons. O diagrama de fase é examinado como função da intensidade ε desta atração e diferentes cenários são propostos. Na região de ε pequeno, o comportamento de fase é controlado pela interação eletrostática e a coexistência de fase é do tipo RPM. À medida que aumentamos a intensidade ε , o ponto crítico de van der Waals, que se encontrava metaestável dentro da coexistência RPM, aumenta sua temperatura tornando-se eventualmente estável. Mostramos que para uma região de valores de ε os pontos críticos de RPM e van der Waals coexistem em equilíbrio. Se aumentarmos ainda mais a intensidade da atração de curto alcance, o ponto crítico de RPM torna-se metaestável e o comportamento de fase é dominado pela interação de van der Waals. Discutimos as implicações físicas deste comportamento e comparamos nossos resultados com simulação Monte Carlo e abordagens de teoria de campo.

ABSTRACT

In this work, the phase behavior of the restricted primitive model (RPM) for symmetrical electrolytes in the presence of short-range potentials is examined. A simple model is presented, combining the Debye-Hückel-Bjerrum with dipole-ion interaction and the van der Waals theory representing an effective short-range attraction between the ions. The phase diagram is examined as a function of the strength ε of this attraction and different scenarios are proposed. In the region of small ε , the phase behavior is driven by electrostatic interaction and a RPM phase coexistence is obtained. When ε is increased, the van der Waals critical point, that was metastable inside the RPM coexistence, increases its temperature and becomes stable. We show that for a certain region of ε both RPM and van der Waals critical points coexist in equilibrium. Increasing even more the strength of short-range attraction, the RPM critical point becomes metastable and the phase behavior is driven by van der Waals interaction. We discuss the physical implications of this behavior and compare our results with Monte Carlo simulation and field-theoretical approaches.

Índice

1	Introdução	1
2	A teoria dos eletrólitos fortes	6
2.1	O modelo primitivo restrito	7
2.2	A teoria Debye-Hückel	8
2.3	A energia livre de mistura	13
2.4	A energia livre de volume excluído	15
2.5	Equilíbrio de fases na teoria Debye-Hückel	16
2.6	A contribuição de Bjerrum à teoria Debye-Hückel: pares iônicos	17
2.7	Interação dipolo-íon	22
3	A interação atrativa de curto alcance via teoria de van der Waals	26
3.1	A teoria de van der Waals	26
3.2	A energia livre de van der Waals	28
3.3	A coexistência de fase gás-líquido	29
4	Resultados e Discussão	31
5	Conclusões	40
A	Blindagem eletrostática de Debye-Hückel	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

Capítulo 1

Introdução

O estudo do comportamento de fase em fluidos complexos é um dos ramos clássicos da física estatística. De fato, para sistemas cujos componentes são neutros (ou não-iônicos) dispomos hoje de um ferramental bastante amplo para a caracterização das fases termodinâmicas. Teorias de escala e de grupo de renormalização para a região crítica [1], aliadas com técnicas de simulação sofisticadas [2, 3], têm expandido enormemente nossa compreensão física destes sistemas. Infelizmente, o mesmo não pode ser dito de sistemas cujas interações dominantes são de natureza coulombiana, como são os casos de soluções contendo eletrólitos, polieletrólitos e colóides [4]. Para estes fluidos complexos, o caráter de longo alcance da interação eletrostática inviabiliza a utilização da maior parte do ferramental desenvolvido para o análogo não-iônico. Com isto, nos últimos anos, esta área tem se mostrado muito ativa, com novos experimentos, modelos e técnicas de simulação computacional.

Isto é ainda mais surpreendente quando levamos em conta que o estudo de sistemas coulombianos não é novo. Os primeiros trabalhos reportam ao ano de 1923, através da teoria proposta por Debye e Hückel (DH) para eletrólitos diluídos [5]. A ideia básica deste modelo foi mostrar como num eletrólito simples, composto por igual quantidade de cargas elétricas positivas e negativas, o mecanismo da blindagem eletrostática poderia produzir uma atração no sistema. Com a adição do conceito de pares iônicos, introduzido por Bjerrum em 1926 [6], esta atração poderia, por exemplo, ser responsável pela separação de

fase do tipo gás-líquido, terminando num ponto crítico [7, 8]. Apesar destas primeiras investigações reportarem ao início do século 20, só recentemente [9, 10, 11] pode-se afirmar com certeza que um eletrólito simétrico (gás de Coulomb) em três dimensões apresenta separação de fases do tipo gás-líquido, similar àquela observada em sistemas cujos componentes interagem através de potenciais de curto alcance. Ainda assim, até o início dos anos 2000 o debate acerca do caráter da região crítica em eletrólitos, era uma questão aberta [12, 13].

O modelo mais simples para a investigação teórica em eletrólitos simétricos é o assim chamado Modelo Primitivo Restrito (RPM). Neste, os íons são vistos como esferas rígidas de mesmo diâmetro e carga elétrica de mesma magnitude, imersos num solvente sem estrutura e definido por uma constante dielétrica, que interagem através de um potencial do tipo Coulomb. Com base neste modelo, teorias de campo médio baseadas nas ideias de Debye-Hückel-Bjerrum [5, 6] com o acréscimo da interação entre os dipolos e os íons livres [14, 15, 16] foram utilizadas com sucesso principalmente na obtenção das curvas de coexistência de fases.

Para a caracterização da região crítica, por outro lado, novas abordagens foram introduzidas, em especial para a definição da classe de universalidade em eletrólitos. Os primeiros experimentos [17, 18] indicaram um comportamento de campo-médio (clássico) e do tipo Ising [19, 20], para solventes de baixa e alta constante dielétrica, respectivamente. Experimentos mais recentes [21] e simulações Monte Carlo mais sofisticadas [12, 13, 22, 23], por outro lado, sugerem fortemente que a criticalidade é do tipo Ising. Entretanto, a passagem do comportamento clássico para Ising [24, 25], observada muito mais próxima ao ponto crítico do que em sistemas não-iônicos, permanece ainda uma questão em aberto.

A caracterização da região crítica, principalmente do ponto de vista de simulação computacional, produziu uma série de trabalhos de fluidos iônicos na rede. Isto se deve ao fato de que o modelo de Ising (equivalente a um gás na rede) desempenhou um papel crucial na compreensão de fenômenos críticos em sistemas não-iônicos e, ao que tudo indica, a classe de universalidade do tipo Ising é o que se espera para fluidos iônicos [12]. De fato, recente-

mente uma série de trabalhos relacionados com o modelo RPM na rede (que chamaremos de LRPM) têm sido propostos [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. Nestes, as posições dos íons estão restritas aos sítios de uma rede, definida pelo parâmetro $\zeta = \sigma/a$, onde σ é o diâmetro dos íons e a é o espaçamento da rede. Assim, o “grau de discretização” do modelo pode ser controlado pela razão ζ : o limite discreto (ou de rede) corresponderia ao caso $\zeta = 1$, enquanto que o limite do contínuo seria obtido quando $\zeta \rightarrow \infty$. Do ponto de vista computacional este método torna-se muito eficiente, uma vez que as posições dos íons são conhecidas a priori, facilitando assim o cálculo da energia eletrostática [26]. Com isto, valores cada vez mais precisos para os parâmetros críticos do modelo LRPM foram obtidos [12, 13, 22, 23].

Outro aspecto importante evidenciado por esta técnica de discretização do espaço de simulação, foi o caráter totalmente distinto entre os modelos de rede e contínuo para fluidos iônicos [26]. Embora fluidos não-iônicos apresentem o mesmo comportamento crítico que o modelo de Ising numa rede em três dimensões, fluidos iônicos numa rede (ou $\zeta = 1$) não apresentam uma transição do tipo gás-líquido (consequentemente, não existe ponto crítico). Ao invés disto, apresentam uma transição de fase do tipo ordem-desordem, entre uma fase desordenada de baixa densidade e outra ordenada de alta densidade, terminando num ponto tricrítico. A transição é contínua, ou linha do tipo Néel, acima e de primeira ordem abaixo deste ponto tricrítico [35]. Enquanto entre $\zeta = 1$ e $\zeta = 2$ as curvas de coexistência obtidas em simulação Monte Carlo não são claramente definidas, para $\zeta \geq 3$ a topologia destas curvas converge rapidamente para o resultado do contínuo [26]. Ainda que a presença da rede no modelo LRPM favoreça o ordenamento das cargas, não é óbvio por que os modelos de rede e contínuo apresentam um comportamento crítico tão distinto.

Em busca da resposta para esta questão, Ciach e Stell [27, 28, 29, 30, 31] propuseram que os responsáveis por estas diferenças são as flutuações de carga presentes em tais sistemas. Para sistemas dominados por interações de curto alcance são as flutuações de longo comprimento de onda que dominam. Assim, a estrutura da rede subjacente torna-se irrelevante e o comportamento crítico é o mesmo para modelos de rede e contínuo [36]. Para

sistemas carregados, por outro lado, são as flutuações de curto comprimento de onda que dominam. Neste caso, a estrutura da rede torna-se importante e diferentes diagramas de fase podem ser obtidos. Ciach e Stell sugeriram que para estes casos, tanto o ponto tricrítico quanto a criticalidade gás-líquido, associada a uma transição entre duas fases desordenadas, podem ser encontrados para modelos de rede e no contínuo [29]. Outro efeito importante evidenciado por estes estudos foi a forte dependência do diagrama de fase para o modelo RPM quando potenciais de curto alcance entre os íons são adicionados ao modelo [27, 32, 33, 34]. A origem destes potenciais pode estar ligada com as interações solvente-solvente ou solvente-soluto presentes em tais sistemas, uma vez que os eletrólitos estão dissolvidos em solventes moleculares [29]. De fato, dependendo da forma deste potencial de curto alcance, diferentes diagramas de fase foram propostos. Para a atração de curto-alcance, por exemplo, no modelo LRPM na rede ($\zeta = 1$) tanto criticalidade quanto criticalidade gás-líquido foram encontradas, enquanto que para $\zeta \rightarrow \infty$ apenas o ponto crítico foi localizado [32]. Para repulsão de curto alcance, por outro lado, tanto simulação do modelo LRPM [33, 34] quanto modelos de campo médio [30, 31] propõem que o comportamento termodinâmico dos modelos de rede e contínuo podem se tornar equivalentes a medida que esta repulsão aumenta.

Dada a grande variedade de diagramas de fase para um eletrólito simétrico, neste trabalho propomos um novo modelo simples subjacente ao modelo RPM com a adição de um potencial de curto alcance entre os íons. Estaremos interessados em analisar o caso de um potencial que produz uma atração de curto alcance entre os íons, independentemente da carga elétrica destes. Para isto, combinaremos a teoria Debye-Hückel-Bjerrum [5, 6] suplementada pela interação dipolo-íon [16] com a teoria van der Waals [37] para fluidos neutros, a fim de obter uma energia livre para o sistema. A forma escolhida para este potencial de curto alcance é um potencial de poço quadrado, dada sua simplicidade de utilização na teoria van der Waals. De posse da energia livre, toda a termodinâmica do sistema será estudada em função da intensidade desta atração de curto alcance. Iremos investigar de que forma o comportamento de fase do modelo RPM para eletrólitos é alterado a medida

que a atração de curto alcance tem intensidade suficiente para competir com o potencial eletrostático do modelo RPM. As curvas de coexistência serão obtidas, bem como a localização dos pontos críticos serão propostas. Os resultados assim obtidos serão comparados com os da literatura [27, 28, 32].

O trabalho está dividido da seguinte forma. No capítulo 2 revisamos a teoria de eletrólitos fortes descrita pelo modelo Debye-Hückel-Bjerrum-dipolo-íon. Apresentamos como cada um dos termos da energia livre é produzido, discutindo as diferentes curvas de coexistência produzidas a partir destes modelos. No capítulo 3 a teoria van der Waals é apresentada, a fim de produzir uma energia livre atrativa de curto alcance. No capítulo 4 estas duas teorias são reunidas, uma vez que queremos analisar o efeito de um potencial de curto alcance atrativo sobre as propriedades termodinâmicas do modelo RPM para eletrólitos. Finalmente, no capítulo 5 reunimos nossos resultados, comparando-os com os da literatura e algumas perspectivas da nossa abordagem são apresentadas.

Capítulo 2

A teoria dos eletrólitos fortes

Os sistemas que iremos estudar são chamados de eletrólitos, denominação usual para as substâncias que, em solução aquosa, dissociam-se de forma espontânea, produzindo igual quantidade de partículas de carga elétrica positiva (cátions) e negativa (ânions). Estas partículas são chamadas de íons. Nos chamados eletrólitos fracos, onde a dissociação não é completa, a teoria da dissociação de Arrhenius produz resultados bastante satisfatórios. De fato, usando argumentos de campo médio, esta teoria prevê que os ânions e os cátions estão, em média, distribuídos de forma uniforme por toda a solução, tal que o potencial eletrostático médio dentro do eletrólito é zero. Com isto, algumas propriedades dos eletrólitos podem ser calculadas facilmente, como é o caso da pressão osmótica.

Já para os chamados eletrólitos fortes, onde a ionização é completa, a teoria da dissociação não pode ser aplicada. Neste caso, as fortes correlações eletrostáticas entre os íons positivos e negativos inviabilizam os argumentos de campo médio usados por Arrhenius. Neste capítulo iremos discutir as ideias de Debye e Hückel [5] para o estudo dos eletrólitos fortes. Veremos que a grande contribuição de Debye e Hückel foi compreender que, apesar de os íons estarem distribuídos de forma uniforme, tal que o sistema é eletricamente neutro, como propôs Arrhenius, existem fortes correlações eletrostáticas entre os íons de carga positiva e negativa. São estas correlações que iremos discutir neste capítulo, dando especial atenção aos efeitos sobre o comportamento de fase dos eletrólitos fortes.

2.1 O modelo primitivo restrito

Para termos algum sucesso na descrição física de sistemas contendo soluções eletrolíticas, algumas aproximações simplificadoras devem ser utilizadas. Isto se deve basicamente à complexidade destes sistemas, onde diversas espécies químicas coexistem. Além disto, a presença de um solvente, como é o caso da água, exige a descrição de muitos constituintes, o que pode tornar a tarefa irrealizável.

Uma alternativa simplificadora é oferecida pelo chamado *modelo primitivo restrito* ou RPM ¹. Neste modelo, uma solução de N_+ íons de carga elétrica positiva coexistem com N_- íons de carga negativa, em igual quantidade, de tal forma que o sistema é eletricamente neutro. Estes íons estão encerrados em um volume V que contém um solvente. O modelo é chamado de restrito, pois o solvente é considerado sem estrutura, sendo caracterizado por uma constante dielétrica D . Além disto, outra característica restritiva do modelo é a hipótese de íons com o mesmo diâmetro σ e com as cargas $\pm q$ encerradas no centro de cada íon.

Começamos a descrição com íons livres, de densidades $\rho_+ = N_+/V$ e $\rho_- = N_-/V$ para os íons positivos e negativos, respectivamente. Assim, em função da eletroneutralidade,

$$\rho_+ = \rho_- = \frac{\rho_1}{2}, \quad (2.1)$$

onde

$$\rho_1 = \rho_+ + \rho_-, \quad (2.2)$$

é a densidade total de íons livres. A temperatura e a densidade total do sistema serão definidas em termos de quantidades reduzidas,

$$T^* = \frac{k_B T D \sigma}{q^2} \quad \text{e} \quad \rho^* = \rho \sigma^3, \quad (2.3)$$

tal que os resultados independem completamente das características do modelo.

¹Do termo em inglês “Restricted Primitive Model”

2.2 A teoria Debye-Hückel

No início dos anos 20, Peter Debye e Erich Hückel elaboraram um modelo, hoje conhecida como teoria Debye-Hückel (DH), que permitiu um grande avanço no entendimento de soluções de eletrólitos fortes [5]. Eles consideraram que uma solução de eletrólitos fortes é constituída apenas por íons livres. Devido à força elétrica, que faz com que os íons de carga oposta atraiam-se, cada íon positivo na solução fica circundado por vários íons negativos e, da mesma forma, cada íon negativo fica igualmente circundado por íons positivos. Em outras palavras, os íons em uma solução são circundados por uma “atmosfera iônica” de carga oposta à carga do íon central, como esquematizado na figura 2.1.

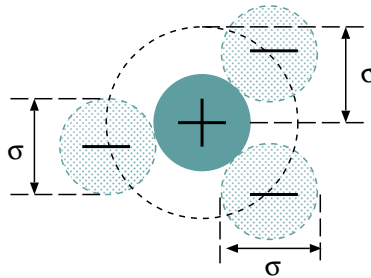


Figura 2.1: Configuração da mínima distância entre íons de diâmetro σ e carga oposta.

Baseada no modelo RPM, a teoria DH considera uma solução com igual quantidade de cátions e ânions imersos em um solvente representado por um meio contínuo de constante dielétrica uniforme D . Os íons são representados por esferas rígidas com diâmetro σ_+ (cátions) e σ_- (ânions) que, por simplicidade, são tomados como iguais, ou seja, $\sigma_+ = \sigma_- = \sigma$.

O objetivo da teoria DH é obter o potencial eletrostático do sistema, a partir do qual é possível obter a energia livre eletrostática, definida como

$$e^{-\beta(F-F_0)} = \frac{Q_N}{Q_0} = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_0} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{2N}}, \quad (2.4)$$

onde Q_0 é a função de partição do sistema com todas as partículas sem carga elétrica e Q_N é

a função de partição do sistema com todas as cargas com seu valor real; F_0 é a energia livre correspondente a uma solução de partículas neutras e F é a energia livre para a solução de íons. A energia de interação entre as partículas é dada por U_0 para o sistema neutro e por U_N para o sistema carregado, sendo

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{D |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}^{(s)}(r_{ij}) . \quad (2.5)$$

Na expressão acima, o termo $1/2$ é introduzido para evitar a dupla contagem. O segundo termo é relativo a interação repulsiva de curto alcance partícula/partícula, pois o sistema é constituído por esferas rígidas e $u_{ij}^{(s)}$ é a energia potencial de interação de curto alcance.

A teoria DH fixa sua atenção em um íon central j e analisa a atmosfera iônica ao seu redor. Assim, o potencial eletrostático experimentado pelo íon j é devido a todas as outras partículas, excluindo o potencial devido ao próprio íon, ou seja,

$$\psi_j(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{D |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} . \quad (2.6)$$

Assim, o potencial eletrostático total do sistema é dado por

$$U_N^{\text{elet}} = \frac{1}{2} \sum_j q_j \psi_j(\vec{r}_j) . \quad (2.7)$$

O valor médio do potencial (2.6), experimentado pelo íon j , é encontrado tomando-se a média de *ensemble* canônica

$$\langle \psi_j \rangle = \frac{\int \dots \int \psi_j(\vec{r}_j) e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{2N}} . \quad (2.8)$$

É fácil verificar que esta definição pode ser obtida diferenciando-se a equação (2.4) em termos da carga da j -ésima partícula, mantendo V e T constantes, pois

$$dF = \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial q_j} \right) dq_j = \sum_j \langle \psi_j \rangle dq_j . \quad (2.9)$$

Escrevendo $q_j = \lambda q_j$, temos $dq_j = q_j d\lambda$ para cada íon j , sendo $0 \leq \lambda \leq 1$, e variando todas as cargas do sistema desde o valor 0 até sua carga real λq_j , podemos obter a energia livre de Helmholtz eletrostática,

$$F - F_0 = \sum_j q_j \int_0^1 \langle \psi_j(\lambda) \rangle d\lambda , \quad (2.10)$$

onde $\langle \psi_j(\lambda) \rangle$ é o potencial eletrostático médio sobre o íon j para o sistema carregado.

Agora, seguiremos o procedimento para a obtenção deste potencial. Inicialmente, considerando o potencial em um ponto \vec{r} , temos

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i \frac{q_i}{D|\vec{r} - \vec{r}_i|}, \quad (2.11)$$

onde a soma é feita sobre todos os íons do sistema. Tomando-se a definição da média de ensemble canônica, obtemos a média do potencial eletrostático $\psi(\vec{r})$,

$${}^1\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = \frac{\int \dots \int \psi(\vec{r}) e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}}, \quad (2.12)$$

onde \vec{r}_1 é a posição do íon 1, tomado como fixo. Através da equação de Poisson, podemos relacionar esta quantidade com sua densidade de carga correspondente $\rho(\vec{r}, \vec{r}_1)$,

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{D} \rho(\vec{r}, \vec{r}_1). \quad (2.13)$$

A fim de relacionar a média do potencial eletrostático no ponto \vec{r} , mantendo o íon 1 fixo na posição \vec{r}_1 , ${}^1\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle$, com o valor médio do potencial do íon j , $\langle \psi_j \rangle$, o qual será utilizado no cálculo da energia livre, consideramos a quantidade

$${}^1\langle \psi_1(\vec{r}) \rangle \equiv {}^1\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle - \frac{q_1}{D|\vec{r} - \vec{r}_1|}. \quad (2.14)$$

O segundo termo da expressão (2.14) é o responsável por excluir o potencial eletrostático devido ao próprio íon 1 fixado em \vec{r}_1 do potencial eletrostático médio na posição \vec{r} . Usando a simetria esférica do problema, a densidade total de cargas pode ser escrita em termos das funções de distribuição radial,

$${}^1\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = \sum_{s=1}^2 \rho_s q_s g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1), \quad (2.15)$$

onde a soma sobre s é tomada para cada espécie constituinte do sistema. Para o caso onde temos íons positivos e negativos, a carga e a densidade de cada espécie são expressas por q_s e $\rho_s = N_s/V$, respectivamente. A função distribuição radial da espécie s em torno do íon localizado em \vec{r}_1 é dada por $g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1)$. Supondo que o íon 1 está fixo na origem $\vec{r}_1 = 0$, teremos ${}^1\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = {}^1\langle \psi(\vec{r}) \rangle$ e $\rho(\vec{r}, \vec{r}_1) = \rho(\vec{r})$.

Os íons do sistema estão livres para se mover por toda a solução. Com isto, as funções de distribuição radial podem ser expressas em termos dos potenciais de força média [37], w_{1s} , de forma que a equação de Poisson para o sistema pode ser escrita como

$$\nabla^2({}^1\langle\psi(\vec{r})\rangle) = -\frac{4\pi}{D} \sum_s \rho_s q_s e^{-\beta w_{1s}(\vec{r})} . \quad (2.16)$$

O problema desta equação é o seu caráter não-linear, que exige o conhecimento dos potenciais w_{1s} entre todas as partículas que constituem o sistema para sua solução exata. Obviamente, para um sistema com 10^{23} partículas, como é o caso de um eletrólito simples, esta tarefa torna-se impossível.

A fim de resolver estas dificuldades, a teoria DH propõe uma primeira aproximação, tomando w_{1s} como o produto entre o potencial médio em um dado ponto \vec{r} e a carga q , ou seja,

$$w_{1s} = q_s^1\langle\psi(\vec{r})\rangle \equiv q_s \phi_1(\vec{r}), \quad r > \sigma , \quad (2.17)$$

onde $\phi_1(\vec{r}) = {}^1\langle\psi(\vec{r})\rangle$. Com isto, como os íons do sistema são tomados como esferas rígidas de mesmo diâmetro σ , não poderá haver nenhum outro íon a uma distância $0 < r \leq \sigma$. Desta forma, para esta região, a equação de Poisson reduz-se para a equação de Laplace,

$$\nabla^2 \phi_1(\vec{r}) = 0 , \quad r \leq \sigma . \quad (2.18)$$

Usando a simetria esférica do potencial eletrostático, esta equação reduz-se para

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_1^{\text{int}}(\vec{r})}{dr} \right) = 0 , \quad (2.19)$$

cuja solução é

$$\phi_1^{\text{int}}(\vec{r}) = \frac{A_1}{r} + A_2 , \quad (2.20)$$

com A_1 e A_2 constantes a serem determinadas.

Para a região fora da esfera de exclusão, em $r > \sigma$, precisamos substituir (2.17) na equação (2.16), obtendo a equação de Poisson-Boltzmann (PB),

$$\nabla^2 \phi_1(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{D} \sum_s \rho_s q_s e^{-\beta q_s \phi_1(\vec{r})} , \quad r > \sigma . \quad (2.21)$$

Infelizmente, esta equação continua não-linear. Assim, a teoria DH propõe uma **segunda aproximação**, através da linearização da equação (2.21),

$$\sum_s \rho_s q_s e^{-\beta q_s \phi_1(\vec{r})} \simeq \sum_s \rho_s q_s - \beta \sum_s \rho_s q_s^2 \phi_1(\vec{r}) . \quad (2.22)$$

Como nosso sistema é eletricamente neutro, $\sum_s \rho_s q_s = 0$, tal que (2.22) substituída na equação (2.21) produzirá a equação de Poisson-Boltzmann linearizada (LPB),

$$\nabla^2 \phi_1(\vec{r}) = \kappa^2 \phi_1(\vec{r}), \quad r > \sigma , \quad (2.23)$$

onde

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi\beta}{D} \sum_s q_s^2 \rho_s} , \quad (2.24)$$

com $1/\kappa$ definido como o comprimento de blindagem da teoria DH. A equação (2.23) pode ser resolvida facilmente usando uma simetria esférica,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_1^{\text{ext}}}{dr} \right) = \kappa^2 \phi_1^{\text{ext}} , \quad (2.25)$$

tal que,

$$\phi_1^{\text{ext}} = A_3 \frac{e^{-\kappa r}}{r} , \quad r > \sigma , \quad (2.26)$$

onde A_3 é uma constante que será determinada através das condições de contorno. As soluções (2.20) e (2.26) são reunidas pelas condições de contorno impostas sobre o potencial eletrostático,

$$\begin{aligned} \phi_1^{\text{int}}(r = \sigma) &= \phi_1^{\text{ext}}(r = \sigma) , \\ \frac{d}{dr} \phi_1^{\text{int}}(r = \sigma) &= \frac{d}{dr} \phi_1^{\text{ext}}(r = \sigma) , \end{aligned} \quad (2.27)$$

tal que as constantes A_1 , A_2 e A_3 podem ser calculadas facilmente. Com isto,

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \frac{q_1}{Dr} - \frac{q_1}{D} \frac{\kappa}{(1 + \kappa\sigma)} , & r \leq \sigma \\ \frac{q_1}{Dr} \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{(1 + \kappa\sigma)} , & r > \sigma . \end{cases} \quad (2.28)$$

Da equação (2.14), vemos que o potencial eletrostático médio sobre o íon 1 assume a forma

$$\langle \psi_1 \rangle = {}^1\langle \psi_1(\vec{r}) \rangle = \phi_1(\vec{r}) - \frac{q_1}{Dr}, \quad (2.29)$$

de forma que utilizando a equação (2.28), obtemos

$$\langle \psi_1 \rangle = -\frac{q_1}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa\sigma}, \quad (2.30)$$

ou seja,

$$\langle \psi_j \rangle = -\frac{q_j}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa\sigma}. \quad (2.31)$$

Esta é a expressão que caracteriza o potencial eletrostático médio sobre o j -ésimo íon (fixo na origem), devido a todos os outros íons da solução. Substituindo (2.31) em (2.10), obtemos

$$F - F_0 = -\sum_j \frac{q_j^2}{D} \int_0^1 \frac{\kappa(\lambda)}{1 + \kappa(\lambda)\sigma} \lambda d\lambda, \quad (2.32)$$

cuja solução é dada por

$$\frac{\beta F^{DH}}{V} = -\frac{1}{4\pi\sigma^3} \left[\ln(1 + \kappa\sigma) - \kappa\sigma + \frac{(\kappa\sigma)^2}{2} \right]. \quad (2.33)$$

Para soluções muito diluídas, através da expansão do logaritmo,

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{x^k}{k}, \quad (2.34)$$

a equação acima reduz-se ao resultado original de DH,

$$\frac{\beta F^{DH}}{V} \approx \frac{(\kappa\sigma)^3}{12\pi} \approx \left(\frac{\rho_1}{T} \right)^{3/2}, \quad (2.35)$$

conhecida como lei limite de Debye-Hückel ².

2.3 A energia livre de mistura

Ao colocarmos diferentes espécies químicas na solução, precisamos estimar o custo energético desta mistura. Em uma primeira aproximação, iremos considerar que o sistema é

²Tradução livre de “Debye-Hückel limiting law”.

constituído por íons positivos e negativos, destituídos de estrutura interna. Assim, o sistema é formado por partículas ideais não interagentes, tal que a função de partição canônica se escreve como

$$Q = \frac{1}{N!} \zeta^N, \quad (2.36)$$

onde ζ é a função de partição para uma única partícula. No modelo RPM, onde os íons são tomados como esferas rígidas, a função de partição de partícula única é facilmente obtida da integração dos graus de liberdade de momento, $\zeta = V/\Lambda^3$, onde Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie. Assim,

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N. \quad (2.37)$$

Uma vez conhecida a função de partição, podemos obter a energia livre de mistura (ou ideal),

$$\beta F^{\text{id}} = -\ln Q = -N \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + N \ln N - N, \quad (2.38)$$

onde usamos a expansão de Stirling. Como nosso sistema é constituído apenas de íons positivos e negativos livres, temos que $N = N_+ + N_-$. Assim, a energia livre ideal para o nosso sistema tem a forma

$$\beta F^{\text{id}} = N_+ \ln \left(\frac{N_+ \Lambda^3}{V} \right) - N_+ + N_- \ln \left(\frac{N_- \Lambda^3}{V} \right) - N_-, \quad (2.39)$$

ou, em termos da densidade de íons livres,

$$\beta F^{\text{id}} = V[\rho_+ \ln(\rho_+ \Lambda^3) - \rho_+ + \rho_- \ln(\rho_- \Lambda^3) - \rho_-]. \quad (2.40)$$

Como nosso sistema é eletricamente neutro, $\rho_+^* = \rho_-^* = \rho_1^*/2$, onde ρ_1 é a densidade de íons livres. Com isto,

$$\frac{\beta F^{\text{id}}}{V} = \rho_1 \ln \left(\frac{\rho_1 \Lambda^3}{2} \right) - \rho_1, \quad (2.41)$$

onde usamos $\rho_1 \Lambda^3 = \rho_1 \sigma^3$.

2.4 A energia livre de volume excluído

As interações de curto alcance, que não são consideradas na teoria DH original, devem ser levadas em conta, pois estamos tratando nosso sistema como constituído de esferas rígidas. Com isto precisamos estimar o custo energético de colocá-los em contato, o que nos levará a uma contribuição repulsiva à energia livre.

Na teoria DH original os íons não têm tamanho. Como esta teoria foi elaborada para o limite de baixas concentrações, esta interação de volume excluído não é relevante. Entretanto, como queremos estender nossa análise para regiões de mais altas concentrações, precisamos descrever o efeito introduzido pelo tamanho dos íons. A forma mais simples de representar esta contribuição é utilizar a conhecida *aproximação de volume livre*³,

$$\frac{\beta F^{HC}}{V} = - \left(\sum_i \rho_i \right) \ln \left(1 - \sum_j B_j \rho_j \right), \quad (2.42)$$

onde as somas são tomadas sobre todas as espécies do sistema e B_j é um parâmetro de empacotamento. Levando em conta o tamanho finito dos íons, teremos uma região onde a densidade será máxima, definindo assim, um ponto máximo de empacotamento (ou “close packing”). O parâmetro de empacotamento é definido de tal forma que tenhamos densidades máximas corretas, fixando $B = 1/\rho_{max}$. No limite de altas densidades, o fluido assume uma configuração que se assemelha a um cristal. Como referência, neste limite, tomamos as principais formas de empacotamento cúbico: *cúbica simples*(**sc**), *corpo centrado* (**bcc**) e *face centrada* (**fcc**), nos quais os parâmetros de empacotamento assumem os valores $B/\sigma^3 = 1$, $B/\sigma^3 = 4/3\sqrt{3}$ e $B/\sigma^3 = 1/\sqrt{2}$, respectivamente.

Como nosso sistema possui apenas duas espécies (íons positivos e negativos) até este ponto, a energia livre de volume excluído se reduz para

$$\frac{\beta F^{HC}}{V} = -\rho_1 \ln(1 - B\rho_1). \quad (2.43)$$

³Esta expressão será derivada no capítulo 3

2.5 Equilíbrio de fases na teoria Debye-Hückel

De posse das contribuições eletrostática, entrópica e de volume excluído, podemos escrever a energia livre total como

$$\beta F = \beta F^{DH} + \beta F^{id} + \beta F^{HC} , \quad (2.44)$$

para obter a termodinâmica do sistema. Em particular, podemos analisar o comportamento de fase através da pressão do sistema, ou seja,

$$\beta p = -\frac{\partial \beta F}{\partial V} = \rho_1 + \frac{1}{8\pi\sigma^3} \left[2 \ln(1 + \kappa\sigma) - \frac{\kappa\sigma(1 + \kappa\sigma)}{1 + \kappa\sigma} \right] + \frac{B\rho_1^2}{1 - B\rho_1} , \quad (2.45)$$

e do potencial químico dos íons positivos e negativos,

$$\beta \mu_{\pm} = \frac{\partial \beta F}{\partial N_{\pm}} = \beta \mu_1 = \ln \left(\frac{\rho_1 \Lambda^3}{2} \right) - \frac{\kappa\sigma}{2T^*(1 + \kappa\sigma)} - \ln(1 - B\rho_1) + \frac{B\rho_1}{1 - B\rho_1} . \quad (2.46)$$

Com a pressão total e o potencial químico do sistema, podemos obter a coexistência de fases do sistema, igualando as pressões e os potenciais químicos,

$$\beta p(\rho_v) = \beta p(\rho_l) \quad \text{e} \quad \beta \mu_1(\rho_v) = \beta \mu_1(\rho_l) , \quad (2.47)$$

onde ρ_l e ρ_v são as densidades nas fases líquida e de vapor, respectivamente. A solução do sistema (2.47) é apresentada na curva de coexistência da figura 2.2.

Para obter o ponto crítico que aparece na figura 2.2, usamos a definição termodinâmica de ponto crítico [38],

$$\left. \frac{\partial \beta p}{\partial \rho^*} \right|_{T_c^*} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial^2 \beta p}{\partial \rho^{*2}} \right|_{T_c^*} = 0 . \quad (2.48)$$

Para o caso sem o termo de volume excluído, a solução da equação (2.48) é exata, produzindo como resultados

$$T_c^* = \frac{1}{16} = 0.0625 \quad \text{e} \quad \rho_c^* = \frac{1}{64\pi} \cong 0.00497 . \quad (2.49)$$

Para o caso com volume excluído, a solução da equação (2.48) é obtida de forma numérica, e os resultados produzidos são muito próximos: $T_c^* = 0.06191$ e $\rho_c^* = 0.00459$ para **sc**, $T_c^* =$

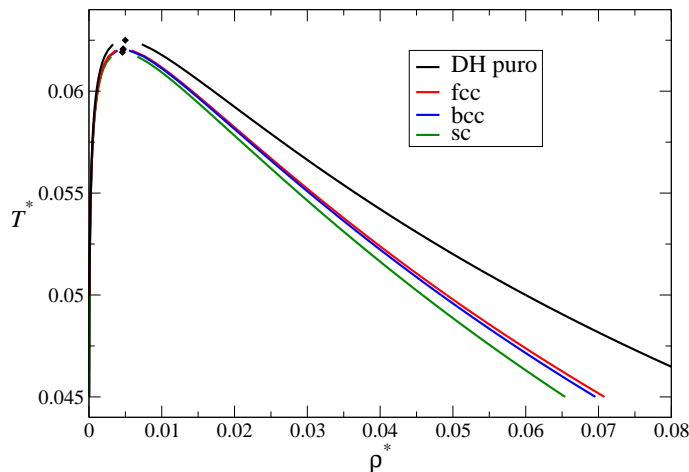


Figura 2.2: Curva de coexistência para um eletrólito RPM na teoria DH original e com a adição do termo devido as interações repulsivas de curto alcance de volume excluído. A densidade ρ neste caso é dos íons livres ρ_1 .

0.06204 e $\rho_c^* = 0.00468$ para **bcc** e $T_c^* = 0.06207$ e $\rho_c^* = 0.00470$ para **fcc**. Comparando os resultados da teoria DH com os de simulação Monte Carlo [23], $T_c^* = 0.04952$ e $\rho_c^* = 0.076$, vemos que a teoria produz uma temperatura crítica 26% maior, enquanto que a densidade crítica é 15 vezes menor.

2.6 A contribuição de Bjerrum à teoria Debye-Hückel: pares iônicos

A linearização na qual é baseada a teoria DH diminui fortemente o peso das configurações com íons de carga oposta a pequenas distâncias. Com isto, subestimamos as correlações eletrostáticas que podem resultar em estruturas com pares de íons, ou mesmo com mais de dois íons. Para altas temperaturas isto não é um problema, pois nesta região a entropia domina o sistema. Para baixas temperaturas, por outro lado, estas características são importantes e devem ser levadas em conta. Em uma primeira aproximação, podemos admitir que as configurações mais prováveis seriam aquelas formadas por pares iônicos

estáveis, ou dipolos, em comparação com aglomerados com três, quatro ou mais íons.

Para descrever esta região, em 1926, Bjerrum propôs estender a teoria de DH, considerando um eletrólito como uma mistura de íons livres, positivos e negativos, coexistindo com pares neutros de íons, ou dipolos [6]. Esta mistura é considerada como ideal, ou seja, os dipolos introduzidos no modelo, chamado de Debye-Hückel-Bjerrum (DHBj), não interagem entre si, nem com os íons livres presentes na solução. Assim, reescrevemos a densidade total como

$$\rho = \rho_1 + 2\rho_2 , \quad (2.50)$$

onde ρ_2 é a densidade de dipolos presentes na solução. A formação destas estruturas é controlada pela reação química

$$\mu_2 = \mu_+ + \mu_- = 2\mu_1 , \quad (2.51)$$

onde μ_1 é o potencial químico dos íons livres e μ_2 dos dipolos, ou a partir da constante de associação $K(T)$, originada da lei de ação das massas [39],

$$K(T) = \frac{\zeta_2(T)}{\zeta_+(T)\zeta_-(T)} , \quad (2.52)$$

onde $\zeta_+ = \zeta_- = 1$ é a função de partição dos íons livres, e ζ_2 é a função de partição interna associada à formação dos dipolos.

A forma da constante de associação $K(T)$ não é única. De fato, Bjerrum propôs que $K(T)$ fosse definida em função do potencial eletrostático médio entre os íons positivos e negativos, ou seja,

$$K(T) = \zeta_2 = 4\pi \int_{\sigma}^R r^2 e^{\beta q^2/D r} dr = 4\pi \int_{\sigma}^R r^2 e^{\sigma/rT^*} dr , \quad (2.53)$$

onde usamos $\sigma/rT^* = -\beta\phi(\vec{r})$ e $T^* = k_B T \sigma D / q^2$. O limite inferior da integral corresponde à condição de esferas rígidas, enquanto que o limite superior diverge quando $R \rightarrow \infty$. Bjerrum propôs que devido ao alcance infinito do potencial coulombiano, o limite superior deveria ser tomado de modo a minimizar o integrando na equação acima. Isto é conseguido usando o limite superior como $R^{Bj} = \sigma/2T^*$, para $T^* \leq 1/2$. Este mínimo pode ser

interpretado como a probabilidade de encontrar dois íons opostamente carregados a uma distância r , ou seja, este mínimo corresponde ao limiar entre configurações de íons ligados e não ligados. O resultado da equação (2.53) é função da temperatura do sistema,

$$\zeta_2 = \frac{2\pi}{3} \frac{\sigma^3}{T^{*3}} \left[E_i \left(\frac{1}{T^*} \right) - E_i(2) + e^2 \right] - \frac{2\pi}{3} \sigma^3 e^{1/T^*} \left[2 + \frac{1}{T^*} + \frac{1}{T^{*2}} \right], \quad (2.54)$$

onde $E_i(x)$ é a função exponencial integral [40]. Evidentemente, esta não é a única escolha possível. Estudos subsequêntes sobre associação iônica exploraram a escolha de Bjerrum, como aqueles devido a Gilkerson [41, 42], Fuoss [43], Yokoyama e Yamatera [44] e Ebeling [45]. Como neste trabalho estamos interessados na região de temperatura acima de $T^* > 0.5$, pois adicionaremos ao modelo um termo que representa uma atração não iônica entre os íons do sistema, precisamos de uma expressão para $K(T)$ válida para todo $T > 0$. Nossa escolha neste caso foi pela prescrição devida à Ebeling [16, 45]

$$\begin{aligned} \zeta_2 = & \frac{2\pi}{3} \frac{\sigma^3}{T^{*3}} \left[E_i \left(\frac{1}{T^*} \right) - E_i \left(-\frac{1}{T^*} \right) + 6T^* + 4T^{*3} \right] - \frac{2\pi}{3} \sigma^3 e^{1/T^*} \left[2 + \frac{1}{T^*} + \frac{1}{T^{*2}} \right] \\ & - \frac{2\pi}{3} \sigma^3 e^{-1/T^*} \left[2 - \frac{1}{T^*} + \frac{1}{T^{*2}} \right]. \end{aligned} \quad (2.55)$$

A diferença entre as duas escolhas para $K(T)$, equações (2.54) e (2.55), torna-se apreciável na região acima de $T^* > 0.5$, onde a fórmula devida à Bjerrum vai a zero, enquanto a expressão devida à Ebeling decai de forma suave. Na região de interesse da teoria DHBj, $T^* \leq 0.05$, a escolha de Bjerrum pode ser usada sem problemas. Para uma discussão mais extensa sobre o comportamento de $K(T)$, recomendamos o artigo de revisão [16].

Como os dipolos são tomados como ideais, podemos escrever a energia livre devido aos dipolos como

$$\beta F^{id} = N_2 \ln \left(\frac{\rho_2 \Lambda^6}{\zeta_2} \right) - N_2. \quad (2.56)$$

Além disto, como os dipolos não interagem com os íons livres, eles não participam da blindagem descrita pela teoria DH. Assim, a energia livre eletrostática não muda em relação ao modelo original, ou seja,

$$\beta F^{DH} = -\frac{V}{4\pi\sigma^3} \left[\ln(1 + \kappa\sigma) - \kappa\sigma + \frac{(\kappa\sigma)^2}{2} \right]. \quad (2.57)$$

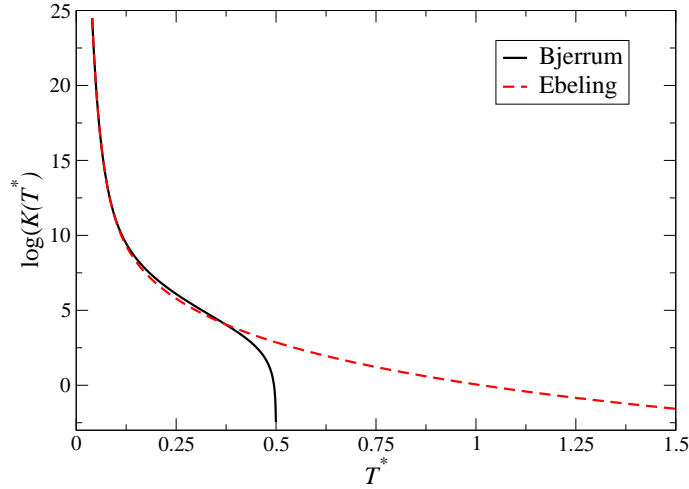


Figura 2.3: Comportamento das constantes de associação $K(T)$ em função da temperatura, para as duas prescrições devidas à Bjerrum e Ebeling.

Finalmente, para os termos relativos à energia livre de gás ideal e volume excluído, podemos reunir (2.38), (2.42) e (2.56) para escrever, respectivamente,

$$\beta F^{id} = V \left[\rho_1^* \ln \left(\frac{\rho_1^*}{2} \right) - \rho_1^* + \rho_2^* \ln \left(\frac{\rho_2^*}{\zeta_2} \right) - \rho_2^* \right], \quad (2.58)$$

e

$$\beta F^{HC} = -V(\rho_1^* + \rho_2^*) \ln(1 - B\rho). \quad (2.59)$$

Como resultado da aproximação de Bjerrum, podemos reescrever a pressão, equação (2.45), como

$$\beta p = \rho_1 + \rho_2 + \frac{1}{8\pi\sigma^3} \left[2 \ln(1 + \kappa\sigma) - \frac{\kappa\sigma(1 + \kappa\sigma)}{1 + \kappa\sigma} \right] + \frac{B\rho(\rho_1 + \rho_2)}{1 - B\rho}, \quad (2.60)$$

e o potencial químico dos dipolos se reduz para

$$\beta \mu_2 = \ln \left(\frac{\rho_2 \Lambda^6}{\zeta_2} \right) - \ln(1 - B\rho) + 2B \left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{1 - B\rho} \right). \quad (2.61)$$

Já os potenciais químicos dos íons positivos e negativos, equação (2.46), não se alteram.

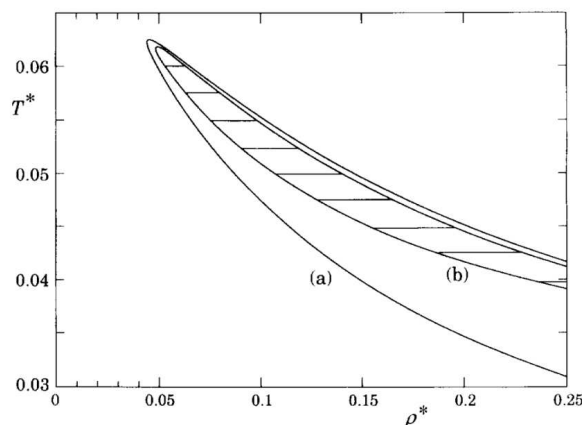


Figura 2.4: Curva de coexistência de um eletrólito RPM para (a) a teoria de DH com os pares ideais de Bjerrum e (b) com a adição do termo devido as interações repulsivas de curto alcance de HC. A figura foi extraída da Ref. [16].

A coexistência de fases, neste caso, não pode ser obtida simplesmente de (2.47). Precisamos utilizar a reação química (2.51), para resolver o sistema não-linear

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta p(\rho_{1v}, \rho_{2v}) = \beta p(\rho_{1l}, \rho_{2l}) \\ \beta \mu_2(\rho_{2v}) = \beta \mu_2(\rho_{2l}) \\ \beta \mu_2(\rho_{2v}) = 2\beta \mu_1(\rho_{1v}) \\ \beta \mu_2(\rho_{2l}) = 2\beta \mu_1(\rho_{1l}) \end{array} \right. \quad (2.62)$$

O resultado é a curva de coexistência da figura 2.4, com o formato não-físico, do tipo “banana”, como denominado por Fisher e Levin [16, 14]. Isto se deve ao fato de os dipolos terem sido considerados como ideais, quando mesmo sendo neutros, possuem momentos de dipolo grandes, que interagem tanto com o fluido iônico quanto entre si. Já para a localização do ponto crítico, na aproximação de Bjerrum, os dipolos, não afetam a temperatura crítica, mas modificam fortemente a densidade crítica. Como no caso de DH puro, a

temperatura crítica permanece a mesma encontrada no caso sem dipolos, $T_c^* = 0.0625$, já a densidade crítica é encontrada em torno de $\rho_c^* = \rho_1^* + 2\rho_2^* \cong 0.045$, valor aproximadamente 40% menor do que o valor obtido via simulação Monte Carlo.

Para corrigir a forma não-física da curva de coexistência, Fisher e Levin [14, 15, 16] propuseram estender a teoria de DHBj, introduzindo, em primeira aproximação, a interação dos pares dipolares com o fluido iônico polarizado, como veremos a seguir.

2.7 Interação dipolo-íon

A ideia utilizada por Fisher e Levin consiste na introdução da interação eletrostática entre os pares dipolares estáveis, propostos por Bjerrum, e o fluido iônico polarizado. Para isto, utiliza-se a mesma abordagem teórica da teoria DH, contudo, ao invés de considerar um único íon em uma solução de íons livres, resolve-se a equação de Poisson para um par de íons imersos em um fluido iônico, conforme figura 2.5. O procedimento é semelhante àquele utilizado na seção 2.2, só que agora as condições de contorno devem ser aplicadas nos limites de uma região bi-esférica de exclusão de raio $\sigma_2 = 1.1619\sigma$, onde, σ_2 é o diâmetro da partícula contendo um dipolo em seu centro. A solução para o potencial eletrostático em torno de um dipolo é dado pela equação

$$\phi(r, \theta) = \begin{cases} \frac{C_0}{r^2} \cos \theta + C_1 r \cos \theta, & r \leq \sigma_2 \\ C_2 \cos \theta (1 + \kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{(\kappa r)^2}, & r > \sigma_2. \end{cases} \quad (2.63)$$

onde o ângulo θ é medido a partir do ângulo de simetria do dipolo. As constantes C_0 , C_1 e C_2 são determinadas a partir das condições de contorno, ou seja, impondo a continuidade do potencial e do campo elétrico em $r = \sigma_2$, tal que

$$C_0 = \frac{3p\kappa^2 e^{\kappa\sigma_2}}{D[3 + 3\kappa\sigma_2 + (\kappa\sigma_2)^2]}, \quad (2.64)$$

$$C_1 = -\frac{p(\kappa\sigma_2)^2}{D\sigma_2^3[3 + 3\kappa\sigma_2 + (\kappa\sigma_2)^2]} \quad (2.65)$$

e

$$C_2 = \frac{p}{D}, \quad (2.66)$$

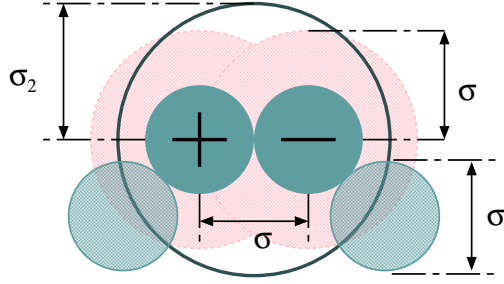


Figura 2.5: Configuração da zona de exclusão biesférica considerada, de raio σ_2 .

onde p é o momento de dipolo da configuração de cargas, e D é a constante dielétrica da solução.

O potencial médio sobre o dipolo central, a ser usado no processo de carregamento, como na teoria DH original, é devido apenas ao segundo termo na expressão para ϕ em $r \leq \sigma_2$, pois este é o potencial, sentido por ele, devido a todos os outros íons da solução, originado a partir do potencial eletrostático induzido por todos os outros íons, que é indicado por

$$\psi_2 = C_1 r \cos \theta . \quad (2.67)$$

Podemos agora calcular a energia livre para a interação eletrostática através do processo de carregamento,

$$\frac{\beta F^{DI}}{V} = q \int_0^1 \psi_2(\lambda) d\lambda , \quad (2.68)$$

onde $q\psi_2$ é a energia das cargas que formam o dipolo. Devido a simetria do sistema, são adotadas coordenadas esféricas, fixando sua origem no centro de simetria do dipolo. Assim, sendo o raio de um único íon, fixo, e igual a $\sigma/2$, o ângulo θ varia de $\theta = 0$ até $\theta = \pi$. Com isto,

$$\begin{aligned} q\psi_2 &= (+q)\psi_2(r = \sigma/2, \theta = 0) + (-q)\psi_2(r = \sigma/2, \theta = \pi) \\ &= qC_1 \frac{\sigma}{2} - qC_1 \frac{\sigma}{2}(-1) = qC_1 \sigma . \end{aligned} \quad (2.69)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \frac{\beta F^{DI}}{V} &= q \int_0^1 q\sigma C_1(\lambda) d\lambda = q\sigma \int_0^1 \frac{-(\lambda\rho)(\lambda\kappa\sigma_2)^2}{D\sigma_2^3[3 + 3\lambda\kappa\sigma_2 + (\lambda\kappa\sigma_2)^2]} d\lambda \\ &= \frac{(q\sigma)^2(\kappa\sigma_2)^2}{3D\sigma_2^3} \int_0^1 \frac{\lambda^3 d\lambda}{1 + \lambda\kappa\sigma_2 + (\lambda\kappa\sigma_2)^2/3}. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Para resolver esta equação, usamos [40]

$$\begin{aligned} I = \int \frac{x^3 dx}{a + bx + cx^2} &= \frac{cx(-2b + cx)}{2c^3} + \frac{2b(b^2 - 3ac)}{2c^3\sqrt{-b + 4ac}} \arctan h \left[\frac{b + 2cx}{\sqrt{-b + 4ac}} \right] + \\ &\frac{(b^2 - ac)}{2c^3} \ln(a + bx + cx^2), \end{aligned} \quad (2.71)$$

onde, para nossa expressão

$$a = 1, \quad b = \kappa\sigma_2 \quad e \quad c = \frac{(\kappa\sigma_2)^2}{3}. \quad (2.72)$$

Como solução, obtemos

$$I = \frac{3}{2(\kappa\sigma_2)^2} - \frac{9}{(\kappa\sigma_2)^3} + \frac{9}{(\kappa\sigma_2)^4} \ln \left(1 + \kappa\sigma_2 + \frac{(\kappa\sigma_2)^2}{2} \right) = 3\omega_2(\kappa\sigma_2), \quad (2.73)$$

onde

$$\omega_2(x) = \frac{3}{x^4} \left[\frac{x^2}{6} - x + \ln \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \right], \quad \text{com} \quad x = \kappa\sigma_2. \quad (2.74)$$

Com isto, a contribuição à energia livre de Helmholtz do sistema, devida à interação dipolo-íon (DI), é escrita na forma

$$\frac{\beta F^{DI}}{V} = -\frac{\rho_2\sigma}{T^*\sigma_2} (\kappa\sigma)^2 \omega_2(\kappa\sigma_2), \quad (2.75)$$

tal que a energia livre para o sistema é dada por

$$\beta F = \beta F^{id} + \beta F^{DH} + \beta F^{DI}, \quad (2.76)$$

definindo a chamada teoria DHBjDI [16].

A curva de coexistência é obtida resolvendo o sistema não-linear (2.62). O resultado é apresentado na figura 2.6, para diferentes tipos de empacotamento. Já a localização do ponto crítico, dentro da teoria DHBjDI, é obtida em

$$T_c^* = 0.057405 \quad e \quad \rho_c^* = 0.02781. \quad (2.77)$$

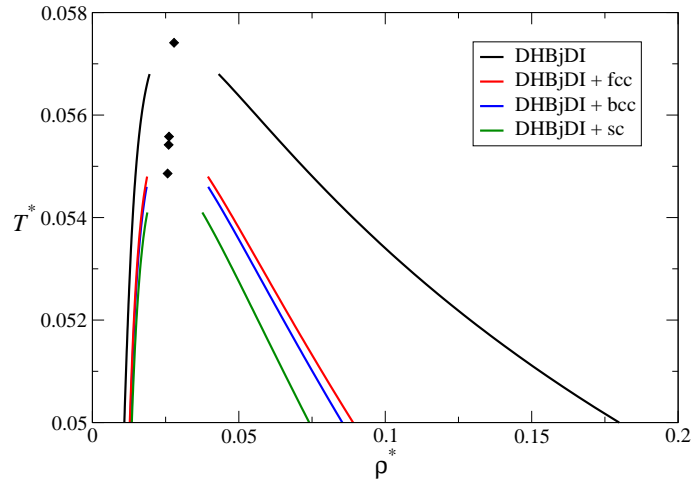


Figura 2.6: Curva de coexistência para um eletrólito RPM para a teoria de DHBjDI e com a adição das interações repulsivas de volume excluído.

Levando em consideração o termo relativo às interações repulsivas de curto alcance, obtemos que $T_c^* = 0.05558$ e $\rho_c^* = 0.026154$ para **fcc**, $T_c^* = 0.05542$ e $\rho_c^* = 0.026041$ para **bcc** e $T_c^* = 0.05486$ e $\rho_c^* = 0.025675$ para **sc**.

A temperatura crítica obtida na teoria DHBjDI é cerca de 15% maior do que o valor obtido através de simulação MC [23], entretanto, nota-se sensivelmente, uma melhoria nas estimativas com relação à teoria DH original, onde o valor era cerca de 26% maior. Em relação à densidade crítica, apesar dos valores possuírem diferenças significativas, o resultado obtido pela teoria DHBjDI produziu uma visível melhoria na concordância com os resultados de simulação, em relação aos resultados obtidos pela teoria DH, mas ainda está bem abaixo dos mais recentes resultado de simulação [23].

Capítulo 3

A interação atrativa de curto alcance via teoria de van der Waals

Neste capítulo iremos discutir a possibilidade de inclusão de uma interação atrativa de curto alcance entre os íons da solução, uma vez conhecida a contribuição eletrostática de longo alcance, a ideia básica é considerar que os íons, positivos e negativos, estejam submetidos a interações eletrostáticas (atrativa ou repulsiva), bem como um tipo de atração que não distingue sua carga elétrica. Assim, dois íons positivos repelem-se eletrostaticamente para qualquer distância, mas atraem-se de forma não eletrostática quando estão próximos uns dos outros. O mesmo é assumido para os íons negativos. Uma possível escolha para esta interação atrativa de curto alcance é aquela descrita pela teoria de van der Waals. Neste capítulo discutiremos o modelo de van der Waals para moléculas neutras, sem nos preocupar com a ligação com o sistema de íons que queremos descrever. Esta ligação será feita nos capítulos posteriores.

3.1 A teoria de van der Waals

A fim de derivar a equação de van der Waals, iremos supor que o sistema é formado por um fluido de moléculas interagentes, onde cada molécula se move de forma independente em um potencial uniforme, cercada por outras moléculas que estão distribuídas de forma aleatória. Como assumimos que as moléculas do nosso sistema não são pontuais, con-

siderando a aproximação de volume livre, nem todo o volume V do sistema está disponível para o movimento de uma dada molécula. Se V é o volume total ocupado pela substância, o volume efetivo utilizado por uma molécula deve ser menor que V . Este volume efetivo disponível para cada molécula será chamado de V_f , tal que

$$V_f = V - NB , \quad (3.1)$$

onde B é o parâmetro que define o tipo de empacotamento.

O próximo passo é considerar a interação entre as partículas, admitindo que estas estão distribuídas de acordo com o fator de Boltzmann $e^{-\varphi/2k_B T}$, onde φ é a energia potencial de interação entre uma molécula e todas as outras do sistema. O fator de 2 no denominador do expoente indica que o volume excluído surge de um par de interação molecular, de tal forma que devemos evitar a dupla contagem, já que metade deste efeito pode ser atribuído a uma molécula. Com estas considerações, a função de partição do nosso sistema neutro será escrita na forma

$$Q = \frac{\xi^N}{N!} , \quad \text{com} \quad \xi = \frac{V_f}{\Lambda^3} e^{-\varphi/2k_B T} . \quad (3.2)$$

Como estamos considerando um sistema de esferas rígidas, na vizinhança de uma molécula, a densidade de outras moléculas deve ser nula entre $r = 0$ e $r = \sigma$. Desta forma, imagina-se que cada molécula esteja localizada no centro de uma esfera de exclusão, onde nenhuma outra pode penetrar, assim como considerado na teoria DH. Além de $r = \sigma$, por outro lado, existem $(N/V)4\pi r^2 dr$ outras moléculas. Assim, a energia potencial de interação φ entre as partículas é dada por

$$\varphi = \int_{\sigma}^{\infty} u(r) \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr . \quad (3.3)$$

Neste trabalho, as interações de curto alcance entre as partículas do sistema são consideradas atrativas. Consequentemente, temos algumas alternativas ao escolher a forma do potencial, tais como o potencial de Lennard-Jones, potencial de poço quadrado, entre outros. Nossa escolha foi o potencial de poço quadrado, dada sua simplicidade, que pode

ser escrito como

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma < r \leq \lambda\sigma, \\ 0, & r > \lambda\sigma, \end{cases} \quad (3.4)$$

onde σ é o diâmetro das moléculas e λ é a largura do poço, ou seja, o alcance da interação.

Assim, em (3.3) teremos

$$\varphi = -\varepsilon \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr, \quad (3.5)$$

que se reduz facilmente para

$$\varphi = -\frac{4\pi}{3} \varepsilon \rho \sigma^3 (\lambda^3 - 1). \quad (3.6)$$

3.2 A energia livre de van der Waals

Conhecendo a energia potencial de interação, podemos calcular a função de partição e, a partir disto, obter a energia livre de poço quadrado SW¹ do sistema

$$\beta F^{\text{vdW}} = -\ln Q. \quad (3.7)$$

Usando (3.2) teremos

$$\beta F^{\text{vdW}} = -\ln \frac{\xi^N}{N!} = \ln N! - N \ln \xi, \quad (3.8)$$

que pode ser simplificada usando Stirling, $\ln x! \approx x \ln x - x$,

$$\beta F^{\text{vdW}} = N \ln N - N - N \ln \xi. \quad (3.9)$$

Usando a expressão para ξ contida em (3.2), podemos escrever a energia livre advinda da teoria van der Waals como

$$\beta F^{\text{vdW}} = N \ln N - N - N \ln \frac{V_f}{\Lambda^3} + \frac{N\varphi}{2k_B T} \quad (3.10)$$

Substituindo a equação (3.1) para o volume livre V_f , podemos obter facilmente

$$\beta F^{\text{vdW}} = N \ln N - N - N \ln \left(\frac{V - NB}{\Lambda^3} \right) + \frac{N\varphi}{2k_B T}, \quad (3.11)$$

¹Abreviação do inglês “square well”

ou, em termos da densidade,

$$\frac{\beta F^{\text{vdW}}}{V} = \rho \ln(\rho \Lambda^3) - \rho - \rho \ln(1 - B\rho) + \frac{\rho\varphi}{2k_B T}. \quad (3.12)$$

Os dois primeiros termos desta expressão são as contribuições de gás ideal, o terceiro é relativo ao efeito de volume excluído e o último é o termo atrativo produzido pelo potencial de poço quadrado.

3.3 A coexistência de fase gás-líquido

De posse da energia livre (3.12), podemos obter a coexistência de fases da teoria van der Waals, resolvendo o sistema (2.47) descrito no capítulo 2. Isto é feito usando as expressões para a pressão

$$\beta p = \rho + \frac{B\rho^2}{1 - B\rho} + \frac{\rho\varphi}{2k_B T}, \quad (3.13)$$

e do potencial químico

$$\beta\mu = \ln(\rho\Lambda^3) - \ln(1 - B\rho) + \frac{B\rho}{1 - B\rho} + \frac{\varphi}{k_B T}. \quad (3.14)$$

O resultado é apresentado na figura 3.1 para diferentes formas de empacotamento B . Observamos uma forte dependência dos parâmetros críticos com os valores de B usados no termo de volume livre da energia livre (3.12). Isto é razoável, uma vez que diferentemente do modelo RPM para eletrólitos, onde a densidade crítica é pequena e varia pouco com a interação de volume excluído, no caso do fluido de van der Waals os parâmetros críticos obtidos por simulação Monte Carlo [46] crescem para

$$k_B T_c \approx 1.218 \quad \text{e} \quad \rho_c \sigma^3 \approx 0.31. \quad (3.15)$$

Estes resultados sugerem que a interação de volume excluído precisa ser analisada com extremo cuidado quando a densidade cresce. Isto é ainda mais importante se pretendemos descrevê-la a partir de uma energia livre simples, como é o caso da forma de volume livre descrita na seção 2.4. Voltaremos a discutir este efeito nos próximos capítulos.

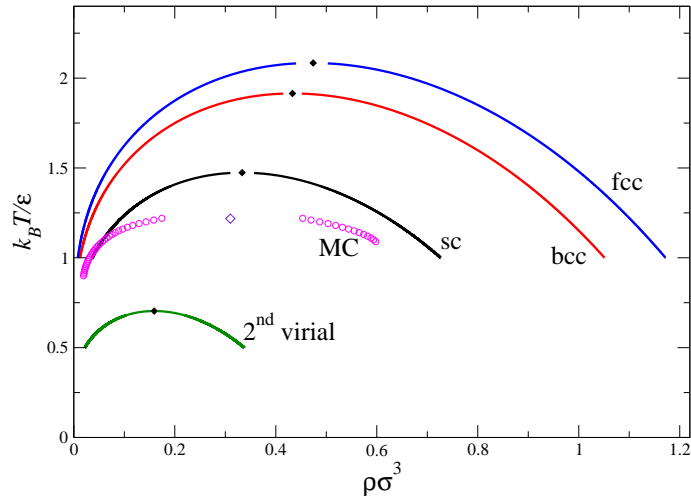


Figura 3.1: Coexistência de fase para um fluido de van der Waals. As formas de empacotamento usadas são fcc ($B \approx 0.71\sigma^3$), bcc ($B \approx 0.77\sigma^3$), sc ($B = \sigma^3$) e 2^{nd} virial ($B \approx 2.1\sigma^3$). Os símbolos são resultados de simulação Monte Carlo [46].

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo faremos a reunião da teoria DHBjDI com a teoria de van der Waals. Nossa intenção é verificar de que forma o comportamento de fase do modelo RPM para eletrólitos se altera com a adição deste potencial de curto alcance. Para este fim, devemos adicionar à energia livre total derivada na teoria DHBjDI, equação (2.76), o último termo da equação (3.12) para a energia livre obtida no capítulo 3, referente à atração produzida pelo poço de potencial quadrado usado na teoria de van der Waals,

$$\beta F^{SW} = -\frac{2\pi}{3} \frac{\varepsilon}{k_B T} V \rho^2 \sigma^3 (\lambda^3 - 1) . \quad (4.1)$$

Com isto, a energia livre total para o sistema se escreve como

$$\beta F = \beta F^{id} + \beta F^{DH} + \beta F^{DI} + \beta F^{HC} + \beta F^{SW} , \quad (4.2)$$

com cada um dos termos obtidos de (2.58), (2.33), (2.75), (2.59) e (4.1), respectivamente.

Nosso objetivo é obter o comportamento de fase do sistema a medida que a intensidade da atração de curto alcance aumenta. Para este fim, precisamos redefinir esta intensidade em termos da energia eletrostática de contato, $E_0 = q^2/D\sigma$, onde σ é o diâmetro dos íons,

$$\varepsilon^* \equiv \frac{\varepsilon}{E_0} = \beta \varepsilon \frac{D\sigma}{\beta q^2} = \beta \varepsilon T^* , \quad (4.3)$$

ou seja,

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} = \frac{\varepsilon^*}{T^*} , \quad (4.4)$$

onde T^* é a temperatura reduzida do sistema. Com isto, a equação (4.1) se reescreve como

$$\beta F^{SW} = -\frac{2\pi}{3T^*} \varepsilon^* V \rho^2 \sigma^3 (\lambda^3 - 1). \quad (4.5)$$

De posse das equações (4.2) e (4.5), podemos calcular a pressão do sistema

$$\begin{aligned} \beta p = & \rho_1 + \rho_2 + \frac{1}{8\pi\sigma^3} \left[2 \ln(1 + \kappa\sigma) - \frac{\kappa\sigma(1 + \kappa\sigma)}{1 + \kappa\sigma} \right] + \frac{B\rho(\rho_1 + \rho_2)}{1 - B\rho} + \\ & \frac{3}{T^*\sigma_2^3} \frac{\rho_2\sigma^3}{(\kappa\sigma_2)^2} \omega_1(\kappa\sigma_2) - \frac{2\pi}{3T^*} \varepsilon^* \rho^2 \sigma^3 (\lambda^3 - 1), \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde

$$\omega_1(x) = \ln \left(1 + x + \frac{x^2}{3} \right) - \left(\frac{x}{2} \right) \frac{2 + 5x/3 + x^2/3}{1 + x + x^2/3}. \quad (4.7)$$

O potencial químico dos íons livres é

$$\begin{aligned} \beta\mu_1 = & \ln \left(\frac{\rho_1\Lambda^3}{2} \right) - \frac{\kappa\sigma}{2T^*(1 + \kappa\sigma)} - \ln(1 - B\rho) + \frac{B(\rho_1 + \rho_2)}{1 - B\rho} + \\ & \frac{12\pi}{T^*\sigma_2} \frac{\rho_2\sigma}{(\kappa\sigma_2)^4} \omega_1(\kappa\sigma_2) - \frac{4\pi}{3T^*} \varepsilon^* \rho\sigma^3 (\lambda^3 - 1), \end{aligned} \quad (4.8)$$

e dos dipolos,

$$\beta\mu_2 = \ln \left(\frac{\rho_2\Lambda^6}{\zeta_2} \right) + 2B \frac{\rho_1 + \rho_2}{1 - B\rho} - \ln(1 - B\rho) - \frac{(\kappa\sigma_2)^2 \sigma^3}{T^* \sigma_2^3} \omega_2(\kappa\sigma_2) - \frac{8\pi}{3T^*} \varepsilon^* \rho\sigma^3 (\lambda^3 - 1), \quad (4.9)$$

onde

$$\omega_2(x) = \frac{3}{x^4} \left[\ln \left(1 + x + \frac{x^2}{3} \right) - x + \frac{x^2}{6} \right]. \quad (4.10)$$

Como queremos analisar o comportamento do sistema com as variações de ε , precisamos fixar os valores de λ e B , o alcance da atração não-eletrostática e o parâmetro de empacotamento, respectivamente. Evidentemente, esta escolha não é única. Por exemplo, se λ for menor que 1.25 vezes o diâmetro das partículas a transição gás-líquido descrita no capítulo 3 desaparece completamente [47]. Por outro lado, a mudança de B tem forte impacto na separação de fase, principalmente na região de alta densidade. Assim, nossa escolha foi fixar os valores de λ e B de tal forma que a energia livre (4.2) para ε grande reproduza os resultados de simulação, $T_c^* = 1.218$ e $\rho_c^* = 0.31$ [32]. Isto é conseguido quando

$$B/\sigma^3 \approx 1.1192 \quad \text{e} \quad \lambda \approx 1.4474. \quad (4.11)$$

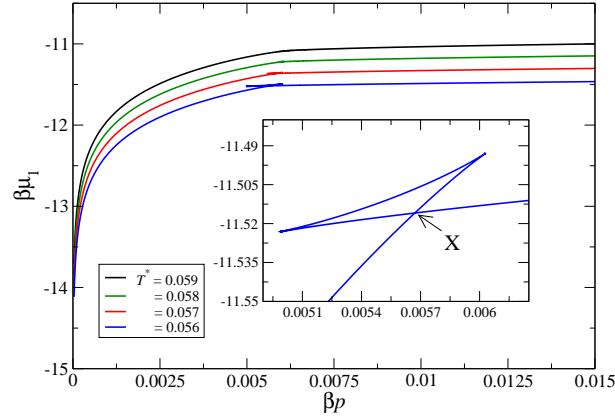


Figura 4.1: Pressão versus potencial químico dos íons livres para $\varepsilon^* = 0.015$, desde uma isoterma supercrítica ($T^* = 0.059$) até uma sub-crítica ($T^* = 0.056$), onde uma coexistência gás-líquido é claramente indicada (ponto X no quadro em destaque).

A termodinâmica do sistema é obtida da solução do sistema de equações não-lineares (2.62), exatamente da mesma forma como no capítulo 2. Como a solução deste sistema exige uma boa aproximação inicial para as suas raízes, com a introdução do termo de curto alcance representado pelo fator ε , esta tarefa pode ser tornar difícil. Para contornar tal dificuldade, analisaremos a estabilidade do nosso sistema de uma forma alternativa, através do comportamento da pressão, equação (4.6), com a densidade total do sistema. Como esta equação é função das densidades dos íons livres e dos dipolos, precisamos achar uma forma de calcular os valores de ρ_1 e ρ_2 para um dado valor de densidade total ρ . Isto pode ser feito usando a reação química do sistema, tal que para uma dada isoterma T os valores de ρ_1 e ρ_2 são obtidos a partir da solução do sistema

$$\rho = \rho_1 + 2\rho_2 \quad \text{e} \quad \beta\mu_2 = 2\beta\mu_1, \quad (4.12)$$

onde a pressão e os potenciais químicos podem ser facilmente calculados.

Começamos nossa análise na região de ε pequeno, onde o comportamento de fase é controlado pelos termos eletrostáticos. Na figura 4.1 mostramos o gráfico $\beta p \times \beta\mu_1$ de $\varepsilon^* = 0.015$ para algumas isotermas, onde uma separação de fase é claramente indicada.

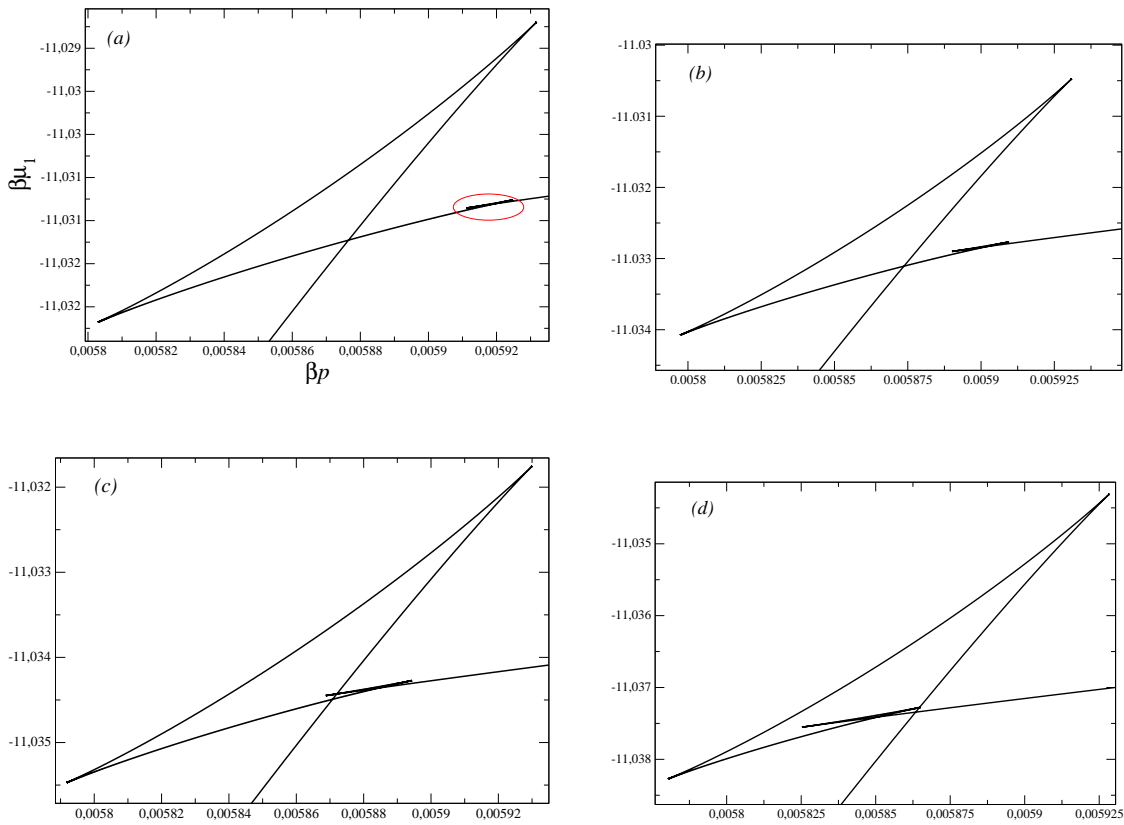


Figura 4.2: Pressão versus potencial químico dos íons livres para $\varepsilon^* = 0.020$ e (a) $T^* = 0.05958$, (b) $T^* = 0.05957$, (c) $T^* = 0.05956$ e (d) $T^* = 0.05954$. Na figura (a) indicamos o aparecimento de uma segunda separação de fase.

Nesta região de ε , para os valores da pressão e do potencial químico na coexistência, e os correspondentes valores de densidade associados, podemos identificar esta separação como do tipo gás-líquido.

Aumentamos então a intensidade da atração de curto alcance para $\varepsilon^* = 0.020$. Neste caso, como mostra a figura 4.2, além da separação gás-líquido da figura 4.1, uma segunda separação de fase eventualmente torna-se estável, figura 4.2 (a). A evolução destas duas coexistências com a variação da temperatura pode ser acompanhada na figura 4.2, desde o ponto em que as duas separações de fase são estáveis em (a), até que uma delas torna-se metaestável em (d). Pelos valores de pressão e potencial químico nestas duas situações de coexistência de fases, podemos inferir que a segunda separação, em destaque na figura

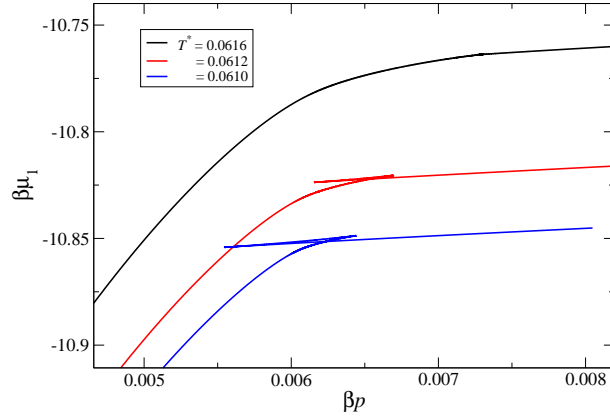


Figura 4.3: Pressão versus potencial químico dos íons livres para $\varepsilon^* = 0.0215$. Novamente apenas uma separação de fase é observada.

4.2 (a), se dá entre duas fases líquidas de densidades intermediárias. Outra característica importante da coexistência em destaque é seu rápido desaparecimento a medida que a temperatura é reduzida. Isto sugere uma diferença pequena entre as densidades que coexistem, o que torna sua identificação a partir da solução do sistema não-linear (2.62) extremamente difícil, senão impossível. A alternativa neste caso é usar os gráficos da figura 4.2 e obter os valores de densidade diretamente dos pontos de coexistência. Isto é feito procurando as densidades que possuem os mesmos valores de pressão e potencial químico dos íons livres (ponto X da figura 4.1) ou dos dipolos.

Para verificar se tal ocorrência é sempre observada, aumentamos para $\varepsilon^* = 0.0215$ o valor da intensidade da atração de curto alcance. O resultado é apresentado na figura 4.3, onde se percebe claramente que apenas uma separação de fase é encontrada. Pelos valores de pressão e potencial químico na coexistência, verifica-se que a diferença de densidade entre as duas fases é grande, tal que a separação é novamente do tipo gás-líquido.

Os resultados para diferentes valores de ε podem ser reunidos na figura 4.4, onde as curvas de coexistência para pequenos valores de ε são apresentados. De imediato, podemos verificar a existência de comportamentos distintos, dependendo da intensidade da atração

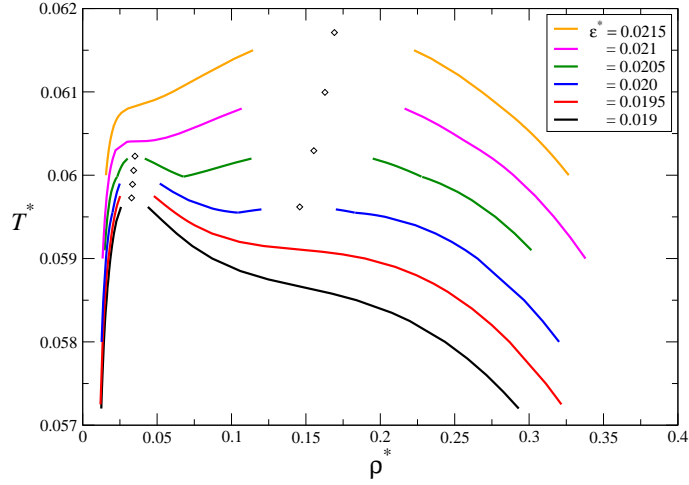


Figura 4.4: Coexistência de fases na região de ε pequeno.

de curto alcance. Para $\varepsilon^* \leq 0.0195$ a separação de fase é do tipo gás-líquido, com a curva de coexistência com a topologia típica do modelo RPM (veja curvas do capítulo 2). A única diferença observada é no ramo líquido, onde percebe-se uma acentuada deformação, que aumenta com o crescimento de ε . De fato, entre $\varepsilon^* = 0.0195$ e 0.020 esta deformação eventualmente transforma-se numa segunda coexistência, como mostrado na figura 4.2, que associamos com uma separação líquido-líquido terminando num segundo ponto crítico. O interessante é que nesta região de valores de ε os dois pontos críticos são igualmente estáveis. A medida que aumentamos a intensidade ε o ponto crítico de RPM (região de baixa densidade) torna-se metaestável, tal que o sistema é dominado pela atração de curto alcance descrita pela teoria de van der Waals, com a manutenção de apenas um ponto crítico de densidade intermediária, para $\varepsilon^* \geq 0.021$.

Para determinar os pontos críticos para os diferentes valores de ε da figura 4.4, usamos a definição (2.48), calculando numericamente as derivadas da pressão em relação à densidade total dos íons, conforme figura 4.5. Por exemplo, para $\varepsilon^* = 0.0205$, onde a figura 4.4 indica a existência de duas separações de fase com dois pontos críticos, este procedimento numérico obtém um ponto crítico em $(cp_1) T_c^* \approx 0.0602945$ e $\rho_c \approx 0.155304$, e outro em

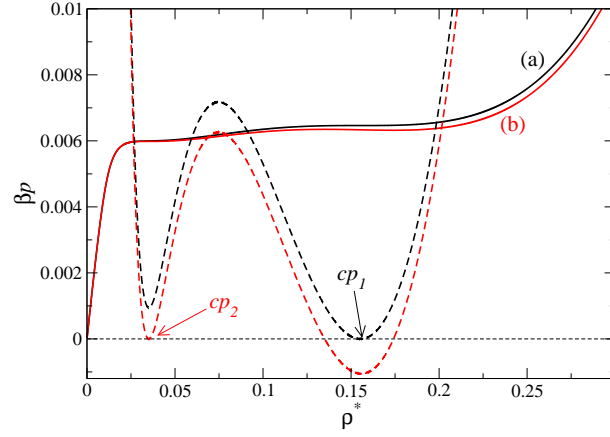


Figura 4.5: Comportamento da pressão para duas isothermas críticas para $\varepsilon^* = 0.0205$. As curvas sólidas são para (a) $T_c^* \approx 0.0602945$ e (b) $T_c^* \approx 0.0602283$. As linhas tracejadas são as primeiras derivadas da pressão, usadas para estimar os valores das densidades críticas em cp_1 e cp_2 .

(cp_2) $T_c^* \approx 0.0602283$ e $\rho_c \approx 0.0351157$.

Como interpretar este comportamento de fase em termos da competição entre RPM e van der Waals? Na região de ε pequeno as energias livres advindas do modelo RPM dominam a termodinâmica do sistema. O único efeito da energia de van der Waals é aumentar a temperatura crítica a medida que ε aumenta, enquanto a densidade crítica varia muito pouco, conforme figura 4.4. Nesta região a separação de fase produzida pela teoria van der Waals é totalmente metaestável, encerrada dentro da coexistência gás-líquido do modelo RPM. O único efeito deste comportamento metaestável é percebido pela perturbação do ramo líquido das curvas na figura 4.4. Esta deformação pode ser atribuída ao formato da região crítica em fluidos RPM e van der Waals, que são evidentemente diferentes [29, 32], como foi discutido nos capítulos 2 e 3. A medida que ε aumenta a separação de fase governada por van der Waals torna-se estável, com o surgimento de um segundo ponto crítico, além daquele produzido por RPM na região de baixa densidade. Para um intervalo pequeno de valores de ε estes dois pontos críticos coexistem. A partir de um certo valor de ε a termodinâmica do sistema é governada por van der Waals, já que o ponto crítico de RPM

torna-se metaestável, desaparecendo completamente no interior da separação gás-líquido de van der Waals, conforme a figura 4.4 a partir de $\varepsilon^* = 0.021$.

A dinâmica de fase observada na figura 4.4 é a mesma obtida por Ciach e Stell em sua aproximação de campo para o modelo RPM com interações de curto alcance [27, 28, 29]. Evidentemente nossa abordagem não é comparável com estes estudos, uma vez que o modelo de Ciach e Stell discutem a possibilidade da coexistência entre pontos críticos e tricríticos dentro do modelo RPM [29], enquanto que na nossa abordagem apenas pontos críticos são produzidos. Outro ponto importante é a total ausência deste comportamento de fase em simulações Monte Carlo no contínuo [32]. De fato, usando a técnica de discretização do espaço de simulação Diehl e Panagiotopoulos [32, 33, 34] foram capazes que caracterizar o comportamento de fase do modelo RPM, quando interações de curto alcance atrativas [32], repulsivas [33] e de exclusão de primeiros vizinhos [34] estão presentes. Muito embora o diagrama de fase encontrado para simulações na rede tenha sido muito rico, com a possibilidade de coexistência de pontos críticos e tricríticos [32], separações de fase de ordem-desordem, nenhuma evidência de comportamento análogo ao da figura 4.4 foi encontrada para simulações no contínuo [32]. Uma possível explicação para este fato está no valor da densidade crítica para o modelo RPM puro em simulações Monte Carlo Grande Canônico (GCMC), $\rho_c^* \approx 0.0809$ [32]. Como o ponto crítico de baixa densidade que encontramos na figura 4.4 tem um valor muito pequeno, $\rho_{c2}^* \approx 0.035$, a região de ε pequeno a partir da teoria DHBjDI não é comparável com GCMC. Ainda assim, uma análise mais rigorosa poderia ser feita com GCMC, variando, por exemplo, a extensão λ do potencial de poço quadrado usado nas simulações, já que o diagrama de fase é extremamente sensível ao valor de λ .

Embora a região de ε pequeno dentro do nosso modelo não tenha correspondência com os resultados de simulação [32], a medida que seu valor cresce a partir de $\varepsilon^* \leq 0.021$ a concordância com GCMC torna-se muito boa. Na figura 4.6 apresentamos o comportamento das densidades críticas, total, dos íons livres e dipolos, $\rho = \rho_1 + 2\rho_2$, ρ_1 e ρ_2 , respectivamente, e o comportamento da temperatura crítica como função do valor da intensidade da interação de curto alcance, ε . Percebe-se que até $\varepsilon^* = 0.1$ a densidade de dipolos e íons livres têm um

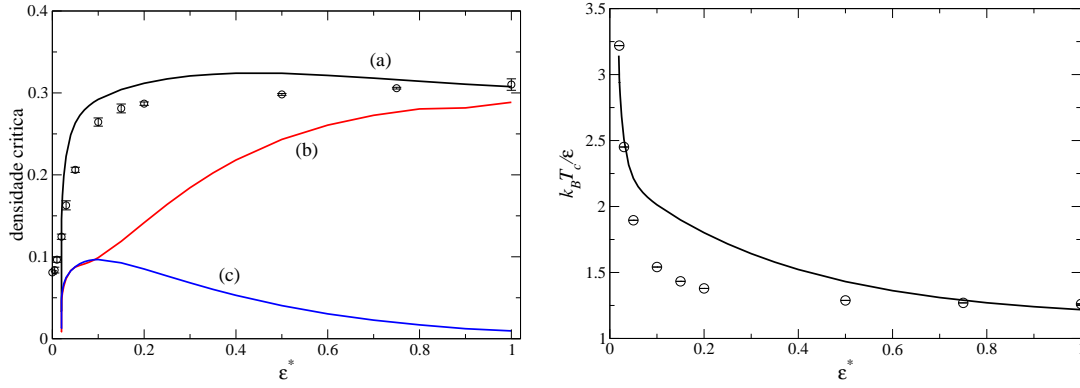


Figura 4.6: Comportamento da (a) densidade crítica total, (b) densidade crítica dos íons livres e (c) dos dipolos em função da intensidade ε . Na figura da direita temos o comportamento da temperatura crítica. Os símbolos são os resultados de simulação GCMC [32].

crescimento similar, divergindo a partir deste ponto. Isto se deve ao valor da temperatura crítica para $\varepsilon^* = 0.1$, da ordem de $T_c^* \approx 0.2$, alta o suficiente para que a formação dos dipolos deixe de ser energeticamente favorável. É o que se vê na figura 4.6, com a densidade dos dipolos diminuindo gradativamente com o crescimento de ε (consequentemente com T_c^*), enquanto a densidade dos íons livres cresce significativamente. Assim, para ε grande não é errado dizer que a maior parte dos íons encontra-se livre na solução. Este é basicamente o resultado das simulações de Diehl e Panagiotopoulos, como pode ser verificado na figura 6 da Ref. [32]. Entretanto, diferentemente do nosso resultado, nas simulações esta transição entre o comportamento de RPM para poço quadrado se dá de forma contínua.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho estudamos o modelo primitivo restrito (RPM) para um eletrólito simples, quando, além do potencial eletrostático usual $1/r$, adicionamos um potencial de interação atrativo de curto alcance. Nosso objetivo era investigar o comportamento de fase do modelo RPM a medida que a intensidade da interação de curto alcance fosse aumentada. Para tanto, utilizamos o ferramental da teoria Debye-Hückel-Bjerrum [5, 6] com o acréscimo da interação dipolo-íon (DHBjDI), desenvolvida por Fisher e Levin [14], juntamente com o modelo de van der Waals para sistemas neutros.

Para tanto, iniciamos com uma revisão extensiva do modelo DHBjDI. Derivamos cada um dos termos da energia livre total que define o modelo, dando especial atenção à obtenção dos termos eletrostáticos. Discutimos o conceito de blindagem eletrostática proposto por Debye e Hückel, efeito responsável pela contribuição atrativa necessária para a produção de uma separação de fase do tipo gás-líquido. Obtivemos o diagrama de coexistência de fase gás-líquido para o caso de um eletrólito formado apenas por íons livres, comparando com os resultados de simulação, para diferentes formas de representação para a interação de volume excluído. Como este nível de aproximação não reproduz os resultados de simulação, introduzimos o conceito de pareamento de íons, ou dipolos, proposto por Bjerrum [6]. Analisamos as diferentes formas de definição destes pares de íons, dando especial atenção à construção da função de partição interna de associação. Introduzimos o termo à energia livre responsável pela interação entre estes dipolos e os íons livres na solução. Novamente,

obtivemos a coexistência de fases dentro da chamada teoria DHBjDI, para diferentes formas de empacotamento descritos pela interação de volume excluído, procurando estabelecer comparações com os resultados de simulação Monte Carlo.

Em seguida, introduzimos um modelo do tipo van der Waals para representar um potencial de curto alcance atrativo entre os íons. Para este potencial de interação propusemos uma forma de poço quadrado, que não distingue a carga dos íons. A ideia foi combinar este potencial dentro do modelo RPM para eletrólitos. Verificamos, então, como é o comportamento de fase da teoria de van der Waals para sistemas neutros, através da construção de uma energia livre que representa este sistema. A partir disto, obtivemos o diagrama de fase para diferentes formas de representação da interação de volume excluído, comparando com resultados de simulação Monte Carlo.

Tendo revisado os componentes eletrostáticos e neutros, reunimos a teoria van der Waals com o modelo RPM, na chamada teoria DHBjDI+SW, onde os íons que constituem o eletrólito interagem através de potenciais eletrostáticos e atrativos de curto alcance. A partir da energia livre total assim construída, derivamos a pressão e os potenciais químicos das espécies que constituem nosso sistema. Com isto, toda a termodinâmica pode ser investigada como função da competição entre o comportamento iônico, descrito pelo modelo RPM, e a atração de curto alcance descrita pelo modelo de van der Waals. Começamos com o domínio de ε , parâmetro que mede a intensidade desta atração de van der Waals, tendo um valor pequeno em relação à energia eletrostática de contato. Neste caso, a termodinâmica do sistema é governada pelos termos eletrostáticos, tal que o comportamento de fase é do tipo RPM, com uma separação de fase gás-líquido que termina num ponto crítico. O único efeito da atração de curto-alcance é observado sobre a coexistência de fase na forma de uma deformação no ramo líquido, que cresce a medida que ε cresce. Esta deformação é resultado da existência de uma separação gás-líquido de van der Waals, que se encontra totalmente encerrada dentro da coexistência gás-líquido de RPM, ou seja, metaestável. Como um ponto crítico está associado com grandes flutuações de densidade, a existência de um ponto crítico do tipo van der Waals dentro da região de coexistência de RPM perturba o ramo

líquido fortemente. Este mesmo efeito foi observado em simulações Monte Carlo para o modelo RPM [32].

A medida que ε cresce esta deformação aumenta, até que, eventualmente, entre $\varepsilon^* = 0.0195$ e 0.020 a coexistência gás-líquido de van der Waals torna-se estável. Neste caso, verificamos que dois pontos críticos estão presentes: um de baixa densidade, associado com uma transição gás-líquido de RPM, e outro de densidade mais alta, associado com o modelo de van der Waals. Esta coexistência de dois pontos críticos não permanece por um intervalo de valores de ε grande. De fato, a partir de $\varepsilon^* \geq 0.021$ é o ponto crítico de RPM que se torna metaestável, encerrado na coexistência gás-líquido de van der Waals. Aumentando ainda mais o valor de ε o termo de van der Waals domina ainda mais o comportamento de fase do sistema, eliminando quase por completo a influência da parte eletrostática do modelo, tal que o comportamento de fase e os correspondentes ponto críticos são aqueles advindos do modelo de van der Waals.

O comportamento de fase que obtivemos é qualitativamente o mesmo daquele observado nos modelos de campo de Ciach e Stell [27, 28, 29] e nas simulações Monte Carlo de Diehl e Panagiotopoulos [32, 33, 34]. Neste estudos, o modelo RPM na presença de potenciais competitivos foi exaustivamente explorado, em especial para o caso de íons numa rede. Neste caso, um diagrama muito rico foi encontrado. Para o caso de termos atrativos de curto alcance, a mesma dinâmica que encontramos com o aumento desta atração foi observada. Entretanto, como os íons estão dispostos numa rede, a evolução encontrada refere-se à transição de ordem-desordem presente nestes sistemas. No caso do contínuo, por outro lado, enquanto Ciach e Stell [27] sugerem a existência de pontos tricríticos, as simulações Monte Carlo parecem não encontrar qualquer evidência de tricriticalidade [32]. Além disto, diferentemente dos nossos resultados, estas simulações não encontram qualquer evidência de dois pontos críticos estáveis. Embora o limite de ε grande que obtivemos é o mesmo dos resultados de simulação, a região de ε pequeno ainda precisa de validação de simulação Monte Carlo.

Quais são as perspectivas deste trabalho? Será que os dois pontos críticos estáveis

que obtivemos podem ser encontrados em simulação no contínuo? No caso de misturas binárias simétricas, estudos de simulação Monte Carlo [48] com potencias de curto alcance do tipo poço quadrado encontraram uma variedade muito grande de diagramas de fase. De fato, quando a extensão do poço (λ no nosso modelo) é usada como medida de intensidade relativa da interação entre as diferentes espécies da mistura, pontos críticos, tricríticos e pontos terminais críticos foram encontrados. Para o caso de fluidos iônicos simétricos, por outro lado, ainda não se encontrou análogo do caso das misturas. Nas simulações Monte Carlo de 2003 [32], por exemplo, apenas o caso $\lambda = 1.5$ foi testado no caso com $\zeta = 10$, que corresponde ao comportamento do contínuo. Certamente outros valores de λ deveriam ser analisados, pois como discutido no capítulo 4 a extensão do poço quadrado tem forte influência sobre o diagrama de fase em fluidos complexos.

Apêndice A

Blindagem eletrostática de Debye-Hückel

Em um sistema constituído por cátions (N_+) e ânions (N_-) em mesma quantidade, a eletroneutralidade global da solução é assegurada, mas existem flutuações contínuas do potencial elétrico, o que pode ser determinado através da equação de Poisson. Este é um problema bastante complexo, o qual ainda está longe de ter uma solução exata.

Uma primeira explicação interessante, foi abordada na clássica teoria de Debye-Hückel. Para um melhor entendimento, começaremos por esboçar a idealização do modelo.

O primeiro passo é supor que os íons positivos (de carga $+q$) são estáticos e formam uma densidade uniforme ρ_0^+ . A densidade de íons negativos será tratada por ρ^- , a qual flutuará ponto a ponto, sujeita à neutralidade global da solução,

$$\int \rho^-(\vec{r}) d\vec{r} = V \rho_0^+, \quad (\text{A.1})$$

sendo a densidade elétrica total do sistema $\rho(\vec{r})$, função da densidade de íons positivos e negativos, dada por

$$\rho(\vec{r}) = q[\rho_0^+ - \rho^-(\vec{r})]. \quad (\text{A.2})$$

A densidade total é, em média, nula, mas esta sofre flutuações no potencial elétrico $\varphi(\vec{r})$. Os íons positivos, por outro lado, induzem um potencial externo que contorna ponto a ponto o potencial induzido pela distribuição uniforme. Assim, considerando a energia livre como função da densidade total de íons, temos

$$F[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \varphi_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.3})$$

onde o segundo termo, do lado direito da equação, é dependente de todos os constituintes do sistema. A energia livre por unidade de volume f , é função da densidade elétrica e supostamente conhecida.

A distribuição de equilíbrio é encontrada através da minimização da energia livre,

$$F[\rho(\vec{r})] + \frac{\mu}{q} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.4})$$

onde a quantidade μ/q é apenas um parâmetro de Lagrange.

Precisamos conhecer o potencial total da solução, o qual é a soma do potencial elétrico e do potencial externo induzido pelos íons positivos, de forma que

$$\varphi_{\text{tot}}(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + \varphi_{\text{ext}}(\vec{r}). \quad (\text{A.5})$$

Admitimos que estamos trabalhando com um gás suficientemente diluído, assim

$$\mu(\vec{r}) = \left(\frac{\partial f}{\partial N} \right) \approx \frac{1}{\beta} \log [\rho^-(\vec{r}) \Lambda^3], \quad (\text{A.6})$$

sendo $\mu(\vec{r})$ o potencial químico da densidade de íons livres e Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie. A constante μ é o potencial químico para a densidade uniforme, assim

$$\rho^-(\vec{r}) = \rho_0^+ e^{\beta q \varphi_{\text{tot}}(\vec{r})}, \quad (\text{A.7})$$

esta expressão mostra que o potencial total é pequeno se $\beta q \varphi_{\text{tot}}(\vec{r}) \ll 1$, ou seja, as flutuações de energia são pequenas se comparadas com a energia térmica.

Este resultado, já esperado, determina o potencial sentido pelo íon positivo, suposto em repouso, e sua distribuição espacial através do sistema de Boltzmann. Este resultado é apenas uma aproximação.

Agora, admitindo um potencial “pequeno”, podemos linearizar a densidade de carga, de forma que

$$\rho(\vec{r}) = q[\rho_0^+ - \rho^-(\vec{r})] \approx -q\rho_0^+(e^{\beta q \varphi_{\text{tot}}(\vec{r})} - 1) \approx -\beta\rho_0^+ q^2 \varphi_{\text{tot}}(\vec{r}). \quad (\text{A.8})$$

Tendo obtido a densidade total do sistema, podemos obter o potencial elétrico total induzido, pois este é função da densidade de íons do sistema, e devido a densidade de cargas positivas assumidas como estáticas, ou seja,

$$\Delta\varphi_{\text{tot}}(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}[\rho(\vec{r}) + \rho_{\text{ext}}(\vec{r})]. \quad (\text{A.9})$$

Neste caso, a equação de Poisson é facilmente integrável, sendo as constantes de integração determinadas pela condição de que o potencial deve se anular no infinito, e para curtas distâncias, este se identifica pelo potencial da carga positiva. Com isto, temos

$$\varphi_{\text{tot}}(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi D} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (\text{A.10})$$

onde $1/\kappa$ é o comprimento de blindagem de Debye, sendo

$$\kappa = \sqrt{\frac{\beta\rho_0^+q^2}{D}}. \quad (\text{A.11})$$

Esta quantidade representa a distância além da qual, a partícula central considerada, está protegida eletricamente por partículas de sinal oposto. Esta forma do potencial foi reencontrada por Yukawa, muito tempo depois de Debye, em sua teoria sobre forças nucleares. É conhecido como potencial de Yukawa.

O potencial induzido pela distribuição de carga induzida é finito na origem, e a grandes distâncias, cancela o potencial coulombiano da carga positiva.

Referências Bibliográficas

- [1] HUANG, K. *Statistical mechanics*. New York: John Wiley, 1987.
- [2] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [3] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [4] LEVIN, Y. Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Rep. Prog. Phys.*, v. 65, p. 1577, 2002.
- [5] DEBYE, P.; HÜCKEL, E. The theory of electrolytes. i. lowering of freezing point and related phenomena. *Phys. Z.*, v. 24, p. 185, 1923.
- [6] BJERRUM, N. *Mat.-Fys. Medd.*, v. 7, p. 1, 1926.
- [7] MCGAHAY, V.; TOMOZAWA, M. The origin of phase-separation in silicate melts and glasses. *J. Non-Crys. Solids*, v. 109, p. 27, 1989.
- [8] MCGAHAY, V.; TOMOZAWA, M. Correspondence of phase separation in several charged particle systems. *J. Chem. Phys.*, v. 97, p. 2609, 1992.
- [9] EBELING, W. Possibility of diffusion instabilities in non-aqueous weak electrolytes. *Z. Phys. Chem.*, v. 247, p. 340, 1971.
- [10] CHASOVSHIKH, V. P.; VORONTOV-VELIAMINOV, P. N.; EL'YASHEVICH, A. M. *Dokl. Akad. Nauk. Tadzhiksko SSR*, v. 16, p. 23, 1973.

- [11] STELL, G.; WU, K. C.; LARSEN, B. Critical point in a fluid of charged hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, v. 37, p. 1369, 1976.
- [12] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Critical parameters of the restricted primitive model. *J. Chem. Phys.*, v. 116, p. 3007, 2002.
- [13] LÜIJTEN, E.; FISHER, M. E.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Universality class of criticality in the restricted primitive model electrolyte. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, p. 185701, 2002.
- [14] FISHER, M. E.; LEVIN, Y. Criticality in ionic fluids: Debye-Hückel theory, Bjerrum, and beyond. *Phys. Rev. Lett.*, v. 71, p. 3826, 1993.
- [15] LEVIN, Y.; LI, X.-J.; FISHER, M. E. Coulombic criticality in general dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 73, p. 2716, 1994.
- [16] LEVIN, Y.; FISHER, M. E. Criticality in the hard-sphere ionic fluid. *Physica A*, Amsterdam, v. 225, p. 164, 1996.
- [17] PITZER, K. S. Critical phenomena in ionic fluids. *Acc. Chem. Res.*, v. 23, p. 333, 1990.
- [18] SINGH, R. R.; PITZER, K. S. Nearcritical coexistence curve and critical exponent of an ionic fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 92, p. 6775, 1990.
- [19] JAPAS, M. L.; LEVELT-SENGERS, J. M. H. Critical-behavior of a conducting ionic solution near its consolute point. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 5361, 1990.
- [20] NARAYANAN, T.; PITZER, K. S. Critical-behavior of ionic fluids. *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 9170, 1994.
- [21] WIEGAND, S.; LEVELT-SENGERS, J. M. H.; ZHANG, K. J.; BRIGGS, M. E.; GAMMON, R. W. Discrepancies in turbidity measurements in the ionic binary mix-

- ture triethyl n-hexyl ammonium triethyl n-hexyl boride in diphenyl ether. *J. Chem. Phys.*, v. 106, p. 2777, 1997.
- [22] KIM, Y. C.; FISHER, M. E. Discretization dependence of criticality in model fluids: A hard-core electrolyte. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 185703, 2004.
- [23] KIM, Y. C.; FISHER, M. E.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Universality of ionic criticality: Size- and charge-asymmetric electrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 195703, 2005.
- [24] WEINGARTNER, H.; SCHOER, W. Criticality of ionic fluids. *Adv. Chem. Phys.*, v. 116, p. 1, 2001.
- [25] BIANCHI, H. L.; JAPAS, M. L. Phase equilibria of a near-critical ionic system. critical exponent of the order parameter. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 10472, 2001.
- [26] PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; KUMAR, S. K. Large lattice discretization effects on the phase coexistence of ionic fluids. *Phys. Rev. Lett.*, v. 83, p. 2981, 1999.
- [27] CIACH, A.; STELL, G. Field-theoretic approach to ionic systems: Criticality and tricriticality. *J. Mol. Phys. Liq.*, v. 87, p. 255, 2000.
- [28] CIACH, A.; STELL, G. Why the ising and continuous-space models of ionic systems exhibit essentially different critical behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 382, 2001.
- [29] CIACH, A.; STELL, G. Effect of competition between coulomb and dispersion forces on phase transitions in ionic systems. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 3617, 2001.
- [30] CIACH, A.; STELL, G. Effect of space discretization on phase diagrams in ionic systems: A field-theoretic approach. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 060601, 2003.
- [31] CIACH, A.; STELL, G. Criticality, tricriticality, and crystallization in discretized models of electrolytes. *Phys. Rev. E*, v. 70, p. 016114, 2004.

- [32] DIEHL, A.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase transitions and tricriticality in the lattice restricted primitive model supplemented by short-range interactions. *J. Chem. Phys.*, v. 118, p. 4993, 2003.
- [33] DIEHL, A.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase diagrams in the lattice rpm model: From order-disorder to gas-liquid phase diagram. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 046118, 2005.
- [34] DIEHL, A.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase behavior of the lattice restricted primitive model with nearest-neighbor exclusion. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 194509, 2006.
- [35] STELL, G. Criticality and phase transitions in ionic fluids. *J. Stat. Phys.*, v. 78, p. 197, 1995.
- [36] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. On the equivalence of continuum and lattice models for fluids. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 7132, 2000.
- [37] HILL, T. *Statistical mechanics*. McGraw-Hill, 1956.
- [38] REICHL, L. E. *A modern course in statistical physics*. United States of America: Wiley-Interscience, 1998.
- [39] GREINER, W.; NEISE, L.; ST *Thermodynamics and statistical mechanics*.
- [40] GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. *Table of integrals, series and products*. Moscow: Matematicheskoy Literatuy, 1963.
- [41] GILKERSON, W. R. Application of free volume theory to ion pair dissociation constants. *J. Chem. Phys.*, v. 25, p. 1199, 1956.
- [42] GILKERSON, W. R. The importance of the effect of the solvent dielectric constant on ion-pair formation in water at high temperatures and pressures. *J. Phys. Chem.*, v. 74, p. 746, 1970.

- [43] FUOSS, R. M. Ionic association. iii. the equilibrium between ion pairs and free ions. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 80, p. 5059, 1958.
- [44] YOKOYAMA, H.; YAMATERA, H. A theory of ion association as a complement of the debye-hckel theory. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 48, p. 1770, 1975.
- [45] EBELING, W. Theory of bjerrum ion association in electrolytes. *Z. Phys. Chem.*, v. 238, p. 400, 1968.
- [46] ORKOULAS, G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase behavior of the restricted primitive model and square-well fluids from monte carlo simulations in the grand canonical ensemble. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 1581, 1999.
- [47] LIU, H.; GARDE, S.; KUMAR, S. Direct determination of phase behavior of square-well fluids. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 174505, 2005.
- [48] WILDING, N. B.; SCHMID, F.; NIELABA, P. Liquid-vapor behavior of a symmetrical binary mixture. *Phys. Rev. E*, v. 58, p. 2201, 1998.