
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

**RESPOSTA ELÉTRICA DE UMA
CÉLULA ELETROLÍTICA NA
PRESENÇA DE ADSORÇÃO,
GERAÇÃO E RECOMBINAÇÃO DE
ÍONS**

JAMILE LORENA DE PAULA

Departamento de Física
Avenida Colombo, 5790 - 87020-900 Maringá, Paraná, Brasil

Maringá – 09 de Março de 2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Jamile Lorena de Paula

RESPOSTA ELÉTRICA DE UMA CÉLULA
ELETROLÍTICA NA PRESENÇA DE
ADSORÇÃO, GERAÇÃO E RECOMBINAÇÃO
DE ÍONS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da
Universidade Estadual de Maringá
como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Física.

Maringá – 09 de Março de 2012

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

D419r De Paula, Jamile Lorena
Resposta elétrica de uma célula eletrolítica na
presença da adsorção, geração e recombinação de íons
/ Jamile Lorena de Paula. -- Maringá, 2012.
69 f. : il. col., figs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Adsorção iônica. 2. Íons - Geração e
recombinação. 3. Espectroscopia de impedância. I.
Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.

CDD 22.ed. 530.1

SOI-000543

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
1 Introdução	7
2 Fundamentos Teóricos	10
2.1 Impedância	10
2.1.1 Resistores em corrente alternada	12
2.1.2 Indutores em corrente alternada	12
2.1.3 Capacitores em corrente alternada	13
2.2 Funções relacionadas	13
2.2.1 Constante dielétrica e permissividade dielétrica	13
2.2.2 Admitância	14
2.3 O experimento	14
2.4 Modelos teóricos: a aproximação do contínuo	15
2.4.1 Propriedades elétricas	16
2.4.2 Difusão	17
2.4.3 Adsorção	18
3 O papel dos íons na espectroscopia de impedância	22
3.1 Proposição do Problema	22
3.1.1 O caso dos íons com a mesma mobilidade	25
3.1.2 O efeito de diferentes mobilidades iônicas	33

4	Impedância elétrica na presença da geração e recombinação dos íons	42
4.1	Equações fundamentais	42
4.2	O caso em que $D_p = D_m = D$ e $D_n \neq D$	46
4.3	O caso em que $D_p = D_n = 0$ e $D_m = D \neq 0$	50
5	Influência da adsorção iônica na impedância elétrica	56
5.1	Equações fundamentais	56
	Referências Bibliográficas	68

Agradecimentos

Aos meus pais, Regina Noemia Cavalin de Paula e Benedito Daniel de Paula, pela paciência, apoio e por entender a completa ausência durante meses.

À minha irmã, Samira Luana de Paula, pela inspiração.

À minha sobrinha e afilhada, Lara de Paula Machado, por me trazer alegria em todas as manhãs.

Aos meus amigos, pela força e apoio e, principalmente, à Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida, que esteve sempre comigo em todas as etapas.

Ao Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi, pelo apoio e colaboração no trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista, pela paciência, atenção, dedicação e grande conhecimento pelo qual tenho imensa admiração.

Resumo

O papel dos íons na impedância elétrica de uma célula eletrolítica tem sido investigado por meio de vários modelos propostos nos últimos anos. Um mecanismo importante é a adsorção seletiva dos íons devido a forças eletroquímicas atuando entre a interface e o meio em investigação. Além disso, o papel dos eletrodos não bloqueantes deve ser combinado com o fenômeno da adsorção de alguma maneira, já que a estrutura dos eletrodos não é ideal, contendo imperfeições. A redistribuição dos íons é descrita com a aplicação de um campo elétrico externo, geralmente na aproximação do contínuo, trazendo as equações fundamentais que devem ser resolvidas, as equações de continuidade para cargas positivas e negativas e a equação de Poisson para o campo elétrico através da célula. Esta abordagem é o modelo de Poisson–Nernst–Planck (PNP). Neste trabalho, o modelo PNP é considerado no caso em que a mobilidade é a mesma para os íons positivos e negativos e, posteriormente, distinta. Também é apresentado o problema da dissociação–associação para introduzir o fenômeno da adsorção seletiva. A densidade superficial de cargas adsorvidas é governada por uma equação cinética na interface. O problema é resolvido analiticamente, fornecendo uma expressão para a impedância elétrica de uma célula de espessura d . Desta maneira, o comportamento da parte real e imaginária da impedância elétrica em função da frequência é estabelecido exatamente.

Abstract

The role of ions on the electrical impedance of an electrolytic cell has been investigated by means of several models proposed in recent years. One important mechanism could be the selective adsorption of ions due to some electrochemical forces acting between the medium and the electrodes. Moreover, the role of non-blocking electrodes has to be combined with the adsorption phenomena in some manner, because the structure of the electrodes is not the ideal one, containing imperfections. The redistribution of ions is described with the application of an external electric field usually the continuum approximation, bringing the fundamental equations which have to be solved with the continuity equations for the positive and negative charge carriers, and Poisson's equation for the electric field across the cell. This is the so-called Poisson–Nernst–Planck (PNP) model. In this work, the PNP model is considered in the case in which the mobility of the positive ions is the same as the negative ions and, after, different of them. In addition, we consider the effects of dissociation–association to introduce the adsorption–desorption process. The surface density of adsorbed charges is governed by a kinetic equation at the electrodes. The problem is analytically solved and an expression for the electrical impedance of a cell of thickness d is obtained. In this manner, the frequency behavior of the real and imaginary parts of the impedance is exactly established.

Capítulo 1

Introdução

A espectroscopia de impedância é um método poderoso usado na caracterização das propriedades elétricas de um material, tornando-se uma ferramenta analítica popular na pesquisa e desenvolvimento deste, pois envolve medidas elétricas relativamente simples. Os resultados estão sempre conectados com variáveis complexas desde transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão e propriedades dielétricas, até microestruturas, defeitos e influência que a composição representa para a condução elétrica em sólidos. O experimento também pode ser usado para o estudo de sensores químicos e células de combustível, tendo sido recentemente muito útil na investigação do comportamento das membranas em células vivas. Para um dado sistema material-eletrodo, os dados obtidos através da espectroscopia de impedância podem ser analisados através de um modelo matemático exato baseado na teoria física, trazendo a impedância teórica $Z_t(\omega)$, ou por um circuito equivalente cuja impedância encontrada é denotada por $Z_{ec}(\omega)$. Nos dois casos, os parâmetros estimados são usados para comparar com aqueles obtidos no experimento, $Z_e(\omega)$. As desvantagens da espectroscopia de impedância estão associadas a possíveis ambiguidades na interpretação dos dados [1]. Uma complicação comum está na análise pelos circuitos equivalentes, pois os elementos do circuito (resistores, capacitores e indutores) podem ser rearranjados de diversas maneiras trazendo exatamente o mesmo resultado. Os resultados desta dissertação se inserem no esforço de analisar a influência dos íons sobre as medidas de espectroscopia de impedância em sistemas da matéria condensada. Em particular, nosso objetivo é a investigação do comportamento de um líquido contendo cargas móveis em contacto com um substrato que

funciona como eletrodo para o sistema. No limite de baixa frequência do sinal da tensão aplicada, os íons presentes no líquido contribuem para a corrente elétrica e, desse modo, para a impedância elétrica. A mesma conclusão é válida para outros sistemas e, portanto, o formalismo aqui proposto se aplica igualmente bem a várias classes de materiais. Com efeito, um mecanismo importante para explicar o papel dos íons na resposta obtida por meio da impedância elétrica de um material isolante (sólido, líquido ou gel, por exemplo) é a adsorção seletiva dos íons pelos eletrodos sólidos que limitam o meio analisado [2, 3]. Desse modo, torna-se necessário construir um modelo mais completo para a determinação da impedância do sistema que leve em conta todas as características importantes envolvendo íons, como a presença ou não de eletrodos bloqueantes, o fenômeno de adsorção [4, 5, 6] e os fenômenos de dissociação e recombinação dos íons, que dão origem à presença de partículas neutras nos sistemas [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Para se descrever mais satisfatoriamente a redistribuição dos íons nesses sistemas, depois da aplicação de um campo elétrico externo, uma aproximação do contínuo é usada. Nessa aproximação, as equações fundamentais a serem resolvidas são a equação da continuidade, para as cargas positivas e negativas, e a equação de Poisson para se determinar o perfil do campo elétrico no interior da amostra. Este é o chamado modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Num trabalho recente [20], a importância do fenômeno de associação-dissociação na determinação da impedância foi analisada em detalhes, sempre no contexto do modelo PNP, mas sem levar em conta o fenômeno de adsorção. Concluiu-se que um dos mais importantes efeitos desse processo é a existência um novo platô na parte real da impedância elétrica no limite de corrente contínua (DC), i.e., para frequências muito baixas. O principal resultado obtido nesta dissertação refere-se à investigação da importância desse processo de associação-dissociação para a impedância elétrica de um meio isolante contendo íons [21] quando o fenômeno de adsorção-dessorção é levado em conta. No passado, efeitos de adsorção específica nos eletrodos foram considerados por meio das chamadas condições de contorno de Chang-Jaffé [17, 18]. O processo de adsorção considerado aqui é, porém, levado a efeito por meio de um mecanismo diferente daqueles considerados anteriormente. Aqui, a adsorção-dessorção é governada por meio de uma equação cinética que normalmente é associada a reações químicas de primeira espécie na interface entre o meio líquido e os eletrodos. Essa equação é imposta como condição a ser satisfeita pelo

sistema em concomitância com outra imposição – aquela que requer a conservação do número de partículas no sistema completo (volume mais eletrodos) [22, 23]. O problema matemático a ser resolvido é assim representado por um conjunto de equações fundamentais que são diferentes daquelas consideradas na Ref. [18]. Aqui, analisamos primeiramente a situação para a qual os íons positivos e negativos têm coeficientes de difusão idênticos. Este é um cenário útil para a descrição da difusão de íons em meios isotrópicos. Em seguida, as equações fundamentais são resolvidas por meio de métodos analíticos e as soluções (exatas) são obtidas para o caso em que os coeficientes de difusão das partículas neutras e dos íons positivos se anulam; esse cenário, portanto, é o mais apropriado para se descrever um gel isolante, no qual, normalmente, os íons positivos apresentam baixíssima mobilidade. Portanto, os resultados finais apresentados podem ser considerados como bastante gerais, pois foram obtidos no contexto do modelo PNP, i.e., o perfil espacial do campo elétrico no interior da amostra é, em princípio, o mais correto possível, pois sua obtenção passa pela solução da equação de Poisson, e vários ingredientes importantes (adsorção, associação e dissociação de íons) são levados em consideração. Esta dissertação está organizada da seguinte maneira. Depois de apresentados os conceitos fundamentais no Cap. 2, dando uma noção ao leitor do contexto no qual o trabalho está inserido, segue a investigação da impedância elétrica levando em consideração o papel dos íons. No Cap. 3, o problema é desenvolvido considerando iguais mobilidades iônicas e, logo após, o efeito notado ao se considerar estas mobilidades distintas. O Cap. 4 é dedicado à incorporação dos fenômenos da geração e recombinação iônica ao cálculo da impedância elétrica da amostra. Por fim, o Cap. 5 trata de incorporar, à descrição apresentada no Cap. 4, o fenômeno da adsorção, por meio de uma equação cinética de primeira espécie. O trabalho se encerra com algumas conclusões bastante gerais acerca dos principais resultados obtidos.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo, os conceitos fundamentais para a compreensão do significado da espectroscopia de impedância e da interpretação de seus resultados experimentais são apresentados. Depois de introduzir o conceito de impedância e das respostas a elas associadas, uma descrição sumária do experimento é apresentada para melhor situar o leitor no horizonte das técnicas empregadas. Em seguida, apresentam-se as duas vertentes teóricas mais comuns na interpretação dos dados obtidos: os métodos envolvendo os circuitos equivalentes e os modelos que empregam a aproximação do contínuo descrita na Introdução.

2.1 Impedância

O conceito de impedância elétrica foi introduzido por Oliver Heaviside, no ano de 1880, e desenvolvido em termos da representação complexa por Arthur Edwin Kennelly e Charles Proteus Steinmetz [24]. Ao passar de um circuito DC para um circuito AC, faz-se necessário estender o conceito de resistência, atribuída primeiramente à passagem de corrente, sendo uma característica natural dos materiais. Capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada, denominada de reatância. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância, a qual se opõe tanto à passagem quanto à variação da corrente, sendo uma característica geral de qualquer circuito elétrico. Como trata-se de uma quantidade complexa, a impedância Z se dá pela soma da componente real

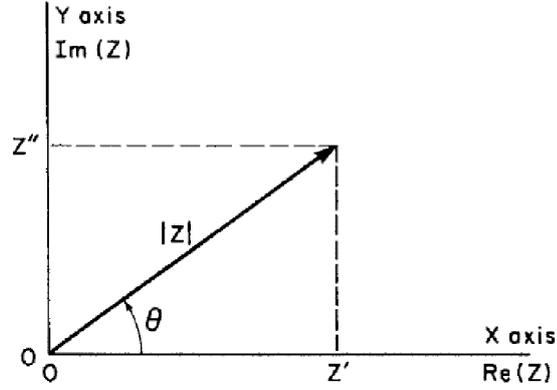


Figura 2.1: Impedância Z no plano complexo [24].

(resistência \mathcal{R}) com a componente imaginária (reatância \mathcal{X}), ou seja:

$$Z = \mathcal{R} + j\mathcal{X}. \quad (2.1)$$

O número imaginário $j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$ indica uma rotação de $\pi/2$ no sentido anti-horário relativo ao eixo x . Portanto, a parte real e a imaginária de Z estão na direção dos eixos x e y , respectivamente. Por meio da Fig. 2.1, podem-se explicitar as coordenadas retangulares

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta, \quad (2.2)$$

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin \theta, \quad (2.3)$$

com o ângulo de fase

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right), \quad (2.4)$$

e módulo

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (2.5)$$

Usando a forma polar, escreve-se a impedância Z como

$$Z = |Z| \exp(j\theta), \quad (2.6)$$

podendo ser convertida na forma retangular usando a relação de Euler $\exp(j\theta) = \cos \theta + j \sin \theta$.

2.1.1 Resistores em corrente alternada

Se uma voltagem $v(t) = V_m \sin(\omega t)$ é aplicada, obtendo-se como resposta a corrente $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, em que V_m e I_m são as amplitudes de voltagem e corrente, respectivamente, a diferença de fase θ é nula para um circuito puramente resistivo. Portanto, a corrente está em fase com a voltagem e pode-se usar a lei de Ohm, como no caso da corrente contínua, para relacionar estas amplitudes. Assim, tem-se

$$V_m = \mathcal{R}I_m. \quad (2.7)$$

2.1.2 Indutores em corrente alternada

Substituindo-se o resistor por um indutor puro, de indutância \mathcal{L} , tem-se que a diferença de potencial entre os seus terminais é dada por [25]:

$$v_{\mathcal{L}}(t) = \mathcal{L} \frac{di(t)}{dt} = \omega \mathcal{L} I_m \cos(\omega t + \theta). \quad (2.8)$$

Ao se comparar o resultado acima com o valor da voltagem aplicada, $v(t) = V_m \sin(\omega t)$, usando-se a identidade trigonométrica apropriada, nota-se que

$$V_m = \omega \mathcal{L} I_m \quad (2.9)$$

com $\theta = -\pi/2$. Então, pode-se escrever

$$v_{\mathcal{L}}(t) = \omega \mathcal{L} I_m \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right). \quad (2.10)$$

Além disso, com o valor da fase conhecido, a corrente pode ser escrita como $i(t) = I_m \sin(\omega t - \pi/2)$, mostrando que a voltagem está adiantada de $\pi/2$ em relação à corrente. Isto ocorre devido à reatância indutiva $\mathcal{X}_{\mathcal{L}} = \omega \mathcal{L}$, definida a partir da equação 2.10 em analogia com a lei de Ohm, já que esta quantidade surge pela autoindução que se opõe às variações de corrente [26].

2.1.3 Capacitores em corrente alternada

Analogamente ao caso dos indutores, para um capacitor de capacitância C , a corrente que o atravessa é dada por [25]:

$$i_c(t) = C \frac{dv(t)}{dt} = \omega CV_m \cos(\omega t). \quad (2.11)$$

Comparando-a com a corrente obtida como resposta, $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, tem-se que

$$I_m = \omega CV_m, \quad (2.12)$$

com $\theta = \pi/2$. Portanto, a corrente pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$i_c(t) = \omega CV_m \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \quad (2.13)$$

mostrando que, neste caso, a corrente está adiantada de $\pi/2$ em relação à voltagem [26].

2.2 Funções relacionadas

Além da impedância, outras quantidades podem ser medidas, desempenhando um papel importante em se tratando da espectroscopia de impedância.

2.2.1 Constante dielétrica e permissividade dielétrica

A permissividade dielétrica é escrita na forma:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (2.14)$$

na qual a parte real ε' está relacionada com o armazenamento de energia no campo elétrico interno, gerado pela polarização, e a parte imaginária ε'' com a perda de energia durante o movimento dos dipolos. A constante dielétrica ϵ , ou permissividade relativa, é dada pela razão entre a permissividade do material ε e a permissividade do vácuo ε_0 :

$$\epsilon = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (2.15)$$

podendo também ser escrita na forma [24]

$$\epsilon = \frac{1}{j\omega C_0 Z} = \frac{1}{j\omega \epsilon_0 Z} \frac{d}{A}, \quad (2.16)$$

na qual foi utilizada a relação $C_0 = \epsilon_0 A/d$ com C_0 , A e d representando a capacitância da célula em investigação sem material, área dos eletrodos e distância entre eles, respectivamente. O uso da constante dielétrica complexa foi popularizado pelo trabalho de Kenneth S. Cole e Robert H. Cole, os primeiros que descreveram ϵ no plano complexo [27].

2.2.2 Admitância

A admitância é a função inversa da impedância, podendo ser escrita como:

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY'' . \quad (2.17)$$

Quando se fala em corrente alternada, a tensão v , a corrente i e a impedância Z são quantidades complexas e pode-se escrever a lei de Ohm geral como $v = Zi$ ou, alternativamente, $i = Yv$. Além da equação 2.17, pode-se expressar a admitância na forma

$$Y = G + jB, \quad (2.18)$$

na qual G é a condutância elétrica e B é a susceptância, recíprocas da resistência e reatância, respectivamente.

2.3 O experimento

A espectroscopia de impedância é uma ferramenta poderosa usada para caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos, podendo ser iônicos, semicondutores ou dielétricos. Para a realização do experimento, coloca-se uma amostra do material a ser investigado entre dois eletrodos idênticos, onde o estímulo elétrico é aplicado. O procedimento mais comum é medir a impedância através da voltagem aplicada à célula em questão, analisando a diferença de fase e a amplitude da corrente resultante na mesma frequência. A partir do espectro obtido, podem-se

estudar alguns parâmetros importantes que se dividem em duas categorias: aqueles pertinentes ao material em si, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade iônica, geração e recombinação de íons; e aqueles pertinentes à interface do material com o eletrodo, como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão e taxas de adsorção [24]. Em geral, a impedância obtida por meio do experimento é dada em função do tempo. Porém, a espectroscopia de impedância convencional é feita no domínio da frequência ω , o que pode ser atingido facilmente usando uma transformada de Fourier. Para que seja possível obter a impedância no âmbito linear, no qual a voltagem aplicada é proporcional à corrente elétrica, a análise deve ser feita em um intervalo de baixas frequências, com a amplitude V_m menor que a voltagem térmica $V_T = K_B T/q$. A quantidade $K_B T$ é a energia térmica do sistema, K_B e T indicam, respectivamente, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, e q é o módulo da carga elétrica dos íons, ou seja, a carga do próton [31].

2.4 Modelos teóricos: a aproximação do contínuo

Construir um modelo completo de todos os processos físicos e químicos, que ocorrem em um sistema eletrodo-material em investigação, pode ser extremamente complicado ou até mesmo inviável. Uma boa aproximação é considerar um circuito equivalente composto por resistores, capacitores e indutores ideais, por onde encontra-se a impedância $Z_{ec}(\omega)$. Neste circuito, um resistor leva em consideração a condutividade do material ou alguma reação química que pode ocorrer nos eletrodos. Capacitores e indutores são associados a regiões carregadas devido à polarização e processos de adsorção. A maneira pela qual estes elementos são distribuídos em um circuito equivalente é essencial para entender e interpretar o espectro de impedância. Dois tipos de distribuições devem ser estudadas com mais afinco. A primeira diz respeito a processos não locais, como a difusão, que podem ocorrer em um material homogêneo, ou seja, cujas propriedades físicas, tais como mobilidade de carga, são as mesmas em todo lugar. O outro tipo de distribuição considera propriedades microscópicas do material, como por exemplo as interfaces que não são perfeitas em nível microscópico, contendo defeitos como saliências, cargas locais diferentes, adsorção, variação na composição e estequiometria.

2.4.1 Propriedades elétricas

A maneira como um campo elétrico pode interagir com um material sólido, de composição uniforme, depende do seu caráter condutor ou isolante. Um dielétrico de átomos neutros, ao ser colocado na presença de um campo externo, tem suas cargas positivas e negativas separadas por uma certa distância, na qual há o equilíbrio da força elétrica causada pelo campo com aquela entre as cargas. Se o dielétrico possui dipolos elétricos intrínsecos, ou seja, moléculas polares, estes são orientados na mesma direção e sentido que o campo externo aplicado, devido à ação de um torque. Nota-se que os dois mecanismos trazem o mesmo resultado, o qual apresenta inúmeros dipolos apontando para a mesma direção do campo. Logo, o material torna-se polarizado. O efeito desta polarização é produzir um acúmulo de cargas ligadas dentro do dielétrico e em sua superfície, gerando um campo elétrico devido à polarização. Ao levar em consideração as cargas ligadas e as cargas livres, isto é, qualquer carga que não seja resultante da polarização, obtém-se o deslocamento elétrico [29]

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.19)$$

no qual \vec{E} é o campo elétrico, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e \vec{P} é a polarização do material dielétrico. Se, por outro lado, um condutor é colocado na presença de um campo elétrico, há movimentação de cargas livres para a superfície, de acordo com a direção e sentido deste campo. Quando o equilíbrio é estabelecido e as cargas cessam o movimento, a densidade de corrente \vec{J} se anula, em uma situação estacionária para condutores perfeitos. Obviamente, em condições reais não se têm cargas completamente livres de movimento, não sendo possível tratar os condutores do ponto de vista eletrostático. Assim, um fluxo de corrente proporcional ao campo \vec{E} é estabelecido:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}. \quad (2.20)$$

O fator de proporcionalidade σ é a condutividade do meio e varia de um material para o outro.

2.4.2 Difusão

O fenômeno da difusão pode ser definido como o movimento de uma espécie química de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração, o que pode ser facilmente observado colocando-se por exemplo, tinta em água. Ao decorrer do tempo, a tinta começa a se dissolver na água, devido ao gradiente de concentração, adquirindo certa coloração como um todo [30]. No caso da espectroscopia de impedância, o fenômeno da difusão está presente nos íons, pois estes influenciam nas medidas contribuindo com a corrente elétrica e, portanto, com a impedância detectada. A maior parte do fenômeno da difusão obedece uma relação linear conhecida como lei de Fick, dependendo apenas da presença de um gradiente de concentração:

$$\vec{j} = -D\nabla N, \quad (2.21)$$

na qual D é o coeficiente de difusão que depende das propriedades do meio, N é a densidade de partículas e j é a densidade de corrente dada por $\vec{j} = N\vec{v}$. Se não ocorre a geração e recombinação dos íons, tem-se a equação de continuidade:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0. \quad (2.22)$$

Combinando as equações (2.21) e (2.22), obtém-se a equação de difusão:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\nabla^2 N. \quad (2.23)$$

Os problemas desenvolvidos na espectroscopia de impedância lidam, mais comumente, com densidades de partículas dependentes apenas de uma coordenada espacial, ou seja, $N = N(z, t)$. Neste caso, reescreve-se a equação (2.23) como

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2}. \quad (2.24)$$

Se a geração ou recombinação iônica estiver presente, como ocorre nas reações químicas, a equação (2.22) é modificada para [32]

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = s, \quad (2.25)$$

na qual s traz o efeito de partícula criada ($s > 0$) ou destruída ($s < 0$). A equação (2.21) também deve ser modificada quando se tem uma força externa $\vec{F} = -\nabla U$, influenciando na corrente, sendo necessária a adição do termo μNF . A força externa é o campo elétrico E escrito como o gradiente do potencial V , e a constante de proporcionalidade entre a velocidade de um portador de carga e o campo elétrico que causa o seu movimento é a mobilidade μ . A conexão entre o coeficiente de difusão e a mobilidade é dada pela relação de Einstein, $D = K_B T \mu / q$. De um modo geral, o perfil do campo elétrico no interior do sistema pode, então, ser estabelecido da seguinte maneira simplificada. O deslocamento elétrico, no interior da amostra, é dado pela equação de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \frac{\rho}{\epsilon},$$

em que $\rho = qN$ é a densidade de cargas no volume da célula. Se, por simplicidade, $n_+(z, t)$ e $n_-(z, t)$ representarem, respectivamente, as densidades locais de partículas positivas e negativas, no instante t , então uma equação conectando o potencial elétrico à densidade de cargas pode ser escrita, lembrando-se que $E(z, t) = -dV(z, t)/dz$, em que $V(z, t)$ é o potencial elétrico, na forma:

$$\frac{d^2 V(z, t)}{dz^2} = -\frac{q}{\epsilon} [n_+(z, t) - n_-(z, t)], \quad (2.26)$$

e é a conhecida equação de Poisson. Quando as distribuições de partículas $n_+(z, t)$ e $n_-(z, t)$ são feitas de acordo com a estatística de Maxwell-Boltzman, a equação (2.26) torna-se a equação de Poisson-Boltzmann, essencial para as análises apresentadas nesta dissertação.

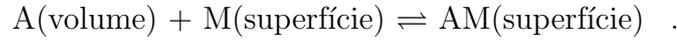
2.4.3 Adsorção

O fenômeno da adsorção ocorre devido a forças interatômicas entre partículas superficiais das interfaces com as partículas do material a ser estudado. É importante distinguir a adsorção, na qual as moléculas ficam apenas na superfície, e absorção, onde as moléculas vão para o interior de uma outra substância. A dessorção é o fenômeno contrário da adsorção, fazendo com que as partículas adsorvidas precisem de certa quantidade de energia para quebrar a ligação com a superfície. Uma molécula pode ligar-se em uma superfície através da adsorção química, também chamada de

quimissorção, pela qual há ligações químicas com a superfície interfacial, ou também através da adsorção física, a fisissorção, onde ocorre interações do tipo Van der Waals. A energia envolvida neste processo é chamada de energia de adsorção. Durante a adsorção, as partículas devem perder energia ao colidir com a superfície. Algumas delas retornam ao volume entre as interfaces e uma certa fração permanece, dando origem a uma cobertura na superfície definida como

$$\sigma_R = \frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0}, \quad (2.27)$$

onde $\bar{\sigma}$ e σ_0 representam o número de sítios ocupados na superfície e o número total de sítios disponíveis, respectivamente. A variação de σ_R com a temperatura é chamada isoterma de adsorção. A isoterma mais simples é a de Langmuir, a qual supõe que a superfície da interface é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada um deles pode ser ocupado por apenas uma molécula adsorvida, que não interage com nenhuma outra em sítios diferentes. As moléculas adsorvidas estão em equilíbrio dinâmico com aquelas ao seu redor, e o processo da adsorção pode, então, ser escrito como uma reação química [3]:



A taxa de adsorção é proporcional à densidade de A e também ao número de sítios adsorventes na superfície com a relação

$$\frac{d\bar{\sigma}}{dt} = k_a n (\sigma_0 - \bar{\sigma}), \quad (2.28)$$

na qual k_a é a constante de adsorção, n é a densidade das partículas do volume que podem ser adsorvidas, próximas da superfície, e $(\sigma_0 - \bar{\sigma})$ é o número de sítios livres. A taxa de dessorção é proporcional ao número de partículas adsorvidas:

$$\frac{d\bar{\sigma}}{dt} = -k_d \bar{\sigma}, \quad (2.29)$$

onde k_d é a constante de dessorção. Introduzindo as quantidades reduzidas $\sigma_R = \bar{\sigma}/\sigma_0$ e $n_R = n/N$, com N representando a densidade de adsorbatos, ou seja, a densidade de partículas que podem ser adsorvidas na ausência da adsorção, deve-se ter a igualdade dos valores absolutos de (2.28) e (2.29) para o equilíbrio, já que a taxa resultante de

adsorção é nula:

$$k_a n(\sigma_0 - \bar{\sigma}) = k_d \bar{\sigma}.$$

Com a mudança de variáveis descrita acima, juntamente com o tempo característico associado com o processo de dessorção dado por $\tau = 1/k_d$, a relação $d = k\tau N/\sigma_0$ e a constante conectada com o fenômeno da adsorção dada por $k = k_a\sigma_0$, tem-se

$$\frac{1}{\sigma_R} - 1 = \frac{1}{\tau k_a n},$$

que, ao ter a quantidade do lado direito da igualdade multiplicada por $\sigma_0 N/(\sigma_0 N)$, pode ser rearranjada para obter

$$\sigma_R = \frac{dn_R}{1 + dn_R}, \quad (2.30)$$

que fornece

$$n_R = \frac{1}{d} \frac{\sigma_R}{1 - \sigma_R}. \quad (2.31)$$

As equações (2.28) e (2.29) também dão origem a uma equação cinética na interface dada por

$$\frac{d\bar{\sigma}}{dt} = kn \left(1 - \frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0}\right) - \frac{1}{\tau} \bar{\sigma}, \quad (2.32)$$

que, manipulada com as relações reduzidas de σ_R e n_R , é reescrita como

$$\frac{d\sigma_R}{dt} = kn_R \frac{N}{\sigma_0} (1 - \sigma_R) - \frac{1}{\tau} \sigma_R, \quad (2.33)$$

que tem valor nulo no equilíbrio, ou seja, $d\sigma_R/dt = 0$. No limite em que σ_0 é muito grande, levando a $\bar{\sigma} \ll \sigma_0$, o termo $\bar{\sigma}/\sigma_0$ se anula na equação cinética, trazendo

$$\frac{d\bar{\sigma}(t)}{dt} = kn(z, t) - \frac{1}{\tau} \bar{\sigma}(t). \quad (2.34)$$

Além disso, a conservação do número de partículas pede que

$$2\bar{\sigma}(t) + \int_{-d/2}^{d/2} n(z, t) dz = Nd. \quad (2.35)$$

No caso da espectroscopia de impedância, o fenômeno da adsorção está presente na interface entre o meio líquido e os eletrodos. O caso mais comum é a presença do chamado fenômeno de adsorção seletiva, por meio do qual os íons positivos, por exemplo, são adsorvidos. Ora, no limite de baixas frequências, os íons participam intensamente da resposta elétrica da amostra e sua presença, na superfície, oriunda da adsorção, pode ser determinante para a correta interpretação dos resultados encontrados. De fato, a dinâmica dessa interface é caracterizada pela intensa variação da densidade superficial de carga, fortemente influenciada pela adsorção e dessorção. Nos próximos capítulos, consideraremos, num primeiro momento, o problema da difusão das cargas móveis sem o fenômeno da adsorção – para lançar os fundamentos da análise baseada no modelo contínuo de Poisson-Nernst-Boltzmann – e, em seguida, incorporaremos à análise o fenômeno de adsorção por meio de uma equação cinética apropriada.

Capítulo 3

O papel dos íons na espectroscopia de impedância

Neste capítulo, um tratamento completo do papel dos íons na espectroscopia de impedância é apresentado. Para clareza dos objetivos e da metodologia empregada, o problema é considerado no contexto do modelo PNP, mas sob a hipótese simplificadora de que íons positivos e negativos tenham a mesma mobilidade (i.e., coeficientes de difusão idênticos). Também, o fenômeno de adsorção não é considerado. De fato, trabalha-se na aproximação de eletrodos bloqueantes, não sendo, pois, permitidas injeção ou a fuga de íons do meio analisado.

3.1 Proposição do Problema

Um líquido isotrópico preenche uma célula retangular de espessura d , a qual é limitada por dois eletrodos idênticos e paralelos localizados em $z = \pm d/2$, se o eixo z do sistema de coordenadas cartesianas for perpendicular à superfície dos eletrodos¹. Admite-se que, no equilíbrio termodinâmico, o líquido contenha a densidade N de íons positivos e negativos distribuídos uniformemente, sendo globalmente e localmente neutro. Ao se aplicar uma voltagem elétrica neste sistema, ocorre uma perturbação na distribuição dos íons no líquido que permanece globalmente neutro, porém localmente carregado. Neste contexto, a amostra é submetida a uma voltagem senoidal de amplitude V_0 e frequência $f = \omega/(2\pi)$. Se N_p e N_m indicam a densidade

¹O tratamento apresentado esta seção segue, de perto, a Ref. [3].

de íons positivos e negativos, respectivamente, tem-se que $N_p(z, t) = N_m(z, t) = N$ para $V_0 = 0$, e $N_p(z, t) \neq N_m(z, t)$ para $V_0 \neq 0$. Portanto, a conservação do número de partículas requer que

$$\int_{-d/2}^{d/2} N_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} N_m(z, t) dz = Nd, \quad (3.1)$$

quando se considera *eletrodos perfeitamente bloqueantes*. Como equação fundamental do modelo, tem-se a equação da continuidade governando a densidade dos íons positivos e negativos, dada por

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial z}, \quad (3.2)$$

e a equação de Poisson, (2.26), que, aqui, adquire a forma:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(N_p - N_m). \quad (3.3)$$

Em (3.2), j_α é a densidade de corrente dos íons positivos e negativos dada por

$$j_\alpha = -D_\alpha \left(\frac{\partial N_\alpha}{\partial z} \pm \frac{qN_\alpha}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (3.4)$$

com o sinal $+$ para $\alpha = p$ e $-$ para $\alpha = m$. Como os eletrodos são perfeitamente bloqueantes, tem-se a condição de contorno para a densidade de corrente:

$$j_\alpha(\pm d/2, t) = 0. \quad (3.5)$$

Uma outra condição de contorno para o modelo diz respeito à diferença de potencial na célula:

$$V(\pm d/2, t) = \pm \left(\frac{V_0}{2} \right) \exp(i\omega t). \quad (3.6)$$

Calculando a corrente total do circuito externo, resta encontrar a impedância elétrica da célula em investigação. Lembrando que o sistema deve ser linear, admite-se que a amplitude V_0 da voltagem externa é tal que, quando aplicada, a densidade dos íons

difere muito pouco de N . Assim, tem-se a relação:

$$N_\alpha = N + \delta n_\alpha(z, t), \quad (3.7)$$

na qual $\delta n_\alpha \ll N$, trazendo o estado estacionário com as relações

$$\delta n_\alpha(z, t) = n_\alpha(z) \exp(i\omega t), \quad (3.8)$$

e

$$V(z, t) = \phi(z) \exp(i\omega t). \quad (3.9)$$

O campo elétrico na célula pode ser facilmente calculado, usando a Eq. (3.9), a partir de:

$$E(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} V(z, t) = -\phi'(z) \exp(i\omega t), \quad (3.10)$$

com a derivada em relação à coordenada z representada pela linha sobre-escrita. Por outro lado, a partir do valor do campo elétrico, na superfície, de um capacitor de placas paralelas dado por

$$E(d/2, t) = -\frac{\Sigma(t)}{\varepsilon}, \quad (3.11)$$

onde $\Sigma(t)$ é a densidade de cargas em $z = d/2$, obtém-se, substituindo-se a Eq. (3.10) na Eq. (3.11),

$$\Sigma(t) = \varepsilon \phi' \left(\frac{d}{2} \right) \exp(i\omega t). \quad (3.12)$$

A carga elétrica total em $z = d/2$ é encontrada a partir da densidade de carga e da área superficial S do eletrodo:

$$Q(t) = \Sigma(t)S = \varepsilon \phi' \left(\frac{d}{2} \right) S \exp(i\omega t). \quad (3.13)$$

Como a corrente no circuito externo é a taxa de variação da carga total com o tempo, vê-se que

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega \varepsilon \phi' \left(\frac{d}{2} \right) S \exp(i\omega t), \quad (3.14)$$

e a impedância da célula pode ser encontrada sabendo-se que a voltagem aplicada é $V(t) = V_0 \exp(i\omega t)$:

$$Z = \frac{V_0}{i\omega\varepsilon\phi' \left(\frac{d}{2}\right) S}. \quad (3.15)$$

3.1.1 O caso dos íons com a mesma mobilidade

No caso em que tanto os íons positivos quanto os negativos tenham a mesma mobilidade, primeiramente, é preciso reescrever as equações linearizadas usando a relação (3.7). Dessa forma, a Eq. (3.1), que diz respeito à conservação do número de partículas, assume a forma:

$$\int_{-d/2}^{d/2} \delta n_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} \delta n_m(z, t) dz = 0. \quad (3.16)$$

Como $\mu_p = \mu_m = \mu$, pode-se considerar a relação de simetria $N_p(z, t) = N_m(-z, t)$, além da igualdade dos coeficientes de difusão, $D_p = D_m = D$. Portanto, a Eq. (3.4) deve ser modificada:

$$j_\alpha = -D \left[\frac{\partial}{\partial z} (N + \delta n_\alpha) \pm \frac{q}{K_B T} (N + \delta n_\alpha) \frac{\partial V}{\partial z} \right].$$

A derivada de N em relação à coordenada z é nula, e δn_α pode ser desprezado no segundo termo, de modo a se obter

$$j_\alpha = -D \left(\frac{\partial \delta n_\alpha}{\partial z} \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right). \quad (3.17)$$

O resultado acima pode ser substituído na equação da continuidade, dada pela Eq. (3.2), lembrando que a derivada temporal de N é nula:

$$\frac{\partial \delta n_\alpha}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \delta n_\alpha}{\partial z^2} \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right). \quad (3.18)$$

A linearização da equação de Poisson também deve ser feita, utilizando a relação (3.7), para obter

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (\delta n_p - \delta n_m), \quad (3.19)$$

levando às condições

$$\phi\left(\pm\frac{d}{2}\right) = \pm\frac{V_0}{2} \quad (3.20)$$

e

$$\phi''(z) = -\frac{q}{\varepsilon}[n_p(z) - n_m(z)], \quad (3.21)$$

quando consideradas as equações (3.6), (3.8) e (3.9) com as devidas simplificações nas exponenciais. As funções $n_\alpha(z)$ são soluções de equações diferenciais obtidas a partir da substituição da Eq. (3.8) na Eq. (3.18):

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_\alpha \exp(i\omega t)) = D \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2}(n_\alpha \exp(i\omega t)) \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right].$$

Substituindo a equação de Poisson no último termo, efetuando as derivadas e simplificando as exponenciais, obtém-se:

$$n_\alpha i\omega = D \left[n_\alpha'' \mp \frac{Nq^2}{\varepsilon K_B T} (n_p - n_m) \right].$$

Utilizando a relação de simetria dos íons positivos e negativos, chega-se nas duas equações diferenciais:

$$Dn_p'' + \frac{DNq^2}{\varepsilon K_B T} 2n_m - n_p i\omega = 0$$

e

$$Dn_m'' + \frac{DNq^2}{\varepsilon K_B T} 2n_p - n_m i\omega = 0,$$

que, já dividindo pelo coeficiente D, podem ser escritas compactamente como

$$n_{p,m}'' + \frac{Nq^2}{\varepsilon K_B T} 2n_{m,p} - n_{p,m} \frac{i\omega}{D} = 0. \quad (3.22)$$

Fazendo a mudança de variáveis com o comprimento de Debye

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon K_B T}{2Nq^2}} \quad (3.23)$$

e a relação

$$l^2 = \frac{2\lambda_0^2}{1 + 2\frac{i\omega}{D}\lambda_0^2}, \quad (3.24)$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{1}{l^2} = \frac{1}{2\lambda_0^2} + \frac{i\omega}{D}, \quad (3.25)$$

obtem-se

$$n_{p,m}'' + \frac{n_{m,p}}{\lambda_0^2} - n_{p,m} \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{2\lambda_0^2} \right) = 0.$$

Usando a simetria dos íons no último termo, chega-se nas equações diferenciais procuradas:

$$n_{p,m}'' - \frac{n_{p,m}}{l^2} + \frac{n_{m,p}}{2\lambda_0^2} = 0. \quad (3.26)$$

Supondo a solução na forma $n_\alpha(z) = C_\alpha \exp(\nu z)$ e substituindo-a na Eq. (3.26), com as devidas simplificações, obtém-se

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2} \right) C_p + \frac{1}{2\lambda_0^2} C_m = 0, \quad (3.27)$$

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2} \right) C_m + \frac{1}{2\lambda_0^2} C_p = 0. \quad (3.28)$$

As equações acima admitem uma solução diferente da trivial, $C_p = C_m = 0$, apenas se

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2} \right)^2 = \frac{1}{4\lambda_0^4}. \quad (3.29)$$

Voltando para as variáveis anteriores, com a substituição da Eq. (3.24) na Eq. (3.29), chega-se a uma equação de quarto grau para ν :

$$\nu^4 - \nu^2 \left(\frac{1}{\lambda_0^2} + \frac{2i\omega}{D} \right) + \frac{i\omega}{D\lambda_0^2} - \frac{\omega^2}{D^2} = 0, \quad (3.30)$$

com as raízes $\nu_{1,2} = \pm\beta$ e $\nu_{3,4} = \pm\gamma$, onde

$$\beta = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{1 + \frac{i\omega}{D} \lambda_0^2},$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}.$$

Da Eq. (3.27) também obtém-se

$$\frac{C_m}{C_p} = -2\lambda_0^2 \left(\nu^2 - \frac{1}{l^2} \right), \quad (3.31)$$

de onde, substituindo as raízes $\nu_{1,2}$ e $\nu_{3,4}$, vêm as relações

$$\frac{C_m^1}{C_p^1} = \frac{C_m^2}{C_p^2} = -1 \quad (3.32)$$

e

$$\frac{C_m^3}{C_p^3} = \frac{C_m^4}{C_p^4} = 1. \quad (3.33)$$

Assim, $n_\alpha(z)$ é escrita como a combinação linear usando os coeficientes acima:

$$n_p(z) = C_p^1 \exp(\beta z) + C_p^2 \exp(-\beta z) + C_p^3 \exp(\gamma z) + C_p^4 \exp(-\gamma z) \quad (3.34)$$

e

$$n_m(z) = -C_p^1 \exp(\beta z) - C_p^2 \exp(-\beta z) + C_p^3 \exp(\gamma z) + C_p^4 \exp(-\gamma z). \quad (3.35)$$

Igualando-se as Eqs. (3.34) e (3.35), usufruindo da simetria dos íons com iguais mobilidades de modo que $n_p(z) = n_m(-z)$, obtém-se, portanto,

$$\begin{aligned} C_p^1 \exp(\beta z) + C_p^2 \exp(-\beta z) + C_p^3 \exp(\gamma z) + C_p^4 \exp(-\gamma z) = \\ - C_p^1 \exp(-\beta z) - C_p^2 \exp(\beta z) + C_p^3 \exp(-\gamma z) + C_p^4 \exp(\gamma z) \end{aligned} \quad (3.36)$$

e

$$(\exp(\beta z) + \exp(-\beta z))(C_p^1 + C_p^2) + (\exp(\gamma z) - \exp(-\gamma z))(C_p^3 - C_p^4) = 0. \quad (3.37)$$

O sistema de equações acima é satisfeito se $C_p^1 + C_p^2 = 0$ e $C_p^3 - C_p^4 = 0$. Portanto, fazendo a identificação $C_p^1 = -C_p^2 = p_0/2$ e $C_p^3 = C_p^4 = m_0/2$, encontram-se as soluções da Eq. (3.26) para o problema em investigação, na forma compacta:

$$n_\alpha(z) = m_0 \cosh(\gamma z) \pm p_0 \sinh(\beta z), \quad (3.38)$$

com o sinal positivo e negativo representando os íons positivos e negativos, nesta ordem. A condição de conservação do número de partículas, dada pela Eq. (3.16), assume a forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} n_{\alpha}(z) dz = 0, \quad (3.39)$$

e, substituindo-se nela a Eq. (3.38), obtém-se

$$\int_{-d/2}^{d/2} (m_0 \cosh(\gamma z) \pm p_0 \sinh(\beta z)) dz = 0. \quad (3.40)$$

O segundo termo é nulo por causa da função ímpar com integrandos simétricos, e o primeiro termo indica que $m_0 = 0$. Portanto, a solução se torna

$$n_{\alpha}(z) = \pm p_0 \sinh(\beta z). \quad (3.41)$$

na qual a constante p_0 deve ser encontrada a partir das condições de contorno expostas na Eq. (3.5) e Eq. (3.20). Utilizando a solução para $n_{\alpha}(z)$, o perfil do potencial elétrico, dado pela Eq. (3.21), é governado pela equação

$$\phi''(z) = -\frac{2qp_0}{\varepsilon} \sinh(\beta z), \quad (3.42)$$

cuja solução se escreve como:

$$\phi(z) = -\frac{2qp_0}{\varepsilon\beta^2} \sinh(\beta z) - Cz, \quad (3.43)$$

sendo C uma constante de integração. A densidade de corrente, mostrada na Eq. (3.17), com as relações (3.8) e (3.9), assume a forma

$$j_{\alpha} = -D \left[n'_{\alpha} \pm \frac{Nq}{K_B T} \phi'(z) \right] \exp(i\omega t), \quad (3.44)$$

que, com $n'_{\alpha}(z) = \pm\beta p_0 \cosh(\beta z)$ e a expressão encontrada para ϕ' , pode ser reescrita como:

$$j_{\alpha} = -D \left[\pm \frac{qNC}{K_B T} \mp \frac{2Nq^2 p_0}{K_B T \varepsilon \beta} \cosh(\beta z) \pm \beta p_0 \cosh(\beta z) \right] \exp(i\omega t). \quad (3.45)$$

Em termos do comprimento de Debye, $\lambda_0 = \sqrt{\varepsilon K_B T / (2Nq^2)}$, a densidade de corrente será

$$j_\alpha = \mp D \left[\frac{qNC}{K_B T} + \left(\beta - \frac{1}{\lambda_0^2 \beta} \right) p_0 \cosh(\beta z) \right] \exp(i\omega t), \quad (3.46)$$

com o termo λ_0^2 sendo substituído usando-se as raízes $\nu_{1,2} = \pm\beta$, a saber,

$$\lambda_0 = \frac{1}{\beta} \sqrt{1 + \frac{i\omega \lambda_0^2}{D}} \quad \text{e} \quad \lambda_0^2 = \frac{D}{D\beta^2 - i\omega}. \quad (3.47)$$

Logo, a Eq. (3.46) pode ser reescrita como

$$j_\alpha = \mp D \left[\frac{i\omega}{D\beta} p_0 \cosh(\beta z) + \frac{Nq}{K_B T} C \right] \exp(i\omega t). \quad (3.48)$$

Com estes resultados obtidos, as condições de contorno (3.5) e (3.20) tornam-se

$$-\frac{2q}{\varepsilon\beta^2} p_0 \sinh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + C \frac{d}{2} = \frac{V_0}{2}, \quad (3.49)$$

$$\frac{i\omega}{D\beta} p_0 \cosh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + \frac{Nq}{K_B T} C = 0, \quad (3.50)$$

e é preciso resolvê-las para p_0 e C . As soluções são

$$C = i \frac{\omega}{2D} \frac{\cosh(\beta d/2)}{\sinh(\beta d/2)/(\lambda_0^2 \beta) + i\omega d \cosh(\beta d/2)/(2D)} V_0, \quad (3.51)$$

e

$$p_0 = -\frac{Nq\beta}{2K_B T} \frac{1}{\sinh(\beta d/2)/(\lambda_0^2 \beta) + i\omega d \cosh(\beta d/2)/(2D)} V_0. \quad (3.52)$$

A impedância pode ser determinada se usarmos a Eq. (3.15), com a quantidade

$$\phi'\left(\frac{d}{2}\right) = -\frac{2q}{\varepsilon\beta} p_0 \cosh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + C,$$

e com os valores de p_0 e C determinados acima. Depois de algumas simplificações, teremos

$$Z = -i \frac{2}{\omega \varepsilon \beta^2 S} \left[\frac{1}{\lambda_0^2 \beta} \tanh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + i \frac{\omega d}{2D} \right]. \quad (3.53)$$

Se um dielétrico verdadeiro for considerado, ou seja, $N = 0$ e, portanto, $\lambda_0 \rightarrow \infty$, tem-se

$$Z = \frac{1}{i\omega\varepsilon S/d}. \quad (3.54)$$

Dois casos especiais são considerados: $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$, limitando esta investigação a $u = d/\lambda_0 \gg 1$. Conseqüentemente, $\tanh u \sim 1$ e $\cosh u \sim \sinh u \sim \exp(u/2)$. Para o primeiro caso, com $\omega \rightarrow 0$, a Eq. (3.53) é reescrita na forma $Z(\omega \rightarrow 0) = \mathcal{R}(\omega \rightarrow 0) + i\mathcal{X}(\omega \rightarrow 0)$, com

$$\mathcal{R}(\omega \rightarrow 0) = \frac{\lambda_0^2 d}{D\varepsilon S} \left(1 - \frac{\lambda_0^4}{D^2} \omega^2 \right), \quad (3.55)$$

$$\mathcal{X}(\omega \rightarrow 0) = -2 \frac{\lambda_0}{\omega\varepsilon S} \left(1 + \frac{\lambda_0^3 d}{2D^2} \omega^2 \right). \quad (3.56)$$

No limite de altas frequências, $\omega \rightarrow \infty$, a impedância é escrita na forma $Z(\omega \rightarrow \infty) = \mathcal{R}(\omega \rightarrow \infty) + i\mathcal{X}(\omega \rightarrow \infty)$, onde

$$\mathcal{R}(\omega \rightarrow \infty) = \frac{Dd}{\omega^2 \lambda_0^2 \varepsilon S} \left(1 - \frac{1}{d} \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \right), \quad (3.57)$$

$$\mathcal{X}(\omega \rightarrow \infty) = -\frac{d}{\omega\varepsilon S} \left(1 - \frac{D}{\lambda_0^2 d \omega} \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \right). \quad (3.58)$$

É possível investigar a dependência com a frequência das parte real e imaginária da impedância na célula. Para tanto, escreve-se $\beta = \beta_r + i\beta_i$, com

$$\beta_r = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{M+1}{2}}, \quad (3.59)$$

$$\beta_i = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{M-1}{2}}, \quad (3.60)$$

em que a quantidade introduzida M é dada por

$$M = \sqrt{1 + \left(\frac{\omega \lambda_0^2}{D} \right)^2}. \quad (3.61)$$

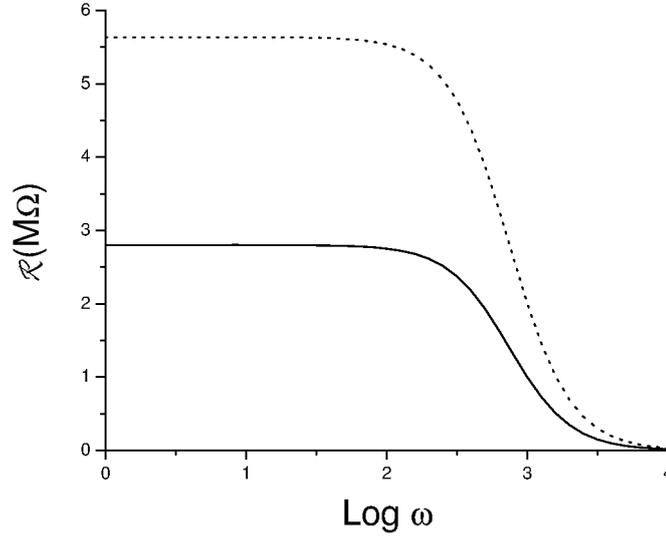


Figura 3.1: Parte real da impedância da célula, \mathcal{R} , em função de ω . A linha tracejada é para $d_1 = 25\mu\text{ m}$, e a linha contínua para $d_2 = 50\mu\text{ m}$ [3].

Com a mudança de variáveis $A = \tanh(\beta_r d/2)$, $B = \tan(\beta_i d/2)$, $m = A(1 + B^2)/[1 + (AB)^2]$ e $n = B(1 - A^2)/[1 + (AB)^2]$, pode-se explicitar a parte real e imaginária da impedância na forma

$$\mathcal{R} = \frac{2\lambda_0^2}{\omega\epsilon M^2 S} \left[\left(\frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} \right) - \frac{\omega\lambda_0^2}{D} \frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} \right], \quad (3.62)$$

$$\mathcal{X} = -\frac{2\lambda_0^2}{\omega\epsilon M^2 S} \left[\frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} + \frac{\omega\lambda_0^2}{D} \left(\frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} \right) \right]. \quad (3.63)$$

A quantidade M introduzida acima é tal que para $\omega \ll \omega_r = D/\lambda_0^2$ tem-se $M \rightarrow 1$, e para $\omega \gg \omega_r$, $M \rightarrow \omega/\omega_r \gg 1$. Supondo uma célula de espessura $d_1 = 25\mu\text{m}$ ou $d_2 = 50\mu\text{m}$, preenchida com cristal líquido nemático 5CB, admite-se que a densidade de íons é $N \sim 4,2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ e $D \sim 8,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Com estes valores, calcula-se $\lambda_0 \sim 10^{-7} \text{ m}$ e $\omega_r \sim 740 \text{ rad/s}$. A Fig. (3.1) mostra a parte real $\mathcal{R}(\omega)$ da impedância, a qual tende para um valor constante quando $\omega \rightarrow 0$ e para zero quando $\omega \rightarrow \infty$. Nota-se um grande platô até o valor ω_r . A Fig. (3.2) mostra a parte imaginária da impedância, dada por $\mathcal{X}(\omega)$, a qual tende para $-\infty$ quando $\omega \rightarrow 0$, e para zero, pelo

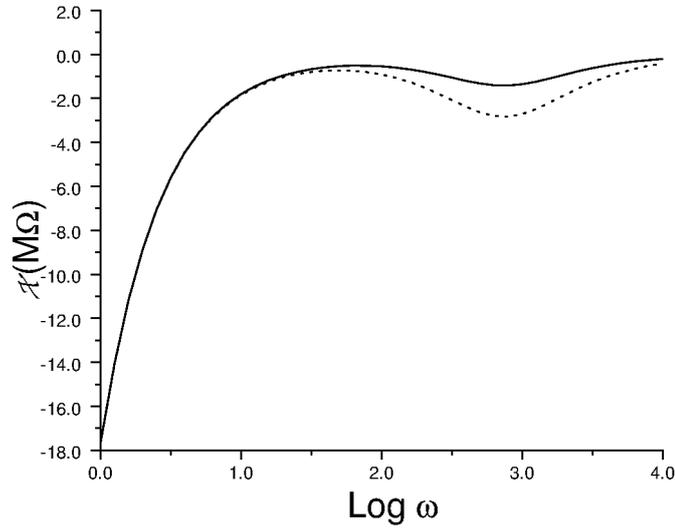


Figura 3.2: Parte imaginária da impedância da célula, \mathcal{X} , em função de ω . A linha tracejada é para $d_1 = 25\mu\text{ m}$, e a linha contínua para $d_2 = 50\mu\text{ m}$ [3].

lado negativo, quando $\omega \rightarrow \infty$. Entre estas quantidades, existe um um máximo e um mínimo para $\omega \sim \omega_r$.

3.1.2 O efeito de diferentes mobilidades iônicas

O objetivo agora é investigar o caso no qual a mobilidade dos íons positivos é diferente da dos íons negativos, ou seja, $\mu_p \neq \mu_m$, resultando em $D_p \neq D_m$. O sistema físico e as equações básicas são análogos ao problema da seção anterior e, portanto, cabe aqui apresentar um breve resumo destas equações, já levando em consideração as aproximações feitas. Levando em consideração o coeficiente de difusão diferente para íons positivos e negativos, a densidade de corrente é, agora,

$$j_\alpha = -D_\alpha \left(n'_\alpha(z) \pm \frac{Nq}{K_B T} \phi'(z) \right) \exp(i\omega t). \quad (3.64)$$

A equação de Poisson permanece exatamente a mesma, ou seja,

$$\phi''(z) = -\frac{q}{\varepsilon} [n_p(z) - n_m(z)], \quad (3.65)$$

assim como as condições de contorno,

$$\phi\left(\pm\frac{d}{2}\right) = \pm\frac{V_0}{2}, \quad (3.66)$$

$$j_\alpha\left(\pm\frac{d}{2}, t\right) = 0. \quad (3.67)$$

Com o mesmo processo já descrito anteriormente, chega-se na equação diferencial

$$n''_{p,m}(z) - \frac{1}{l_{p,m}^2}n_{p,m}(z) + \frac{1}{2\lambda_0^2}n_{m,p}(z) = 0, \quad (3.68)$$

na qual, para o caso das mobilidades diferentes, tem-se

$$l_\alpha^2 = \frac{2\lambda_0^2}{1 + 2\frac{i\omega}{D_\alpha}\lambda_0^2}. \quad (3.69)$$

Considerando as soluções na forma $n_\alpha(z) = C_\alpha \exp(i\omega t)$, e substituindo na Eq. (3.69), encontram-se as expressões

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l_p^2}\right)C_p + \frac{1}{2\lambda_0^2}C_m = 0, \quad (3.70)$$

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l_m^2}\right)C_m + \frac{1}{2\lambda_0^2}C_p = 0. \quad (3.71)$$

Uma solução diferente da trivial é possível apenas se

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l_p^2}\right)\left(\nu^2 - \frac{1}{l_m^2}\right) - \frac{1}{4\lambda_0^4} = 0, \quad (3.72)$$

que, ao ser substituída na relação de l_α^2 , permite obter

$$\begin{aligned} \left(\nu^2 - \frac{(1 + 2i\omega\lambda_0^2/D_p)}{2\lambda_0^2}\right)\left(\nu^2 - \frac{(1 + 2i\omega\lambda_0^2/D_m)}{2\lambda_0^2}\right) &= \frac{1}{4\lambda_0^4}, \\ \left(\nu^2 - \frac{1}{2\lambda_0^2} - \frac{i\omega}{D_p}\right)\left(\nu^2 - \frac{1}{2\lambda_0^2} - \frac{i\omega}{D_m}\right) &= \frac{1}{4\lambda_0^4}, \\ \nu^4 - \frac{\nu^2}{\lambda_0^2} - \nu^2 i\omega\left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_p}\right) + \frac{i\omega}{2\lambda_0^2}\left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_p}\right) - \frac{\omega^2}{D_p D_m} &= 0, \end{aligned}$$

A equação acima pode ser resolvida facilmente fazendo a troca de variáveis $\nu^2 = x$, tomando a forma de uma equação quadrática comum. As raízes são:

$$\nu = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} + \frac{i\omega}{D_p} + \frac{i\omega}{D_m} \pm \frac{\sqrt{D_p^2 D_m^2 - \lambda_0^4 \omega^2 D_p^2 - \lambda_0^4 \omega^2 D_m^2 + 2D_p D_m \lambda_0^4 \omega^2}}{D_p D_m \lambda_0^2}}. \quad (3.73)$$

Isolando-se o coeficiente de difusão da Eq. (3.69), obtém-se

$$D_\alpha = \frac{2i\omega l_\alpha^2 \lambda_0^2}{(2\lambda_0^2 - l_\alpha^2)}, \quad (3.74)$$

utilizado para manipular a raiz interna da Eq. (3.73) com a quantidade:

$$\frac{D_p^2 D_m^2 - \lambda_0^4 \omega^2 D_p^2 - \lambda_0^4 \omega^2 D_m^2 + 2D_p D_m \lambda_0^4 \omega^2}{D_p^2 D_m^2 \lambda_0^4} = \frac{1}{\lambda_0^4} - \frac{\omega^2}{D_p^2} - \frac{\omega^2}{D_m^2} + \frac{2\omega^2}{D_p D_m}. \quad (3.75)$$

Como a Eq. (3.74) pode ser colocada na forma

$$\frac{i\omega}{D_\alpha} = \frac{1}{l_\alpha^2} - \frac{1}{2\lambda_0^2}, \quad (3.76)$$

tem-se que

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_0^4} - \frac{\omega^2}{D_p^2} - \frac{\omega^2}{D_m^2} + \frac{2\omega^2}{D_p D_m} &= \frac{1}{\lambda_0^4} + \left(\frac{1}{l_m^2} - \frac{1}{2\lambda_0^2}\right)^2 + \left(\frac{1}{l_p^2} - \frac{1}{2\lambda_0^2}\right)^2 \\ &\quad - 2\left(\frac{1}{l_m^2} - \frac{1}{2\lambda_0^2}\right)\left(\frac{1}{l_p^2} - \frac{1}{2\lambda_0^2}\right) \\ &= \frac{1}{\lambda_0^4} + \left(\frac{1}{l_p^2} - \frac{1}{l_m^2}\right)^2. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Então, escrevem-se as quatro raízes na forma $\nu_{1,2} = \pm\gamma_1$ e $\nu_{3,4} = \pm\gamma_2$, com

$$\gamma_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{l_p^2} + \frac{1}{l_m^2}\right) \pm \sqrt{\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{l_p^2} - \frac{1}{l_m^2}\right)\right]^2 + \frac{1}{4\lambda_0^4}}}. \quad (3.78)$$

As soluções da Eq. (3.68) são expostas como na seção anterior:

$$n_\alpha(z) = C_\alpha^1 \exp(\gamma_1 z) + C_\alpha^2 \exp(-\gamma_1 z) + C_\alpha^3 \exp(\gamma_2 z) + C_\alpha^4 \exp(-\gamma_2 z), \quad (3.79)$$

e a relação dos coeficientes C_α é obtida através da Eq. (3.70) :

$$\frac{C_m}{C_p} = -2\lambda_0^2 \left(\nu^2 - \frac{1}{l_p^2} \right). \quad (3.80)$$

Consequentemente, usando as expressões encontradas para ν , vem que

$$\frac{C_m^1}{C_p^1} = \frac{C_m^2}{C_p^2} = -2\lambda_0^2 \left(\gamma_1^2 - \frac{1}{l_p^2} \right) = k_1, \quad (3.81)$$

$$\frac{C_m^3}{C_p^3} = \frac{C_m^4}{C_p^4} = -2\lambda_0^2 \left(\gamma_2^2 - \frac{1}{l_p^2} \right) = k_2. \quad (3.82)$$

Portanto, as soluções para $n_\alpha(z)$ são

$$n_p(z) = C_p^1 \exp(\gamma_1 z) + C_p^2 \exp(-\gamma_1 z) + C_p^3 \exp(\gamma_2 z) + C_p^4 \exp(-\gamma_2 z) \quad (3.83)$$

e

$$n_m(z) = k_1 [C_\alpha^1 \exp(\gamma_1 z) + C_\alpha^2 \exp(-\gamma_1 z)] + k_2 [C_\alpha^3 \exp(\gamma_2 z) + C_\alpha^4 \exp(-\gamma_2 z)]. \quad (3.84)$$

O próximo passo é substituir as soluções acima na equação de Poisson, dada por (3.65), obtendo-se, com isso

$$\begin{aligned} \phi''(z) &= -\frac{q}{\varepsilon} [(C_p^1 - k_1 C_p^1) \exp(\gamma_1 z) + (C_p^2 - k_1 C_p^2) \exp(-\gamma_1 z) \\ &\quad + (C_p^3 - k_2 C_p^3) \exp(\gamma_2 z) + (C_p^4 - k_2 C_p^4) \exp(-\gamma_2 z)], \end{aligned} \quad (3.85)$$

que, depois de integrada duas vezes na variável z , se torna

$$\begin{aligned} \phi(z) &= -\frac{q}{\varepsilon} \left(\frac{1 - k_1}{\gamma_1^2} [C_p^1 \exp(\gamma_1 z) + C_p^2 \exp(-\gamma_1 z)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 - k_2}{\gamma_2^2} [C_p^3 \exp(\gamma_2 z) + C_p^4 \exp(-\gamma_2 z)] \right) + Az + B. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Usando a condição de contorno exposta na Eq. (3.66) chega-se ao conjunto de equações

$$\begin{aligned} \frac{V_0}{2} &= -\frac{q}{\varepsilon} \left(\frac{1-k_1}{\gamma_1^2} [C_p^1 \exp\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + C_p^2 \exp\left(-\gamma_1 \frac{d}{2}\right)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1-k_2}{\gamma_2^2} [C_p^3 \exp\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) + C_p^4 \exp\left(-\gamma_2 \frac{d}{2}\right)] \right) + A \frac{d}{2} + B \end{aligned} \quad (3.87)$$

e

$$\begin{aligned} -\frac{V_0}{2} &= -\frac{q}{\varepsilon} \left(\frac{1-k_1}{\gamma_1^2} [C_p^1 \exp\left(-\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + C_p^2 \exp\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1-k_2}{\gamma_2^2} [C_p^3 \exp\left(-\gamma_2 \frac{d}{2}\right) + C_p^4 \exp\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right)] \right) - A \frac{d}{2} + B. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Somando a Eq. (3.87) com Eq. (3.88) e depois subtraindo, obtêm-se as duas relações:

$$-\frac{q}{\varepsilon} \left[\frac{1-k_1}{\gamma_1^2} (C_p^1 + C_p^2) \cosh\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + \frac{1-k_2}{\gamma_2^2} (C_p^3 + C_p^4) \cosh\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) \right] + B = 0 \quad (3.89)$$

e

$$-\frac{q}{\varepsilon} \left[\frac{1-k_1}{\gamma_1^2} (C_p^2 - C_p^1) \sinh\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + \frac{1-k_2}{\gamma_2^2} (C_p^4 - C_p^3) \sinh\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) \right] - A \frac{d}{2} + \frac{V_0}{2} = 0. \quad (3.90)$$

A equação (3.90), mostrada na seção anterior, é agora utilizada com n_p e n_m dadas nas equações (3.83) e (3.84), respectivamente, levando-se em conta as mobilidades distintas. Portanto,

$$\int_{-d/2}^{d/2} n_p(z) dz = \left[\frac{C_p^1}{\gamma_1} \exp(\gamma_1 z) - \frac{C_p^2}{\gamma_1} \exp(-\gamma_1 z) + \frac{C_p^3}{\gamma_2} \exp(\gamma_2 z) - \frac{C_p^4}{\gamma_2} \exp(-\gamma_2 z) \right]_{-d/2}^{d/2}. \quad (3.91)$$

Então, como a integral deve ser nula, tem-se

$$2 \left[\frac{C_p^1 + C_p^2}{\gamma_1} \sinh\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + \frac{C_p^3 + C_p^4}{\gamma_2} \sinh\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) \right] = 0, \quad (3.92)$$

e, analogamente para os íons negativos,

$$2 \left[k_1 \frac{C_p^1 + C_p^2}{\gamma_1} \sinh\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + k_2 \frac{C_p^3 + C_p^4}{\gamma_2} \sinh\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) \right] = 0. \quad (3.93)$$

A partir das duas últimas equações, deduz-se que $C_p^1 + C_p^2 = 0$ e $C_p^3 + C_p^4 = 0$, podendo ser feita a troca de variáveis

$$C_p^1 = -C_p^2 = \frac{C_1}{2}, \quad (3.94)$$

$$C_p^3 = -C_p^4 = \frac{C_2}{2}, \quad (3.95)$$

as quais, substituídas nas equações (3.83) e (3.84), fornecem

$$n_p(z) = C_1 \sinh(\gamma_1 z) + C_2 \sinh(\gamma_2 z), \quad (3.96)$$

$$n_m(z) = k_1 C_1 \sinh(\gamma_1 z) + k_2 C_2 \sinh(\gamma_2 z). \quad (3.97)$$

Com a dedução feita acima aplicada nas equações (3.86), já com as novas variáveis C_1 e C_2 , e (3.89), vê-se facilmente que $B = 0$ e que, portanto, o potencial fica determinado na forma:

$$\phi(z) = -\frac{q}{\varepsilon} \left[\frac{1 - k_1}{\gamma_1^2} C_1 \sinh(\gamma_1 z) + \frac{1 - k_2}{\gamma_2^2} C_2 \sinh(\gamma_2 z) \right] + Az. \quad (3.98)$$

Finalmente, substituindo as equações (3.96), (3.97) e (3.98), na condição de contorno dada por

$$n'_{p,m}(z) \pm \frac{Nq}{K_B T} \phi'(z) = 0, \quad (3.99)$$

obtida através de (3.64) e (3.67), em $z = \pm d/2$, chega-se em

$$C_1 \gamma_1 \cosh\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + C_2 \gamma_2 \cosh\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) - \frac{1}{2\lambda_0^2} \frac{1 - k_1}{\gamma_1} C_1 \cosh\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) - \frac{1}{2\lambda_0^2} \frac{1 - k_2}{\gamma_2} C_2 \cosh\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) = -A,$$

$$\gamma_1 \left(1 - \frac{1 - k_1}{2\lambda_0^2 \gamma_1^2}\right) C_1 \cosh\left(\gamma_1 \frac{d}{2}\right) + \gamma_2 \left(1 - \frac{1 - k_2}{2\lambda_0^2 \gamma_2^2}\right) C_2 \cosh\left(\gamma_2 \frac{d}{2}\right) = -A, \quad (3.100)$$

para os íons positivos e, analogamente,

$$\gamma_1 \left(k_1 + \frac{1 - k_1}{2\lambda_0^2 \gamma_1^2} \right) C_1 \cosh \left(\gamma_1 \frac{d}{2} \right) + \gamma_2 \left(k_2 + \frac{1 - k_2}{2\lambda_0^2 \gamma_2^2} \right) C_2 \cosh \left(\gamma_2 \frac{d}{2} \right) = A, \quad (3.101)$$

para os íons negativos. As equações (3.100) e (3.101), associadas com (3.98) e sua condição de contorno $\phi(d/2) = V_0/2$, resolvem o problema para C_1 , C_2 e A . O problema elétrico estará solucionado quando estas quantidades forem determinadas. Somando as equações (3.100) e (3.101), tem-se

$$C_2 = -\frac{\gamma_1(1 + k_1) \cosh(\gamma_1 d/2)}{\gamma_2(1 + k_2) \cosh(\gamma_2 d/2)} C_1. \quad (3.102)$$

Se $D_p = D_m = D$, a Eq. (3.78) torna-se

$$\gamma_1 = \sqrt{\frac{1}{l^2} + \frac{1}{2\lambda_0^2}},$$

que ao substituir o valor de l dado na Eq. (3.69) com $\alpha = p = m$, traz

$$\gamma_1 = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{1 + i \frac{\omega}{D} \lambda_0^2} \quad (3.103)$$

e

$$\gamma_2 = \sqrt{i \frac{\omega}{D}}. \quad (3.104)$$

Ao substituir estes resultados em (3.81) e (3.82), é fácil notar que $k_1 = -1$ e $k_2 = 1$. Consequentemente, $C_2 = 0$ na Eq. (3.102), o que concorda com os resultados obtidos na seção anterior olhando para a Eq. (3.39) com $m_0 = 0$. Para investigar o papel das mobilidades diferentes dos íons, considera-se uma amostra nemática 5CB, com $d = 25 \mu\text{ m}$ e $S = 2 \times 10^{-4}$, na temperatura ambiente. Neste caso, $D_m \sim 8,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e $N \sim 4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. As Figs. (3.3) e (3.4) mostram a dependência da parte real, \mathcal{R} , e imaginária, \mathcal{X} , em função da frequência, ω , para o caso no qual $D_p = 10D_m$. Nota-se, pela Fig. (3.3), que a parte real da impedância, analisada em altas frequências, apresenta uma certa tendência, caracterizada por um platô, seguida por um decaimento e, onde $\omega \rightarrow \infty$ tem-se $\mathcal{R} \rightarrow 0$. Contudo, no intervalo de baixas frequências, \mathcal{R} apresenta um novo platô, devido à diferença nas mobilidades iônicas.

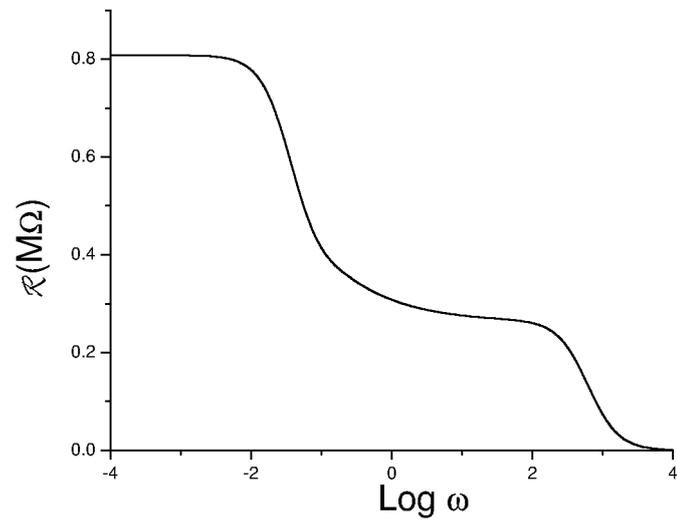


Figura 3.3: Parte real \mathcal{R} da impedância em função da frequência [3].

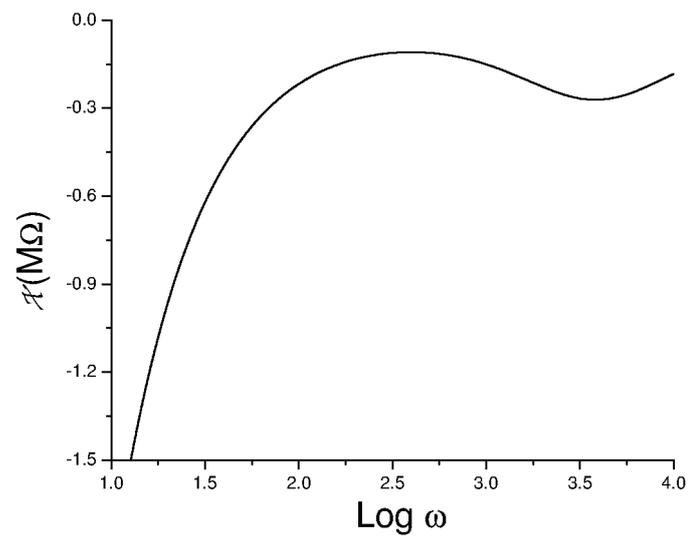


Figura 3.4: Parte imaginária Z'' da impedância em função da frequência [3].

Capítulo 4

Impedância elétrica na presença da geração e recombinação dos íons

O modelo descrito neste capítulo leva em consideração o fenômeno da associação e dissociação iônica no cálculo da impedância elétrica de um meio dielétrico que contém íons, na ausência do fenômeno de adsorção¹.

4.1 Equações fundamentais

O sistema é composto pelos eletrodos idênticos, planos e paralelos, que limitam o material em investigação, separados por uma distância d , como nos casos anteriores [20]. Agora, porém, o material contém impurezas que podem ser decompostas de acordo com a reação química $A \rightleftharpoons B^+ + C^-$, na qual A indica a espécie neutra, B^+ e C^- os íons positivos e negativos criados a partir da decomposição de A . As constantes de associação e dissociação são representadas por k_a e k_d . Novamente, usa-se o sistema de coordenadas cartesianas com o eixo z perpendicular aos eletrodos, os quais estão localizados em $z = \pm d/2$. As densidades das partículas neutras, positivas e negativas são indicadas por n_n , n_p e n_m , e a densidade de corrente para n_α é dada pelas relações:

$$j_n = -D_n \frac{\partial n_n}{\partial z}, \quad (4.1)$$

¹O tratamento apresentado esta seção reporta os resultados publicados na Ref. [20].

$$j_p = -D_p \left(\frac{\partial n_p}{\partial z} + \frac{qn_p}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (4.2)$$

$$j_m = -D_m \left(\frac{\partial n_m}{\partial z} - \frac{qn_m}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (4.3)$$

onde D_n , D_p e D_m são os respectivos coeficientes de difusão. As equações de continuidade são:

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial z} - k_d n_n + k_a n_p n_m, \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\frac{\partial j_p}{\partial z} + k_d n_n - k_a n_p n_m, \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = -\frac{\partial j_m}{\partial z} + k_d n_n - k_a n_p n_m, \quad (4.6)$$

nas quais os termos $\pm(k_d n_n - k_a n_p n_m)$ levam em consideração a geração e recombinação dos íons a partir das espécies neutras. A equação da Poisson é mantida como no capítulo anterior,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (n_p - n_m), \quad (4.7)$$

da mesma maneira que as condições de contorno

$$j_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = 0, \quad (4.8)$$

com α representando n , p e m , e

$$V \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = V_0 \left(\pm \frac{d}{2}, t \right). \quad (4.9)$$

Na presença de um campo elétrico externo, a conservação do número de partículas exige que

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left(n_n + \frac{n_p + n_m}{2} \right) dz = N_0 d, \quad (4.10)$$

onde N_0 é a densidade de partículas dissociáveis. Já que o meio deve permanecer globalmente neutro, tem-se que

$$\int_{-d/2}^{d/2} n_p dz = \int_{-d/2}^{d/2} n_m dz, \quad (4.11)$$

e assim, pode-se reescrever a Eq. (4.10) na forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} (n_n + n_p) dz = N_0 d. \quad (4.12)$$

A análise deve ser feita admitindo-se que $n_n = N_n + \delta n_n$, $n_p = N + \delta n_p$ e $n_m = N + \delta n_m$, com $\delta n_\alpha \ll N$ e $\delta n_n \ll N_n$. Mais duas relações devem ser destacadas:

$$N + N_n = N_0 \quad (4.13)$$

e

$$k_d N_n = k_a N^2, \quad (4.14)$$

já que N_n e N são as densidades das partículas neutras e carregadas, respectivamente. Neste caso, as equações (4.4), (4.5) e (4.6), já com suas respectivas densidades de corrente substituídas, tornam-se linearizadas:

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_n + \delta n_n) = D_n \frac{\partial^2}{\partial z^2} (N_n + \delta n_n) - k_d (N_n + \delta n_n) + k_a (N + \delta n_p) (N + \delta n_m).$$

A quantidade N_n é uma constante e, portanto, todas as derivadas são nulas. Usando a relação (4.14) obtém-se

$$\frac{\partial \delta n_n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 \delta n_n}{\partial z^2} - k_d \delta n_n + k_a N (\delta n_p + \delta n_m), \quad (4.15)$$

e, analogamente para os íons positivos e negativos, lembrando que a quantidade N também é uma constante, tem-se

$$\frac{\partial \delta n_p}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 \delta n_p}{\partial z^2} + \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) + k_d \delta n_n - k_a N (\delta n_p + \delta n_m), \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial \delta n_m}{\partial t} = D_m \left(\frac{\partial^2 \delta n_m}{\partial z^2} - \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) + k_d \delta n_n - k_a N (\delta n_p + \delta n_m). \quad (4.17)$$

A equação de Poisson dada por (4.7) também é linearizada:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (\delta n_p - \delta n_m). \quad (4.18)$$

Impondo as condições de contorno explicitadas em (4.8), obtém-se

$$D_n \frac{\partial \delta n_n}{\partial z} = 0, \quad (4.19)$$

$$D_p \left(\frac{\partial \delta n_p}{\partial z} + \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right) = 0 \quad (4.20)$$

e

$$D_m \left(\frac{\partial \delta n_m}{\partial z} - \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right) = 0, \quad (4.21)$$

em $z = \pm d/2$. Nesta aproximação, a Eq. (4.12) deve ser modificada para

$$\int_{-d/2}^{d/2} (N_n + \delta n_n + N + \delta n_p) dz = N_0 d = (N + N_n) d,$$

ou, simplesmente,

$$\int_{-d/2}^{d/2} (\delta n_n + \delta n_p) dz = 0. \quad (4.22)$$

O caso particular de interesse é aquele no qual $V_0(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t)$ e, já que no limite de baixas voltagens as equações que governam a redistribuição dos íons na presença da voltagem externa são lineares com coeficientes constantes, deduz-se que $\delta n_n(z, t)$, $\delta n_p(z, t)$, $\delta n_m(z, t)$ e $V(z, t)$ têm a dependência temporal na forma $\exp(i\omega t)$. Portanto, procuram-se soluções do tipo

$$\begin{aligned} \delta n_i(z, t) &= \eta_i(z) e^{i\omega t}, \quad \text{com } i = n, p, m \\ V(z, t) &= \phi(z) e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

e as equações fundamentais se tornam:

$$i\omega \eta_n = D_n \eta_n'' - k_d \eta_n + k_a N (\eta_p + \eta_m), \quad (4.24)$$

$$i\omega \eta_p = D_p \left(\eta_p'' + \frac{qN}{K_B T} \phi'' \right) + k_d \eta_p - k_a N (\eta_p + \eta_m), \quad (4.25)$$

$$i\omega \eta_m = D_m \left(\eta_m'' - \frac{qN}{K_B T} \phi'' \right) + k_d \eta_m - k_a N (\eta_p + \eta_m), \quad (4.26)$$

$$\phi'' = -\frac{q}{\varepsilon} (\eta_p - \eta_m). \quad (4.27)$$

Com a linearização, as condições de contorno tornam-se

$$D_n \eta'_n = 0, \quad (4.28)$$

$$D_p \left(\eta'_p + \frac{qN}{K_B T} \phi' \right) = 0, \quad (4.29)$$

$$D_m \left(\eta'_m - \frac{qN}{K_B T} \phi' \right) = 0 \quad (4.30)$$

e

$$\phi \left(\pm \frac{d}{2} \right) = \pm \frac{V_0}{2}, \quad (4.31)$$

e, por fim, a Eq. (4.22) é modificada para

$$\int_{-d/2}^{d/2} (\eta_m + \eta_p) dz = 0. \quad (4.32)$$

4.2 O caso em que $D_p = D_m = D$ e $D_n \neq D$

Este caso simples poderia, em princípio, ser útil na descrição de uma solução aquosa de KCl, perto da saturação. Admitindo todos os coeficientes de difusão diferentes de zero, as equações fundamentais (4.24), (4.25), (4.26) e (4.27) tornam-se, respectivamente,

$$i\omega \eta_n = D_n \eta''_n - k_d \eta_n + k_a N (\eta_p + \eta_m), \quad (4.33)$$

$$i\omega \eta_p = D \left(\eta''_p + \frac{qN}{K_B T} \phi'' \right) + k_d \eta_p - k_a N (\eta_p + \eta_m), \quad (4.34)$$

$$i\omega \eta_m = D \left(\eta''_m - \frac{qN}{K_B T} \phi'' \right) + k_d \eta_m - k_a N (\eta_p + \eta_m) \quad (4.35)$$

e

$$\phi'' = -\frac{q}{\varepsilon} (\eta_p - \eta_m), \quad (4.36)$$

com as condições de contorno em $z = \pm d/2$ dadas por

$$\eta'_n = 0, \quad (4.37)$$

$$\eta'_p + \frac{qN}{K_B T} \phi' = 0, \quad (4.38)$$

$$\eta'_m - \frac{qN}{K_B T} \phi' = 0 \quad (4.39)$$

e

$$\phi\left(\pm \frac{d}{2}\right) = \pm \frac{V_0}{2}. \quad (4.40)$$

Subtraindo a Eq. (4.35) da Eq. (4.34), vem

$$\eta_p - \eta_m = \frac{D}{i\omega} \left(\eta''_p - \eta''_m + \frac{2Nq}{K_B T} \phi'' \right). \quad (4.41)$$

Agora, usando a relação (4.36) e fazendo a mudança de variáveis $\psi = \eta_p - \eta_m$, é possível escrever

$$\psi = \frac{D}{i\omega} \left[\psi'' + \frac{2Nq}{K_B T} \left(-\frac{q}{\varepsilon} \right) (\eta_p - \eta_m) \right],$$

ou seja:

$$\psi'' - \frac{2Nq^2}{\varepsilon K_B T} \psi = i \frac{\omega}{D} \psi, \quad (4.42)$$

sujeita à condição de contorno obtida por meio da subtração da Eq. (4.39) da Eq. (4.38):

$$\psi' + \frac{2Nq}{K_B T} \phi' = 0. \quad (4.43)$$

Invocando as quantidades utilizadas no capítulo anterior, a saber,

$$\beta = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{1 + i \frac{\omega}{D} \lambda_0^2} \quad (4.44)$$

e

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon K_B T}{2Nq^2}}, \quad (4.45)$$

reescreve-se a Eq. (4.42) na forma:

$$\psi'' - \frac{1}{\lambda_0^2} \psi = i \frac{\omega}{D} \psi \quad \text{ou} \quad \psi'' - \psi \frac{1}{\lambda_0^2} \left(i \frac{\omega}{D} \lambda_0^2 + 1 \right) = 0,$$

ou, de maneira mais compacta,

$$\psi'' = \beta^2 \psi, \quad (4.46)$$

a qual tem como solução

$$\psi(z) = A \exp(\beta z) + B \exp(-\beta z). \quad (4.47)$$

As constantes A e B são obtidas por meio da Eq. (4.11), a qual é colocada na forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} (n_p - n_m) dz = 0,$$

linearizada para

$$\int_{-d/2}^{d/2} (\delta n_p - \delta n_m) dz = 0,$$

pois a quantidade N das duas parcelas é cancelada e, finalmente,

$$\int_{-d/2}^{d/2} (\eta_p - \eta_m) dz = 0. \quad (4.48)$$

Portanto, integrando a solução (4.47), vem

$$\begin{aligned} \int_{-d/2}^{d/2} \psi dz &= \int_{-d/2}^{d/2} [A \exp(\beta z) + B \exp(-\beta z)] dz \\ &= \frac{A}{\beta} \left[\exp\left(\beta \frac{d}{2}\right) - \exp\left(-\beta \frac{d}{2}\right) \right] + \frac{B}{\beta} \left[\exp\left(\beta \frac{d}{2}\right) - \exp\left(-\beta \frac{d}{2}\right) \right] \\ &= 0, \end{aligned} \quad (4.49)$$

de onde deduz-se que

$$A + B = 0.$$

Substituindo este resultado na solução para ψ , obtemos

$$\psi(z) = 2A \sinh(\beta z). \quad (4.50)$$

Para encontrar a solução para ϕ , rescreve-se a equação de Poisson, (4.27), na forma

$$\phi'' = -\frac{q}{\varepsilon} \psi, \quad (4.51)$$

de modo que a solução final se expressa em termos de duas constantes de integração como:

$$\phi(z) = -\frac{2q}{\varepsilon\beta^2}A \sinh(\beta z) + Cz. \quad (4.52)$$

Para encontrar A e C , usa-se a condição $\phi(d/2) = V_0/2$, na Eq. (4.52), juntamente com a Eq. (4.43), em $z = d/2$, donde:

$$\frac{V_0}{2} = -\frac{2q}{\varepsilon\beta^2}A \sinh(\beta d/2) + C\frac{d}{2} \quad (4.53)$$

e

$$2A\beta \cosh(\beta d/2) - \frac{4Nq^2}{\varepsilon K_B T \beta}A \cosh(\beta d/2) + \frac{2Nq}{K_B T}C = 0. \quad (4.54)$$

Usando a relação (4.45), o sistema de equações acima permite determinar

$$A = -\frac{NqV_0\beta/(2K_B T)}{\sinh(\beta d/2)/(\lambda_0^2\beta) + i\omega d \cosh(\beta d/2)/(2D)} \quad (4.55)$$

e

$$C = \frac{[i\omega V_0/(2D)] \cosh(\beta d/2)}{\sinh(\beta d/2)/(\lambda_0^2\beta) + i\omega d \cosh(\beta d/2)/(2D)}. \quad (4.56)$$

A impedância é encontrada com o auxílio da Eq. (3.15), usando a quantidade

$$\phi'\left(\frac{d}{2}\right) = -\frac{2q}{\varepsilon\beta}A \cosh\left(\beta\frac{d}{2}\right) + C,$$

que, juntamente com as constantes encontradas, e depois de algumas simplificações, será, novamente, dada por

$$Z = -i\frac{2}{\omega\varepsilon\beta^2 S} \left[\frac{1}{\lambda_0^2\beta} \tanh\left(\beta\frac{d}{2}\right) + i\frac{\omega d}{2D} \right], \quad (4.57)$$

ou seja, é o mesmo resultado obtido para o caso de íons com iguais mobilidades, tratado anteriormente. Devido à simetria do problema, espera-se que η_p e η_m sejam funções ímpares de z . Além disso, os íons positivos são confinados perto do eletrodo negativo e vice-versa. Como $D_p = D_m = D$, a dinâmica é exatamente a mesma para os dois tipos de íons e, portanto, $\eta_p + \eta_m = 0$. Consequentemente, a Eq. (4.33) pode ser escrita na forma

$$i\omega\eta_n = D_n\eta_n'' - k_d\eta_n, \quad (4.58)$$

a qual, levando em conta a condição de contorno exposta na Eq. (4.37), torna-se $\eta_n = 0$. Este resultado significa que a densidade das partículas neutras não é alterada com a presença do campo elétrico externo.

4.3 O caso em que $D_p = D_n = 0$ e $D_m = D \neq 0$

Para este caso, as equações do problema, descritas em (4.24), (4.25), (4.26) e (4.27), tornam-se, respectivamente,

$$i\omega\eta_n = -k_d\eta_n + k_a N(\eta_p + \eta_m), \quad (4.59)$$

$$i\omega\eta_p = k_d\eta_n - k_a N(\eta_p + \eta_m), \quad (4.60)$$

$$i\omega\eta_m = D_m \left(\eta_m'' - \frac{qN}{K_B T} \phi'' \right) + k_d\eta_n - k_a N(\eta_p + \eta_m) \quad (4.61)$$

e

$$\phi'' = -\frac{q}{\varepsilon}(\eta_p - \eta_m). \quad (4.62)$$

As condições de contorno para η_n e η_p são identicamente satisfeitas, pois $D_n = D_p = 0$ implica que a densidade de corrente para ambas as partículas se anula, restando a condição para η_m :

$$\eta_m' - \frac{Nq}{K_B T} \phi' = 0, \quad (4.63)$$

e a condição para o potencial, já conhecida como $\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2$. Das equações (4.59) e (4.60), vê-se que $\eta_n + \eta_p = 0$ e que

$$\eta_p = -\frac{Nk_a}{k_d + Nk_a + i\omega} \eta_m. \quad (4.64)$$

A Eq. (4.61) deve ser escrita na forma

$$\eta_m'' - \xi^2 \eta_m = 0, \quad (4.65)$$

na qual

$$\xi^2 = i\frac{\omega}{D} + \frac{\Upsilon}{\lambda^2} + \frac{i\omega k_a N}{(i\omega + k_d + k_a N)D}, \quad (4.66)$$

$$\Upsilon = \frac{i\omega + k_d + 2k_a N}{i\omega + k_d + k_a N}, \quad (4.67)$$

$$\lambda^2 = 2\lambda_0^2. \quad (4.68)$$

A equação de Poisson ainda pode ser reescrita como

$$\phi'' = \frac{q}{\varepsilon} \Upsilon \eta_m, \quad (4.69)$$

quando for usada a relação (4.64) para eliminar η_p em todas as manipulações anteriores. Com estas mudanças de variáveis, a solução da Eq. (4.65) será

$$\eta_m(z) = \bar{A} \exp(\xi z) + \bar{B} \exp(-\xi z), \quad (4.70)$$

que, usada na relação (4.69), fornece

$$\phi(z) = \frac{q}{\varepsilon \xi^2} \Upsilon \eta_m(z) + \bar{C} z. \quad (4.71)$$

As constantes \bar{A} e \bar{C} são obtidas com o mesmo processo da primeira seção deste capítulo:

$$\bar{A} = \frac{V_0 q \xi N / 4 K_B T}{\Upsilon / (\xi \lambda^2) \sinh(\xi d / 2) + d \varepsilon / 2 \cosh(\xi d / 2)}, \quad (4.72)$$

$$\bar{C} = \frac{V_0 \varsigma \cosh(\xi d / 2) / 2}{\Upsilon / (\xi \lambda^2) \sinh(\xi d / 2) + d \varepsilon / 2 \cosh(\xi d / 2)}, \quad (4.73)$$

com $\varsigma = \xi^2 - \Upsilon / \lambda^2$. Com estes resultados, encontra-se a impedância do sistema:

$$Z = -\frac{2i}{\omega \varepsilon S \xi^2} \left[\frac{\Upsilon}{\xi \lambda^2} \tanh\left(\xi \frac{d}{2}\right) + \frac{d}{2} \varsigma \right]. \quad (4.74)$$

Esta equação generaliza a expressão para a impedância elétrica de uma célula eletrolítica para o caso no qual a geração e recombinação iônica é presente, sendo válida para quando $D_n = D_p = 0$ e $D_m = D$. Desenvolvendo a Eq. (4.74) em série de potências até primeira ordem em ω , obtém-se

$$Z = \frac{1}{i\omega \varepsilon S} [Z_0 + Z_1 \omega], \quad (4.75)$$

onde

$$Z_0 = 2\lambda \sqrt{\frac{k_d + k_a N}{k_d + 2k_a N}}, \quad (4.76)$$

e

$$Z_1 = i \frac{\lambda}{D} \left[d\lambda + \sqrt{\frac{k_d + k_a N}{k_d + 2k_a N}} \left(\frac{Dk_a N}{(k_d + k_a N)(k_d + 2k_a N)} - 3\lambda^2 \right) \right], \quad (4.77)$$

sendo que estas duas expressões são válidas no limite

$$\frac{d}{2\lambda} \gg 1. \quad (4.78)$$

Neste caso, no limite de $\omega \rightarrow 0$, chega-se na resistência efetiva da célula dada por

$$\mathcal{R} = \frac{\lambda}{\varepsilon S D} \left[d\lambda + \sqrt{\frac{k_d + k_a N}{k_d + 2k_a N}} \left(\frac{Dk_a N}{(k_d + k_a N)(k_d + 2k_a N)} - 3\lambda^2 \right) \right], \quad (4.79)$$

definindo um platô na parte real da impedância no limite de baixa frequência. Neste mesmo limite, a reatância é

$$\mathcal{X} = -\frac{1}{\omega} 2 \frac{\lambda}{\varepsilon S} \sqrt{\frac{k_d + k_a N}{k_d + 2k_a N}}. \quad (4.80)$$

Considerando uma situação particular onde as impurezas são completamente dissociadas, tem-se $k_a = 0$, implicando $N_n = 0$ e nas equações fundamentais $\eta_n = 0$, $\eta_p = 0$, $\phi'' = (q/\varepsilon)\eta_m$ e

$$i\omega\eta_m = D \left(\eta_m'' - \frac{Nq}{K_B T} \phi'' \right). \quad (4.81)$$

Substituindo a expressão encontrada para ϕ dada pela Eq. (4.71), vem

$$i\omega\eta_m = D \left(\eta_m'' - \frac{1}{\lambda^2} \eta_m \right). \quad (4.82)$$

Com a equação acima e as condições de contorno relevantes, a impedância elétrica encontrada é a mesma dada pela Eq. (4.57), com λ_0 substituído por λ . Consequentemente, a resistência da célula apresenta apenas um platô, terminando com a frequência de Debye $\omega_D = D/\lambda^2$. A dependência da parte real \mathcal{R} e imaginária \mathcal{X} da impedância, dependente da frequência, pode ser investigada utilizando as expressões mostradas acima, com diferentes valores para as constantes k_a e k_d . A

análise é limitada ao caso no qual apenas o íon negativo apresenta mobilidade. Para a investigação quantitativa, admite-se que a constante dielétrica do sólido isolante é $\epsilon = 6,7\epsilon_0$, a densidade das impurezas no equilíbrio termodinâmico é $N_0 = 10^{22} \text{ m}^{-3}$, e os coeficientes de difusão são $D_p = D_n = 0$, $D_m = 8,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Os íons são monovalentes com $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ As}$ e a temperatura é tal que $K_B T/q = 0,025 \text{ V}$. A distância entre os eletrodos é $d = 25\mu\text{m}$ e a área da superfície é $S = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Na Fig. (4.1), tem-se a parte real \mathcal{R} da impedância, em função da frequência $f = \omega/(2\pi)$ para quatro valores de k_a e k_d . A linha sólida corresponde ao caso no qual as impurezas são completamente dissociadas, ou seja, $k_a = 0 \text{ m}^3/\text{s}$. Neste caso, a resistência apresenta um único platô. A linha tracejada em vermelho corresponde a $k_d = 1 \text{ s}^{-1}$ com $k_a = 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$; a linha tracejada em verde a $k_d = 1 \text{ s}^{-1}$ com $k_a = 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$ e a linha pontilhada em verde a $k_d = 1 \text{ s}^{-1}$ com $k_a = 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$. Nota-se que quando k_a decresce, N aumenta, com o platô terminando com a frequência de Debye. Na Fig. (4.2), mostra-se a parte imaginária X da impedância em função da frequência, também para quatro valores de k_a e k_d e para os mesmos coeficientes de difusão da parte real. Para este caso, nota-se que a presença do fenômeno da associação e dissociação iônica não muda a forma do espectro, modificando apenas os valores da reatância na região de baixa frequência. O resultado obtido para $k_a = 0$ na parte real indica que o platô de \mathcal{R} na região de baixa frequência não é visível se $D_p = 0$. Porém, o segundo platô desaparece na ausência da dissociação, além de quando $D_m = D_p$. Por outro lado, este platô aparece quando, por exemplo, $D_m/D_p = 10$, mesmo na ausência da dissociação, mostrando que a sua existência depende do raio D_m/D_p . Concluída aqui a exposição dos principais resultados reportados na Ref. [20], podemos passar à análise do papel da adsorção iônica nesse cenário em que o fenômeno de associação–dissociação de íons já foi incorporado. Esta será a principal contribuição deste trabalho para a determinação da impedância elétrica de uma célula eletrolítica típica.

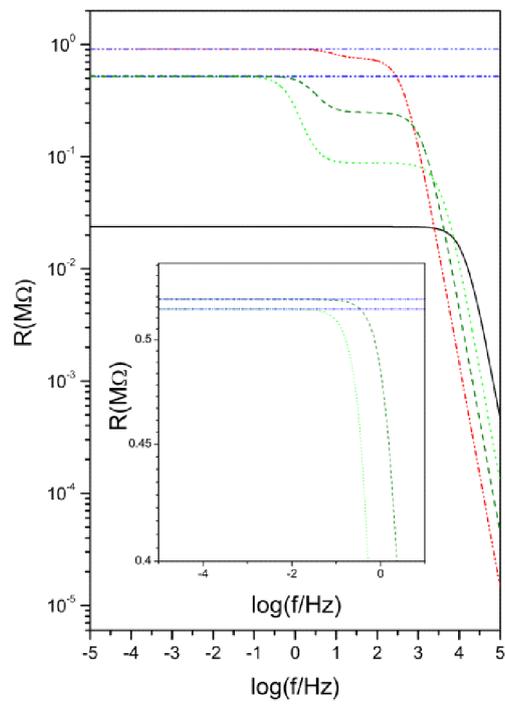


Figura 4.1: Parte real da impedância elétrica em função da frequência, para diferentes valores de k_d e k_a [20].

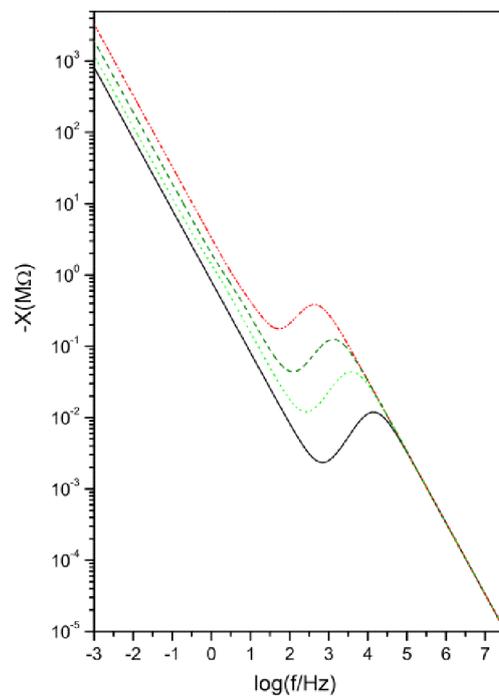


Figura 4.2: Parte imaginária da impedância elétrica em função da frequência, para diferentes valores de k_d e k_a [20].

Capítulo 5

Influência da adsorção iônica na impedância elétrica

Neste capítulo, nós investigamos os efeitos do processo de adsorção-dessorção de íons, na interface representada pelos eletrodos, sobre a resposta elétrica da célula, quando os fenômenos de geração e recombinação, tratados no capítulo anterior, são também considerados. Os resultados apresentados neste capítulo generalizam aqueles obtidos no capítulo precedente e, por esse motivo, há uma grande similaridade nos tratamentos [33].

5.1 Equações fundamentais

O sistema para este modelo é o mesmo dos anteriores, com a amostra limitada por dois eletrodos planos e paralelos, localizados em $z = \pm d/2$. Novamente, tem-se um meio com impurezas que podem ser decompostas segundo a reação química $A \rightleftharpoons B^+ + C^-$, na qual A indica a espécie neutra, B^+ e C^- os íons positivos e negativos criados a partir da decomposição de A . As constantes de associação e dissociação são representadas por k_a e k_d , e as densidades das partículas neutras, positivas e negativas por n_n , n_p e n_m . As densidades de corrente são dadas por

$$j_n = -D_n \frac{\partial n_n}{\partial z}, \quad (5.1)$$

$$j_p = -D_p \left(\frac{\partial n_p}{\partial z} + \frac{qn_p}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (5.2)$$

$$j_m = -D_m \left(\frac{\partial n_m}{\partial z} - \frac{qn_m}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (5.3)$$

onde D_n , D_p e D_m são os respectivos coeficientes de difusão. As equações de continuidade para a conservação das partículas são:

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial z} - k_d n_n + k_a n_p n_m, \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\frac{\partial j_p}{\partial z} + k_d n_n - k_a n_p n_m, \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = -\frac{\partial j_m}{\partial z} + k_d n_n - k_a n_p n_m, \quad (5.6)$$

como anteriormente, e a equação de Poisson, também, é escrita na forma conhecida

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (n_p - n_m). \quad (5.7)$$

Agora, porém, o problema matemático representado pelas equações acima deve resolvido de modo a satisfazer as condições de contorno

$$j_n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = 0, \quad (5.8)$$

$$j_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = \pm \frac{d}{dt} \bar{\sigma}_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right), \quad (5.9)$$

$$V \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = V_0 \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \quad (5.10)$$

e

$$\frac{d}{dt} \bar{\sigma}_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = k n_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) - \frac{1}{\tau} \bar{\sigma}_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right). \quad (5.11)$$

É importante sublinhar que a condição de eletrodos bloqueantes para cargas positivas e negativas, dada em (4.8), torna-se, agora, as condições expressas por (5.9), nas quais comparece uma densidade superficial de cargas, σ_α . Na equação cinética dada por (5.11), k e τ são parâmetros que descrevem o fenômeno da adsorção, já citado na Seção (2.4.3). Esta equação diz respeito à variação temporal da densidade superficial

de partículas adsorvidas, $\bar{\sigma}_\alpha$, que depende da densidade de partículas próximas à superfície, ou seja, na iminência da adsorção, e também da densidade de partículas já adsorvidas. O parâmetro τ , com dimensão de tempo, multiplicado por k , com dimensão de comprimento/tempo, resulta em uma espessura instrínseca, relevante à adsorção. Feito todo o processo de linearização detalhado no capítulo anterior, considerando $n_n = N_n + \delta n_n$, $n_p = \bar{N} + \delta n_p$ e $n_m = \bar{N} + \delta n_m$, com $\delta n_\alpha \ll \bar{N}$, $\delta n_n \ll N_n$, $\bar{N} + N_n = N_0$ e $k_d N_n = k_a \bar{N}^2$, e posteriormente as soluções do tipo (4.23), as equações fundamentais tornam-se, como já vimos,

$$i\omega\eta_n = D_n\eta_n'' - k_d\eta_n + k_a\bar{N}(\eta_p + \eta_m), \quad (5.12)$$

$$i\omega\eta_p = D_p\left(\eta_p'' + \frac{q\bar{N}}{K_B T}\phi''\right) + k_d\eta_n - k_a N(\eta_p + \eta_m), \quad (5.13)$$

$$i\omega\eta_m = D_m\left(\eta_m'' - \frac{q\bar{N}}{K_B T}\phi''\right) + k_d\eta_n - k_a N(\eta_p + \eta_m) \quad (5.14)$$

e

$$\phi'' = -\frac{q}{\varepsilon}(\eta_p - \eta_m). \quad (5.15)$$

Para as condições de contorno, em $z = \pm d/2$, tem-se $\bar{\sigma}_p = \sigma + s_p$ e $\bar{\sigma}_m = \sigma + s_m$ com $\sigma \gg s_p$, $\sigma \gg s_m$ e $s_\alpha(z, t) = \sigma_\alpha(z) \exp(i\omega t)$, de modo que

$$D_n\eta_n' = 0, \quad (5.16)$$

$$-D_p\left(\eta_p' + \frac{q\bar{N}}{K_B T}\phi'\right) = \pm i\omega\sigma_p, \quad (5.17)$$

$$-D_m\left(\eta_m' - \frac{q\bar{N}}{K_B T}\phi'\right) = \pm i\omega\sigma_m \quad (5.18)$$

e

$$\phi\left(\pm\frac{d}{2}\right) = \pm\frac{V_0}{2}. \quad (5.19)$$

O termo σ_α pode ser encontrado considerando o equilíbrio, no qual

$$\lim_{t \rightarrow \infty} s_\alpha = 0, \quad (5.20)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta n_\alpha = 0. \quad (5.21)$$

Assim, no limite de $t \rightarrow \infty$, a Eq. (2.34) é reescrita como

$$k\bar{N} - \frac{1}{\tau}\sigma = 0, \quad (5.22)$$

já que $d\sigma/dt = 0$. A Eq. (2.35), em $t \rightarrow \infty$, torna-se

$$2\sigma + \bar{N}d = Nd, \quad (5.23)$$

trazendo, juntamente com a Eq. (5.22) depois de pouca manipulação, os resultados

$$\bar{N} = \frac{N}{1 + 2k\tau/d}, \quad (5.24)$$

$$\sigma = \frac{k\tau/d}{1 + 2k\tau/d}Nd. \quad (5.25)$$

Então, substituindo-se as equações (5.24) e (5.25) em (5.11), com todas as aproximações apresentadas, tem-se

$$\sigma_\alpha = \frac{k\tau}{1 + i\omega\tau}\eta_\alpha, \quad (5.26)$$

e, também com as aproximações, a equação que dita a conservação do número de partículas, dada pela Eq. (2.35), assume a forma:

$$(s_p + s_m) + \int_{-d/2}^{d/2} \left(\delta n_n + \frac{\delta n_p + \delta n_m}{2} \right) dz = 0. \quad (5.27)$$

O caso particular no qual $D_p = D_m = D$ com $D_n \neq D$, leva à relação

$$\psi'' - \frac{2\bar{N}q^2}{\varepsilon K_B T} \psi = i\frac{\omega}{D} \psi, \quad (5.28)$$

obtida no capítulo anterior considerando $\psi = \eta_p - \eta_m$. Subtraindo a Eq. (5.18) da Eq. (5.17), obtém-se

$$-D \left(\psi' + \frac{2\bar{N}q}{K_B T} \phi' \right) = \pm i\omega \sigma'_m, \quad (5.29)$$

onde $\sigma'_m = \sigma_p - \sigma_m$ e $\sigma'_m = k\tau/(1 + i\omega\tau)\psi$. Estas equações levam até a impedância apresentada na Ref. [3]. Esta característica implica que a geração e recombinação dos

íons não tem efeito algum sobre a impedância quando a mobilidade dos íons positivos é a mesma que a dos íons negativos. Resultados semelhantes foram encontrados no capítulo anterior, na ausência do fenômeno da adsorção-dessorção. Se, por outro lado, for considerado o caso no qual $D_p = D_n = 0$ com $D_m = D \neq 0$, as equações fundamentais seguem iguais àquelas já apresentadas quando apenas o processo de geração e recombinação é levado em conta, no Cap. 4. As condições de contorno para η_p e η_n são identicamente satisfeitas, já que o coeficiente de difusão para ambas as soluções é nulo. Resta, então, a condição para η_m dada por

$$-D \left(\eta'_m - \frac{\bar{N}q}{K_B T} \phi' \right) = \pm i\omega \sigma_m, \quad (5.30)$$

com $\sigma_m = k\tau/(1 + i\omega\tau)\eta_m$. Novamente, por meio das equações fundamentais obtém-se a condição $\eta_n + \eta_p = 0$, levando a

$$\eta_p = -\frac{\bar{N}k_a}{k_d + \bar{N}k_a + i\omega} \eta_m \quad (5.31)$$

e

$$i\omega\eta_m = D \left(\eta''_m - \frac{\bar{N}q}{K_B T} \phi'' \right) + k_d\eta_n - k_a\bar{N}(\eta_p + \eta_m), \quad (5.32)$$

com a equação de Poisson dada por

$$\phi'' = \frac{q}{\varepsilon} G \eta_m, \quad (5.33)$$

onde

$$G = \frac{i\omega + k_d + 2k_a\bar{N}}{i\omega + k_d + k_a\bar{N}}. \quad (5.34)$$

Então, tem-se como solução

$$\eta_m(z) = A \sinh(\beta z) \quad (5.35)$$

ou seja,

$$\phi(z) = \frac{q}{\varepsilon\beta^2} G \eta_m(z) + Cz, \quad (5.36)$$

em que

$$\beta^2 = i\frac{\omega}{D} + \frac{G}{\lambda^2} + \frac{i\omega k_a \bar{N}}{(i\omega + k_d + k_a \bar{N})D}.$$

As constantes A e C são encontradas a partir das condições de contorno, seguindo o mesmo raciocínio e substituições detalhadas no capítulo anterior. Portanto,

$$A = \frac{V_0 q \beta \bar{N} / (2K_B T)}{B \sinh(\beta d/2) + d\varsigma / (2\beta) \cosh(\beta d/2)}, \quad (5.37)$$

$$C = \frac{V_0}{2} \frac{\varsigma / \beta \cosh(\beta d/2) + R \sinh(\beta d/2)}{B \sinh(\beta d/2) + d\varsigma / (2\beta) \cosh(\beta d/2)}, \quad (5.38)$$

com

$$B = \frac{G}{\beta \lambda^2} + \frac{d}{2} R,$$

$$R = \frac{i\omega k \tau}{(1 + i\omega \tau) D},$$

$$\varsigma = \beta^2 - \frac{G}{\lambda^2}.$$

A carga enviada aos eletrodos devido à voltagem externa aplicada pode ser calculada. Sabendo que $V(z, t) = \phi(z) \exp(i\omega t)$, o campo elétrico é

$$E(z, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\phi'(z) \exp(i\omega t). \quad (5.39)$$

A partir do teorema de Coulomb

$$E\left(\frac{d}{2}, t\right) = -\frac{[\Sigma(t) + q\sigma(t)]}{\epsilon}, \quad (5.40)$$

onde Σ é a densidade superficial de carga no eletrodo, em $z = d/2$, e $\sigma q = (\sigma_p - \sigma_m)q$ é a carga resultante adsorvida em $z = d/2$, é possível calcular a admitância da célula definida por $Y = I/V$. A corrente elétrica é determinada por $I = S d \Sigma / dt$:

$$I = i\frac{\omega \beta}{q} S A \exp(i\omega t) \left[G \cosh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + \frac{k \tau \beta}{1 + i\omega \tau} \sinh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + \frac{\epsilon \beta}{q A} C \right], \quad (5.41)$$

levando, então, a

$$Y = i \frac{\omega q}{\beta V_0} SA \left[G \cosh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + \frac{k\tau\beta}{1 + i\omega\tau} \sinh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + \frac{\varepsilon\beta}{qA} C \right]. \quad (5.42)$$

A impedância relacionada a este sistema, com a adsorção-dessorção na presença da geração e recombinação dos íons, é encontrada com a relação $Z = 1/Y$. A Fig. 5.1 mostra o comportamento da parte real da impedância para algumas situações significativas. A linha sólida corresponde ao caso sem adsorção, na ausência da dissociação e associação iônica, com $k = k_a = k_d = 0$. A linha vermelha é para $k_d = 0,1 \text{ s}^{-1}$ e $k_a = 2 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ na ausência da adsorção. A linha verde corresponde aos dados da vermelha, porém na presença da adsorção, com $k = 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ e $\tau = 50 \text{ s}$. A linha azul segue com os parâmetros k_d , k_a e τ iguais à linha verde, mas com $k = 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. Nota-se que o processo da adsorção-dessorção pode ter um papel importante em baixas frequências, enquanto a geração e recombinação dos íons tem efeito predominante em um intervalo de frequências intermediárias. A Fig. 5.2 mostra o comportamento da parte imaginária da impedância para os mesmos parâmetros usados na parte real. Note que \mathcal{X} não é sensível à adsorção quando $k\tau < \lambda$, como mostrado através da linha verde. Por outro lado, para $k\tau > \lambda$, o processo é bastante evidenciado, o que é possível visualizar pela linha azul. Essas características podem ser estabelecidas analisando o limite de baixas frequências da admitância. Então, em $\omega \rightarrow 0$, o comportamento assintótico é dado por

$$Y \approx i\omega\bar{Y} - (i\omega)^2\hat{Y}, \quad (5.43)$$

com

$$\bar{Y} \approx \frac{S\varepsilon}{\lambda} \left[\frac{k\tau}{\lambda} + \sqrt{\frac{H}{F}} \coth\left(\frac{d}{2\lambda} \sqrt{\frac{H}{F}}\right) \right], \quad (5.44)$$

$$\begin{aligned} \hat{Y} \approx & \frac{S\varepsilon}{4D(\lambda F)^2} \left[dk_a \bar{N} D - d\lambda^2 FH + 2k\tau F^2 [(2D + dk)\tau - 4\lambda^2] \right. \\ & + 2\lambda \sqrt{\frac{F}{H}} [k_a D \bar{N} + FH(2dk\tau - 3\lambda^2)] \coth\left(\frac{d}{2\lambda} \sqrt{\frac{H}{F}}\right) \\ & \left. + d(3FH\lambda^2 - k_a \bar{N} D) \coth\left(\frac{d}{2\lambda} \sqrt{\frac{H}{F}}\right) \right], \quad (5.45) \end{aligned}$$

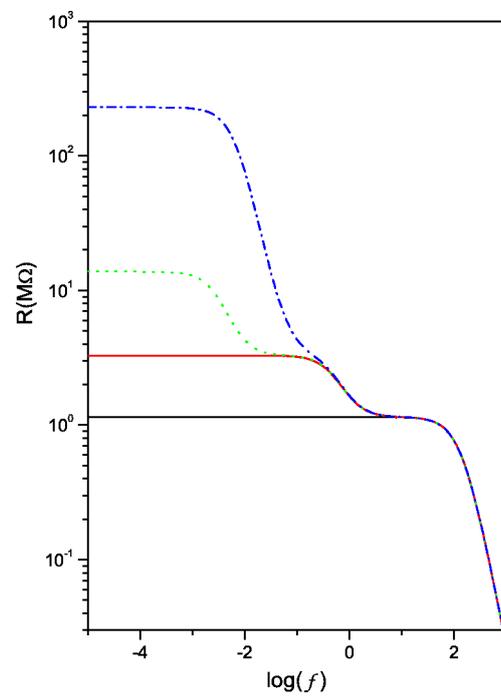


Figura 5.1: Parte real \mathcal{R} da impedância elétrica em função da frequência, para diferentes valores de k , τ , k_d e k_a .

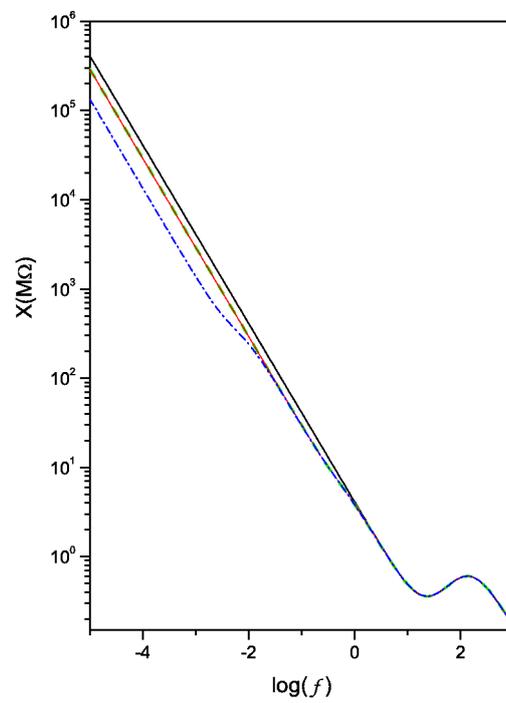


Figura 5.2: Parte imaginária \mathcal{X} da impedância elétrica em função da frequência, para diferentes valores de k , τ , k_d e k_a .

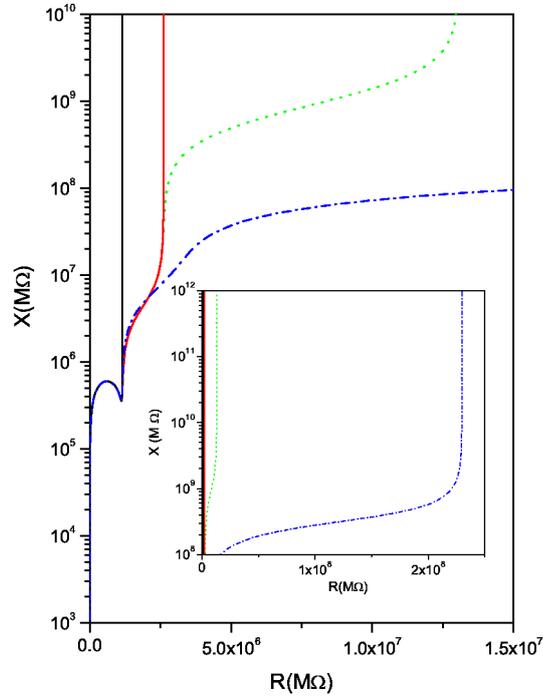


Figura 5.3: Parte imaginária \mathcal{X} da impedância elétrica em função da parte real \mathcal{R} , para diferentes valores de k , τ , k_d e k_a .

onde $F = k_d + k_a \bar{N}$ e $H = k_d + 2k_a \bar{N}$. Usando a Eq. (5.43), é possível mostrar que o comportamento assintótico da impedância, em baixas frequências, é dado por $\mathcal{R} \approx \hat{Y}/\bar{Y}^2$ e $\mathcal{X} \approx 1/(i\omega\bar{Y})$. A Fig. 5.3 apresenta a parte imaginária \mathcal{X} em função da parte real \mathcal{R} . O efeito da adsorção-dessorção é evidenciado antes do processo da geração e recombinação dos íons, podendo ser notado no limite de altas frequências.

Conclusões

Neste trabalho nós apresentamos um conjunto de resultados e procedimentos para a determinação da impedância elétrica de uma amostra típica na física da matéria condensada. Os principais resultados foram estabelecidos, originalmente, pensando-se em uma amostra líquida em contacto com os eletrodos em vista das possíveis aplicações ao sistemas líquido-cristalinos que, embora sejam fluidos anisotrópicos, quando orientados podem ser tratados, em primeira aproximação, como um líquido isotrópico. A abordagem apresentada neste trabalho é uma reunião dos principais resultados obtidos ao se afrontar o chamado modelo PNP. Em poucas palavras, usa-se a aproximação do contínuo em que a evolução temporal das cargas móveis (e das partículas neutras, também) é governada pela equação de difusão enquanto que o potencial elétrico efetivo da amostra é determinado pela equação de Poisson. Nos modelos aqui tratados, essas duas equações são resolvidas simultaneamente para cargas positivas e negativas. Num primeiro momento, considera-se que essas cargas tenham igual mobilidade e que o meio seja limitado por eletrodos bloqueantes. Trata-se de uma simplificação que, além de útil em diversos contextos físicos, serve também para que os fundamentos da abordagem sejam apresentados. O passo seguinte é a consideração de um problema um pouco mais geral em que as mobilidades dos íons positivos e negativos são diferentes, mas os eletrodos continuam a ser bloqueantes. Nesse cenário, é possível apreciar o efeito imediato de diferentes mobilidades sobre a resposta elétrica representada pela impedância. De fato, na região de alta frequência, o quadro é essencialmente o mesmo que o encontrado para iguais mobilidades: a parte real da impedância elétrica apresenta o comportamento usual, esperado. Entretanto, na região de baixa frequência surge um fato novo: um segundo platô que representa, de fato, a assinatura das diferentes mobilidades consideradas no sistema. A esse quadro geral de diferentes mobilidades, e ainda na condição de contorno represen-

tada por eletrodos bloqueantes, formula-se o problema de incorporar os fenômenos de associação–dissociação de íons a essa descrição contínua da resposta elétrica de cargas móveis em amostras de espessura finita. Ora, também aqui novos efeitos aparecem. A parte real da impedância acusa mudanças substanciais (existência ou não de platôs dependendo dos valores das constantes de associação-dissociação). Conclui-se, pois, que, sob determinadas condições, a parte imaginária da impedância não se modifica muito, senão, de novo, na região de baixa frequência. Em poucas palavras, é possível apreciar os efeitos sobre a impedância elétrica de todos esses processos (distintas mobilidades, associação–dissociação), efetuando-se uma abordagem sistemática, por meios estritamente analíticos, das equações fundamentais do modelo de Poisson-Nernst-Planck, na aproximação de eletrodos bloqueantes. O último grau de generalização do tipo de abordagem que foi considerada neste trabalho tratou de romper com a condição de eletrodo bloqueante. De fato, incorporamos à descrição, já bastante geral considerada até aqui, um ulterior grau de generalidade representado pelo fenômeno de adsorção–dessorção de íons nos eletrodos que limitam a amostra. Os resultados deste esforço, apresentados no Cap. 5, constituem a contribuição mais original deste trabalho. Esta análise foi realizada em duas etapas. Na primeira delas, consideramos iguais mobilidades para os íons positivos e negativos. Essa análise nos mostrou que a resposta elétrica não é particularmente sensível ao fenômeno de geração e recombinação de íons. Pelo contrário, porém, é bastante sensível ao fenômeno de adsorção–dessorção. Na segunda etapa, quando mobilidades iônicas distintas são consideradas, a resposta elétrica pode ser sensível aos dois efeitos, i.e, adsorção–dessorção e geração–recombinação, de acordo com a combinação de certos valores dos parâmetros. Por exemplo, conclui-se das Figs. 5.1 e 5.2 que o sistema pode exibir comportamentos diferentes para a resposta elétrica. Vejamos. Na Fig. 5.1, o processo de geração e a recombinação de íons governa o comportamento do sistema para valores intermediários da frequência. Com efeito, pode-se ver a presença de uma parte inicial de um segundo platô e, depois dele, de um terceiro platô devido ao processo de adsorção (linha verde). O comportamento representado pela linha azul é essencialmente dominado por este processo. Na Fig. 5.2, mostra-se que a parte imaginária da impedância não é, de fato, sensível ao processo de adsorção como a parte real o é, dependendo do valor da espessura $\kappa\tau$ e do comprimento de Debye λ (como pode ser visto, por exemplo, nos comportamentos representados pelas linhas

verde e azul). Por outro lado, este efeito de adsorção, juntamente com o de geração-recombinação, fica evidenciado pelo comportamento reportado na linha azul que, para a parte real, é essencialmente governado pelo processo de adsorção. Desse modo, os valores da espessura $\kappa\tau$ e do comprimento de Debye λ são muito importantes para nos informar sobre a influência da superfície e do volume sobre a dinâmica dos íons em uma célula eletrolítica. Outro passo que pode ser dado no sentido de tornar a presente abordagem ainda mais geral, deixado aqui como perspectiva futura para este trabalho, é a incorporação de efeitos de memória sobre a resposta elétrica da célula. Essa “memória” poderia ser representada tanto pela adição de um kernel temporal na parte difusiva, quanto pela adição de um kernel deste tipo na equação cinética que governa a adsorção-dessorção iônica nos eletrodos. A presença desses novos termos poderia, em princípio, ser analisada à luz dos efeitos anteriormente considerados de modo a permitir a construção de uma descrição bastante geral da impedância elétrica em amostras da física da matéria condensada. Trata-se de uma direção que, cremos, será bem promissora para futuras abordagens.

Referências Bibliográficas

- [1] J. R. Macdonald, *Three to six ambiguities in impedance spectroscopy data fit*, trabalho submetido ao J. Phys.: Condensed Matter (2011) e fornecido como comunicação privada.
- [2] G. Barbero and A. L. Alexe-Ionescu, *Liquid Crystals* **32**, 943 (2005).
- [3] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, (Taylor & Francis, London, 2006).
- [4] G. Barbero, *Phys. Rev. E* **71**, 062201 (2005)
- [5] G. Barbero, M. Becchi, A. Strigazzi, J. LeDigabel, and A. M. Figueiredo Neto, *J. App. Phys.* **101**, 044102 (2007).
- [6] F. Batalioto, O. G. Martins, A. R. Duarte, and A. M. Figueiredo Neto, *Eur. Phys. J. E* **34**, 10 (2011).
- [7] J. R. Macdonald, *Phys. Rev.* **92**, 4 (1953).
- [8] J. R. Macdonald and Donald R. Franceschetti, *J. Chem. Phys.* **68**, 1614 (1978).
- [9] D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, *J. Appl. Phys.* **50**, 291 (1979).
- [10] D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1754 (1982).
- [11] J. R. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2274 (1988).
- [12] J. R. Macdonald, *J. Chem. Phys.* **116**, 3401 (2002).
- [13] J. R. Macdonald, *Phys. Rev. B* **71**, 184307 (2005).

- [14] J. R. Macdonald, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 4369 (2005).
- [15] J. R. Macdonald, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 629 (2006).
- [16] J. R. Macdonald, J. Phys. Chem. B **112**, 13684 (2008).
- [17] J. R. Macdonald, J. Electroanal. Chem. **70**, 17 (1976).
- [18] J. R. Macdonald and D. R. Franceschetti, J. Chem. Phys. **68**, 1614 (1978).
- [19] Todos os trabalhos de J. R. Macdonald encontram-se disponíveis, em formato PDF, no sítio <http://jrossmacdonald.com>
- [20] G. Derfel, E. K. Lenzi, C. R. Yednak, and G. Barbero, J. Chem. Phys. **132**, 224901 (2010).
- [21] G. Derfel and G. Barbero, J. Mol. Liq. **150**, 43 (2009).
- [22] E. K. Lenzi, C. A. R. Yednak, and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E **81**, 011116 (2010).
- [23] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, Phys. Rev. E **75**, 042601 (2007).
- [24] J. R. Macdonald; E. Barsoukov. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. (2nd ed., New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2005).
- [25] O. Markus. *Circuitos Elétricos: Corrente Contínua e Corrente Alternada*. Primeira Edição. São Paulo: Editora Érica Ltda, 2001.
- [26] H. M. Nussenzveig. *Curso de Física Básica: Eletromagnetismo*. Primeira Edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1997.
- [27] K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
- [28] D. L. Chinaglia et al. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **30**, 4 (2009).
- [29] D. J. Griffiths *Introduction to Electrodynamics*. Third Edition. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1999.

- [30] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Fenómenos de Transporte: Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. 1a. ed., (Cidade do México: Ediciones Repla, s.a., 1987).
- [31] G. Barbero, A. L. Alexe-Ionescu, and I. Lelidis, J. Appl. Phys. , **98**, 113703 (2005).
- [32] E. Butkov *Mathematical Physics*. (1st ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1968).
- [33] J. L. de Paula, J. A. da Cruz, P. A. Santoro, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, Effects of ion adsorption on the electrical response of an electrolytic cell in the presence of the generation and recombination of ions, (em preparação, 2012).