UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS COLOIDAIS

ANTÔNIO CALIRI

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física Aplicada).

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Joachin Mokross

SÃO CARLOS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

USP / IFQSC / SBI
[redacted]
8-2-000520

INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS COLOIDAIS

ANTÔNIO CALIRI

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física Aplicada).

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Joachin Mokross

SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ___

ANTONIO CALIRI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17 DE junho DE 1980.

COMISSÃO JULGADORA:

Bernhard J. Mokross

Dr. BERNHARD JOACHIM MOKROSS - Orientador

Milton Ferreira de Souza

Dr. MILTON FERREIRA DE SOUZA

Dr. HUMBERTO SIQUEIRA BRANDI

Para minha mãe

Lena

Luisa

A G R A D E C I M E N T O S

A B.J. Mokross, pela dinâmica orientação.

A J.Medeiros e Silva pela sempre presente disponibilidade.

A M.A.Alves da Silva pelas discussões e sugestões.

A Heloisa Helena Ferreira pela amizade e ajuda financeira.

Aos demais Mestres e colegas do Departamento.

I N D I C E

Pág.

RESUMO i
ABSTRACT ii

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO - O SISTEMA 1
- Sobre alguns modelos 2
- Referências 7

CAPÍTULO II
POTENCIAIS ATRATIVOS 9
1- Interação de Van der Waals-London 9
2- Efeito do retarmento na atração Van der Waals-London.. 15
3- Comentário 20
- Referências 22

APÊNDICE A 23

CAPÍTULO III
POTENCIAL REPULSIVO 28
1- Transição de Fase do tipo Kirkwood-Alder 28
- Evidência Experimental da teoria de Kirkwood-Alder.. 29
2- Equação de Poisson-Boltzmann 32
- A dupla camada eletroquímica 32
- A influência do tamanho finito dos íons na distribuição de cargas 34
- A dependência da constante dielétrica em relação à intensidade do Campo Elétrico 39
3- O modelo da célula - energia repulsiva 43
- A equação de Poisson-Boltzmann para o modelo da célula 56
- Referências 59

CAPÍTULO IV

RESOLUÇÃO NUMÉRICA DA E.P.B. 61

- Existência e unicidade da solução 61
- O método de Runge-Kutta de 4a. ordem: problemas de valores iniciais 65
- Processo interativo para encontrar $\emptyset(r=R_1;R_s)$.. 69
- Processo interativo para normalização: $\int \rho dv = Q$ .. 72
- Referências 77

CAPÍTULO V

RESULTADO E DISCUSSÕES 78

1- Potencial na superfície da esfera 78

2- Energia potencial repulsiva 82

3- A cristalização e a transição bcc-fcc 85

- Mecanismo de transição líquido-sólido 85
- A transição bcc-fcc 91

4- Conclusão 95

- Referências 99

APÊNDICE B 100

R E S U M O

Neste trabalho efetuamos uma análise quantitativa das forças que atuam entre partículas coloidais. Para isto integramos a Equação de Poisson-Boltzmann não linearizada levando em consideração o tamanho finito dos íons. Os resultados são aplicados a sistemas formados por esferas de poliestireno em dispersão aquosa. Concluimos que as forças repulsivas são dominantes nestes sistemas permitindo-nos negligenciar as forças atrativas. Também efetuamos algumas comparações dos mesmos resultados com dados experimentais.

A B S T R A C T

We present a quantitative analisis of the forces acting in colloidal particles. For this purpose we integrated the nonlinearized Poisson-Boltzmann Equation by a numerical method. We took in accont the finite size of the ions and applied the results to systems formed by polystirene spheres in aqueous dispersion. We were able to conclude that the attractive forces can be neglicted in front of the repulsive forces. We also were able to perform same comparasion com experimental data.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO - O SISTEMA

O assunto inspirador deste trabalho é a cristalização de esferas de poliestireno, isto é: esferas de poliestireno-monodispersas (diâmetro na ordem de 10^3 Å, com desvio padrão muito baixo - ~2%)[1], quando em solução aquosa e sob certas condições dispõem-se regularmente, estabelecendo uma estrutura cristalina[2-4].

Estas esferas de poliestireno são obtidas por métodos especiais de polimerização[1,3]. Durante a polimerização, são incorporadas na cadeia original do polímero grupos $-[SO_3H]$, os quais se distribuem regularmente pela superfície da esfera. Desta forma a esfera comporta-se como uma imensa molécula de ácido, desprendendo íons H^+ quando em solução aquosa, enquanto a mesma adquire uma carga negativa da ordem de 10^3 cargas elementares.

Os cristais podem ser obtidos dispersando em água deionizada, e na concentração conveniente, as esferas de poliestireno[4]. Após alguns dias (ou semanas) a solução torna-se iridiscente. Esta iridescência foi atribuída por Luck e colaboradores [6] à reflexão Bragg da luz visível, nos planos constituídos pelas esferas ordenadas.

A fase não ordenada da dispersão caracteriza-se por uma baixa concentração de esferas de poliestireno, ou pela presença adicional de eletrólito[3] (por exemplo: KCℓ) junto à solução de esferas. O contraste entre estes fatores (concentração de esferas

- concentração de eletrólito) proporciona desde a fase totalmente dispersa, passando pela fase de coexistência (isto é: podemos ter um precipitado iridescente, constituído de "cristalites"[7], e um meio de aspecto leitoso, no estado disperso), até a fase de total cristalização.

SOBRE ALGUNS MODELOS. Foram já propostos vários modelos para explicar a cristalização das esferas de poliestireno. Por exemplo, Luck e colaboradores[6] consideraram que o ordenamento das esferas era devido ao segundo mínimo da interação coloidal. Mínimo este que é determinado pela energia repulsiva proveniente da interação elétrica esfera-esfera, íon-íon e esfera-íon, e pela energia atrativa devido às interações Van der Waals-London[8]. Porém medidas feitas nestes cristais[2-4], revelaram parâmetro de rede na ordem de até oito vezes o diâmetro da partícula, e como veremos no próximo capítulo, a energia de Van der Waals para estas distâncias é insignificante, sendo da ordem de 10^{-21} ergs. Para distâncias menores por exemplo a dois diâmetros a energia será da ordem de 10^{-17} ergs (ver capítulo II).

R.Williams e R.S.Crandal[2], propuseram uma analogia com o Cristal de Wigner, o qual basicamente consta de um fundo de carga positiva distribuído continuamente e de cargas negativas pontuais de tal forma que a carga líquida é nula[10]. Mostra-se que tal sistema é estável numa configuração cristalina. Medeiros e Silva, J. e Mokross, B.J.[11] fizeram uma extensão do conceito de Cristal de Wigner, onde assumiram que a interação carga pontual-carga

pontual e carga pontual - fundo de carga não era a simples interação coulombiana, mas sim coulombiana blindada. Desta forma foi desenvolvido o que denominaram "Cristal de Wigner Blindado". Com isto procuraram explicar a transição de fase bcc-fcc em sistemas de esferas de poliestireno de baixa densidade.

Em sistemas de esferas de poliestireno de alta densidade, Hashisu S. e Kobayashi Y. (ver capítulo III) puderam verificar a teoria de Kirkwood Alder, mostrando assim que o efeito de empacotamento de esferas duras é o responsável pela transição de fase líquido-sólido.

No presente trabalho estudaremos um sistema especial de esferas de poliestireno. Consideraremos este sistema constituído somente de água pura e as esferas de poliestireno. Este sistema ideal, é aproximado na prática quando se mistura na dispersão de esferas, resina trocadora de íons. M.K. Udo e M.F. Souza[4,12] efetuaram medidas do parâmetro de rede neste sistema, pelo método de Debye-Scherrer, utilizando luz de laser de argônio. Alguns resultados destas medidas estão na tabela 1-1 e 1-2.

No Capítulo II, efetuaremos um cálculo minucioso da energia atrativa entre duas partículas esféricas, devido interação de Van der Waals-London. A finalidade deste capítulo foi, através de resultados quantitativos, verificar a importância das forças de Van der Waals-London na cristalização das esferas, conforme foi invocado por Luck[7].

As experiências de Hashisu S. e Kobayashi Y.[3] e Kose A. e Hashisu S.[13] nos pareceram decisivas para a explicação do me-

canismo de cristalização das esferas de poliestireno. No capítulo III reproduzimos os resultados por eles obtidos e introduzimos o que denominamos "modelo da célula", com a finalidade de calcularmos a energia repulsiva entre as esferas. Também no mesmo capítulo, estabelecemos a "Equação de Poisson-Boltzmann" para o modelo da célula.

A equação de Poisson-Boltzmann referida no parágrafo anterior, é uma equação de segunda ordem não linear. Desta forma sua resolução está vinculada a processos numéricos. O capítulo IV é destinado a métodos numéricos para resolução desta equação, que envolve processos interativos para a transformação de valores de contorno em valores iniciais, assim como para a normalização da solução. O programa completo está no apêndice B.

O mecanismo da cristalização proposto por Hashisu, Kobayashi e Kose[3,13] é discutido no capítulo V juntamente com os resultados obtidos no capítulo IV. Fizemos os cálculos para dois tipos de esferas de poliestireno, para os quais temos os dados completos, e estes dados estão na tabela 1-1 e 1-2. As esferas foram adquiridas comercialmente da "Dow Chemical Company".

TABELA 1-1 - Diâmetro = 1090 Å, (desvio padrão ~ 2,5%)

$\sigma = 6,3.10^3$ St.Coul/cm^2 (densidade de carga superficial)

$Z = 4898$ (Nº total de cargas elementares na superfície)

N(esferas/cm^3)		a(cm)
(fcc)	6.2×10^{13}	3.6×10^{-5}
(fcc)	5.56×10^{13}	3.7×10^{-5}
(fcc)	4.9×10^{13}	3.9×10^{-5}
(fcc)	3.88×10^{13}	4.2×10^{-5}
(fcc)	2.63×10^{13}	4.8×10^{-5}
(fcc)	2.53×10^{13}	4.9×10^{-5}
(bcc)	1.91×10^{13}	4.2×10^{-5}
(bcc)	1.32×10^{13}	4.7×10^{-5}
(bcc)	1.2×10^{13}	4.9×10^{-5}
(bcc)	1.1×10^{13}	5.0×10^{-5}
(bcc)	9.55×10^{12}	5.3×10^{-5}
(bcc)	8.53×10^{12}	5.5×10^{-5}
(bcc)	6.55×10^{12}	5.9×10^{-5}
(bcc)	6.03×10^{12}	6.1×10^{-5}
(bcc)	1.31×10^{12}	8.8×10^{-5}
(bcc)	1.14×10^{12}	8.7×10^{-5}

TABELA 1-2 - Diâmetro = 910 Å, (desvio padrão ~ 6,5 %)

$\sigma = 8{,}7.10^3$ St.Coul/cm^2 (densidade de carga superficial)

$Z = 7625$ (Nº total de cargas elementares na superfície).

N(esferas/cm^3)		a(cm)
(fcc)	9.64×10^{13}	3.0×10^{-5}
(fcc)	4.82×10^{13}	3.6×10^{-5}
(bcc)	2.41×10^{13}	3.7×10^{-5}
(bcc)	1.21×10^{13}	4.6×10^{-5}
(bcc)	9.64×10^{12}	5.2×10^{-5}
(bcc)	8.68×10^{12}	5.3×10^{-5}
(bcc)	7.71×10^{12}	5.5×10^{-5}
(bcc)	7.23×10^{12}	5.5×10^{-5}
(bcc)	6.75×10^{12}	5.6×10^{-5}
(bcc)	5.78×10^{12}	6.2×10^{-5}
(bcc)	3.04×10^{12}	7.6×10^{-5}
(bcc)	2.41×10^{12}	8.1×10^{-5}

REFERÊNCIAS

1 - VAN DE HUL, H.J. and VANDERHOFF, J.W., Br. Polym.J.,vol. 2, 121, (1970)

2 - WILLIAMS, R. and CRANDAL, R.S., Phys. Letters, Vol, 48 A,3, 225, (1974)

3 - HASHISU,S., KOBAUASHI,Y. and KOSE,A., Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 12,2, (1973)

4 - UDO,M.K., Tese para obtenção do título de Mestres em Ciências apresentada no Departamento de Física e Ciência dos Materiais, USP, São Carlos (1979)

5 - WERWEY, E.J.W. and OVERBEEK,J.T.H.G., "Tehory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdan, (1948)

6 - LUCK,W., KLIER,M., WESSLAU,W., Ber. Bunsenges Phys. Chem. 50, 485, (1963)

7 - TAKANO,K. and HASHISU,S., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 68,1, (1978)

8 - Ver referência 5, Capítulo VII, pag. 106

9 - VAN HEGEN,W. and SNOOD, I., Chemical Phy . Letters, Vol.35,3 (1975)

10 - WIGNER,E., Trans. For. Soc., 34, 678, (1938)

11 - MEDEIROS e SILVA,J., MOKROSS,B.J., Solid State Commun. Vol.33 493, (1980)

12 - UDO, M.K. and de SOUZA, M.F., aceito para publicação na Solid State Commun. (1980)

13 - KOSE, A. and HASHISU, S., Journal of Colloid and Interface Science, vol. 46,3, (1974)

CAPÍTULO II

POTENCIAIS ATRATIVOS

1 - Interação de Van Der Waals-London

A intenção deste capítulo é obter a energia atrativa devido as interações do tipo Van Der Waals-London, para o sistema de partículas de poliestireno esféricas.

No apêndice A, mostramos uma maneira para se obter a relação para a energia potencial entre dois átomos:

$$E = \frac{-\mu}{R^6} \qquad (2\text{-}1)$$

Então, seguindo H.C. Hamaker[1], obteremos a energia de interação entre duas partículas constituidas de igual substância, contendo q átomos por cm^3. Mediante a fórmula (2-1), teremos:

$$E = \int_{V_1} q \, dv_1 \int_{V_2} \left(-\frac{\mu}{r^6}\right) q \, dv_2 \, , \qquad (2\text{-}2)$$

onde v_1 = volume da partícula 1

v_2 = volume da partícula 2

μ = constante de London - Van der Waals (veja apêndice A)

r = distância entre os elementos de volume dv_1 e dv_2

Para o caso de duas partículas esféricas, podemos efetu

ar a integral (2-2), observando a figura 2-1,

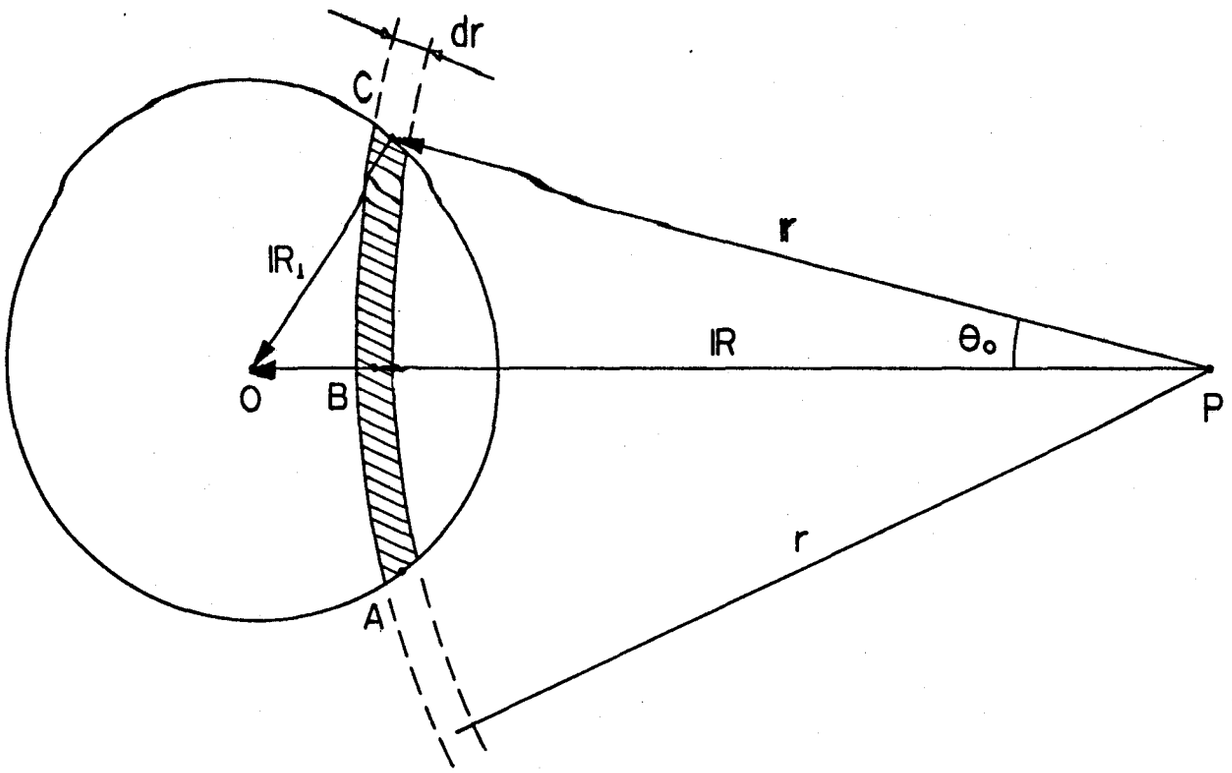


Figura 2-1

Elemento de volume na esfera 1.

onde consideraremos inicialmente a energia potencial de interação E_p, entre um átomo em P e uma esfera de raio R_1, centrada em O.

Para esse intento, consideraremos a superfície (ABC) que pode ser calculada por:

$$S_{ABC} = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\theta_0} d\theta \; r^2 \text{ sen } \theta, \qquad (2\text{-}3)$$

donde

$$S_{ABC} = -2\pi r^2 (\cos\theta_0 - 1).$$

Porém

$$(\mathbb{R}_1)^2 = (\mathbb{R} - \mathbb{r})^2 \quad , \text{ ou } R_1^2 = R^2 + r^2 - 2r\cos\theta_0 \ ,$$

donde

$$S_{ABC} = \pi \frac{r}{R}\left[R_1^2 - (R - r)^2\right] . \qquad (2\text{-}4)$$

Assim podemos escrever, utilizando as equações (2-1) e (2-4)

$$dE_p = -\pi \frac{\mu}{r^6} q \frac{r}{R}\left[R_1^2 - (R-r)^2\right] dr \ , \qquad (2\text{-}5)$$

e integrando obtemos,

$$E_p = -\pi\mu \frac{q}{R} \cdot \frac{1}{12}\left[\frac{2R_1}{(R+R_1)^3} + \frac{2R_1}{(R-R_1)^3} + \frac{1}{(R+R_1)^2} - \frac{1}{(R-R_1)^2}\right] . \qquad (2\text{-}6)$$

Agora considerando a figura (2-2), faremos a outra parte da integral (2-2).

Procedendo da mesma maneira que o caso anterior, podemos escrever:

$$E = \int_{r-R_2}^{r+R_2} E_p \, q\pi \frac{R}{r}\left[R_2^2 - (r - R)^2\right] dR,$$

onde E_p é a energia potencial entre a esfera de raio R_1 e qualquer átomo sobre a superfície (DFP), dada por $\frac{\pi R}{r}\left[R_2^2 - (r-R)^2\right]$ onde R é sua distância ao centro da esfera 1.

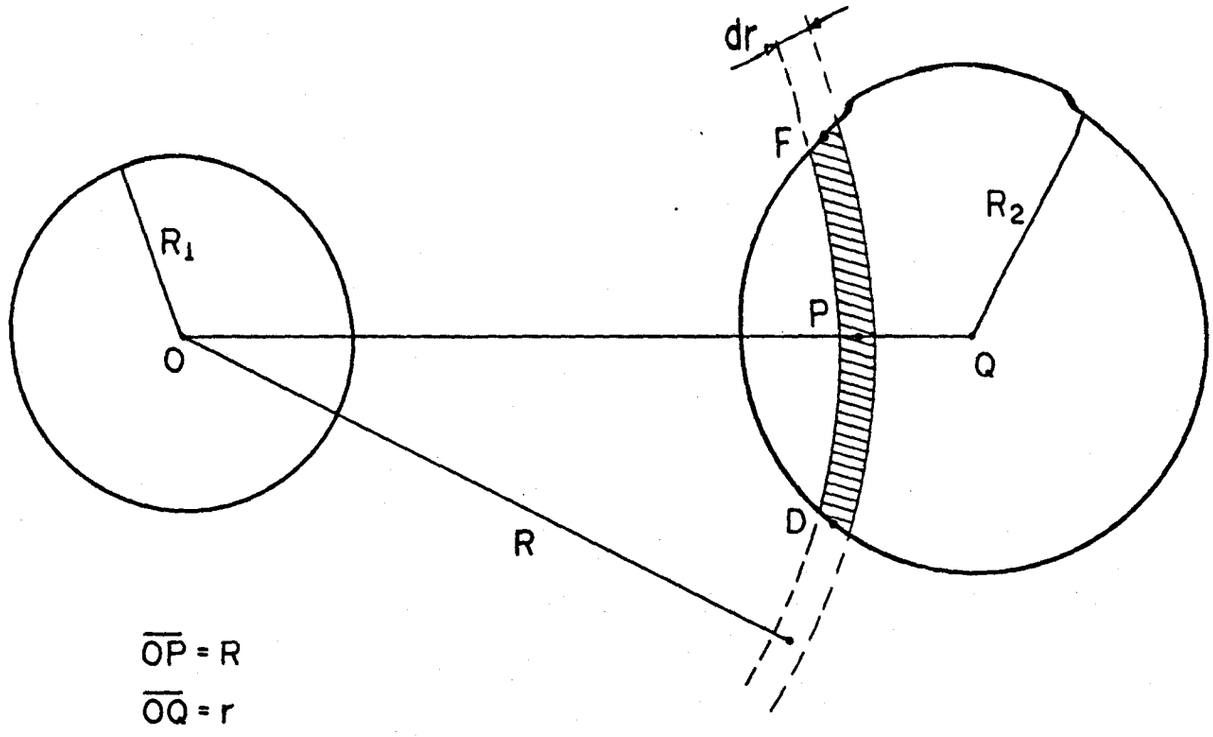


Figura 2-2

Elemento de volume na esfera 2

Explicitando a equação anterior teremos:

$$E = -\frac{\pi^2 q^2 \mu}{12\, r} \int_{r-R_2}^{r+R_2} \left[R_2^2 - (r-R)^2\right]\left[\frac{2R}{(R+R_1)^3} + \frac{2R}{(R-R_1)^3} + \frac{1}{(R+R_1)^2} - \frac{1}{(R-R_1)^2}\right] dR \qquad (2\text{-}7)$$

que fornece

$$E = -\pi^2 q\,\mu \,.\, \frac{1}{6}\left[\frac{2R_1\,R_2}{r^2-(R_1+R_2)^2} + \frac{2R_1\,R_2}{r^2-(R_1-R_2)^2} + \ln\frac{r^2-(R_1+R_2)^2}{r^2-(R_1-R_2)^2}\right]. \qquad (2\text{-}8)$$

Esta expressão ficará muito mais simples depois que considerarmos $R_2 = R_1$ (que é o nosso caso), e definirmos $C = r/2R_1$.

Desta forma podemos escrever a equação (2-8) usando como unidade de comprimento, o próprio diâmetro das esferas.

$$E = -\pi^2 q^2 \mu \,.\, \frac{1}{12}\left[\frac{1}{C^2-1} + \frac{1}{C^2} + 2\ln\frac{C^2-1}{C^2}\right]. \qquad (2\text{-}9)$$

Na Figura 2.3 apresentamos os resultados numéricos para $\varepsilon(c) = E/A$ (equação 2.9), onde

$$A = \pi^2 q^2 \mu \,, \qquad (2\text{-}10)$$

é a constante de Hamaker. (Ver apêndice A).

O resultado apresentado pela equação 2-9 é o mesmo obtido por Hamaker[1]. Para utilizarmos este resultado na obtenção da energia potencial entre duas esferas, faz-se necessário que conheçamos o valor da constante A (equação 2-10). No apêndice A, apresentamos um procedimento para estimar a constante de Hamaker, A. Este valor varia de substância para substância e sua ordem de grandeza[3,4] é de 10^{-13} ergs.

Outro fator a ser levado em conta para o cálculo de A, é o meio onde as esferas estão imersas. Se A_{11} se refere à intera -

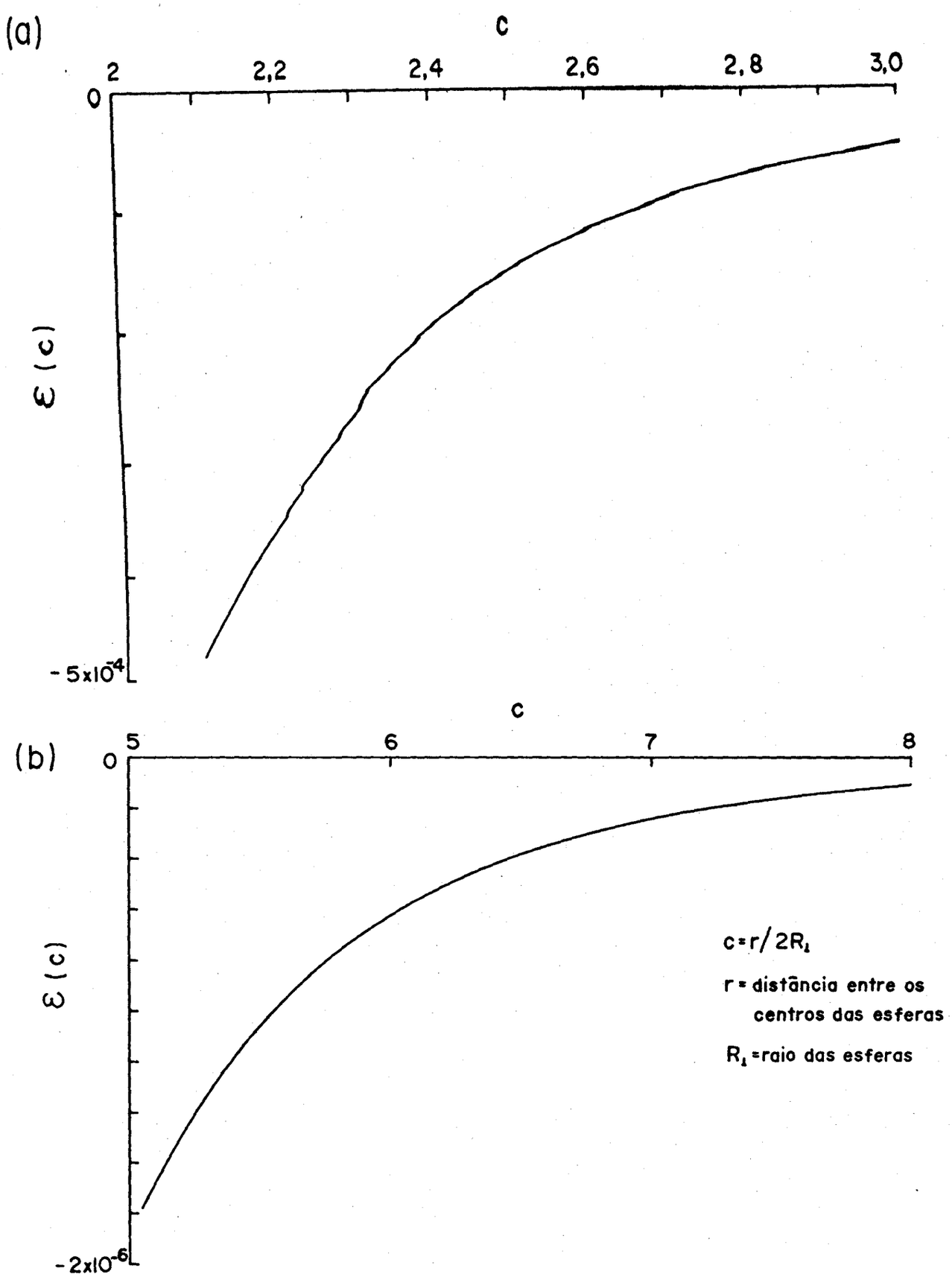


Figura 2-3

Energia Potencial devido a interação Van der Waals-London

ção entre átomos da esfera, A_{22} entre os do meio e A_{12} entre átomos da esfera e os do meio, utiliza-se para a constante de Hamaker a expressão equivalente[1,5]

$$A = A_{11} + A_{22} - 2 A_{12} \qquad (2\text{-}11)$$

2 - Efeito do retardamento na Atração "Van der Waals-London"

As forças Van der Waals-London são de natureza elétrica, e necessitam de um certo tempo para sua propagação. Na teoria de London o tempo é completamente negligenciado, uma vez que ele faz uso da equação de Schrödinger não relativística[3]. Quando as distâncias vão se tornando grandes faz-se necessária uma correção relativística.

As forças de Van der Waals-London são determinadas admitindo-se que um dipolo temporário de um átomo pode induzir um dipolo num segundo átomo. Porém a velocidade finita de propagação da ação eletromagnética, faz com que o dipolo induzido sofra a ação do dipolo indutor atrasadamente, por um tempo igual a rn/c(onde r é a distância entre os átomos, n o índice de refração do meio, e c, a velocidade da luz.) A reação do dipolo induzido sobre o primeiro é retardado pelo mesmo tempo, e se ao cabo do tempo total de 2rn/c a direção do primeiro dipolo é alterado por 90°, a força exercida é nula, e se é alterada por 180°, ao invés de uma atração, teremos uma repulsão.

Casimir e Polder[2] conseguiram dar uma descrição quântica exata da influência do efeito do retardamento na teoria de Van der Waals-London. Eles mostraram que para distâncias relativamente grandes, a energia potencial na realidade é menor que a dada pela equação (2-1). A relação que obtiveram foi:

$$E_{ret} = E_{London} \cdot f(p), \qquad (2\text{-}12)$$

onde

$$p = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

λ = comprimento de onda correspondente à frequência ν das oscilações eletrônicas próprias do átomo.

e

$$f(p) = 1{,}01 - 0{,}14\,p; \quad 0 < p < 3 \qquad (2\text{-}13\ a)$$

$$f(p) = \frac{2{,}45}{p} - \frac{2{,}04}{p^2}; \quad 3 < p \qquad (2\text{-}13\ b)$$

Para valores grandes de p, a equação (2-13 b) ficará:

$$f(p) \simeq \frac{2{,}45}{p} = \frac{2{,}45\lambda}{2\pi r},$$

que levado à equação (2-12) dá

$$E_{rt} = -\frac{2,45\mu\lambda}{2\pi\ r^7}\ , \qquad (2\text{-}14)$$

onde usamos também a equação (2-1)

A ordem de grandeza de λ é: 10^{-5}cm. Assim para $p \sim 10$, que corresponde a $r \sim 200$ Å, teremos

$$E_{ret} = E\ .\ (0,245) \qquad (2\text{-}15)$$

Desta forma para $p > 10$, ou para $r > 200$ Å, o efeito do retardamento na energia entre dois átomos iguais, devido à interação de Van der Waals-London é significativa e, não é mais proporcional ao inverso da sexta potência que os separa, mas sim da sétima potência.

Neste caso a equação equivalente à (2.2) ficará:

$$E_{ret} = \int_{V_1} q dv_1 \int_{V_2} \left(-\frac{\mu\ \lambda}{r^7}\right) q\ dv_2$$

e procedendo como no caso anterior, obteremos:

$$E_p = -\pi\ \mu\ \lambda\ q \int_{R-R_1}^{R+R_1^2} \frac{1}{R\ r^6}\left[R_1^2 - (R - r)^2\right] dr, \qquad (2\text{-}16)$$

onde E_p é a energia potencial entre um átomo e uma esfera de raio

R_1 composta de q átomos por cm^3, sendo que a distância entre seu centro e o átomo é dado por R.

Integrando a equação (2-16) obteremos

$$E_p = \frac{-\pi\,\mu\,\lambda\,q}{30\,R}\left[\frac{3\,R_1}{(R+R_1)^4} + \frac{3\,R_1}{(R-R_1)^4} + \frac{1}{(R+R_1)^3} - \frac{1}{(R-R_1)^3}\right]. \qquad (2.17)$$

Assim, levando este resultado à equação (2-15) temos:

$$E_{ret} = \int_{r-R_2}^{r+R^2} E_p \,.\, q\pi\,\frac{R}{r}\left[R_2^2 - (r-R)^2\right] dR,$$

ou

$$E_{ret} = \int_{r-R_2}^{r+R_2} \left[\frac{3R_1}{(R+R_1)^4} + \frac{3R_1}{(R-R_1)^4} + \frac{1}{(R+R_1)^3} - \frac{1}{(R-R_1)^3}\right].\left[R_2^2 - (r-R)^2\right] dR\,. \qquad (2\text{-}18)$$

Novamente se fizermos $r = 2\,R_1 C$, teremos:

$$E_{ret} = -\frac{\pi^2\mu\,\lambda\,q^2}{R_1}\left\{\frac{1}{60\,C}\left[\frac{-3C^4+8C^2-5}{(C^2-1)^3} + \frac{1}{C^2} + 2\,\ell n\,\frac{C^2}{C^2-1}\right]\right\}. \qquad (2\text{-}19)$$

Na Figura (2-4), damos os resultados numéricos de

$$\varepsilon_R = E_{ret}/B\ ,$$

onde B equivale à constante de Hamaker e é definida por:

$$B = \frac{\pi \ \mu \ q^2 \ \lambda}{R_1} = A\lambda/\pi R_1 \qquad (2\text{-}20)$$

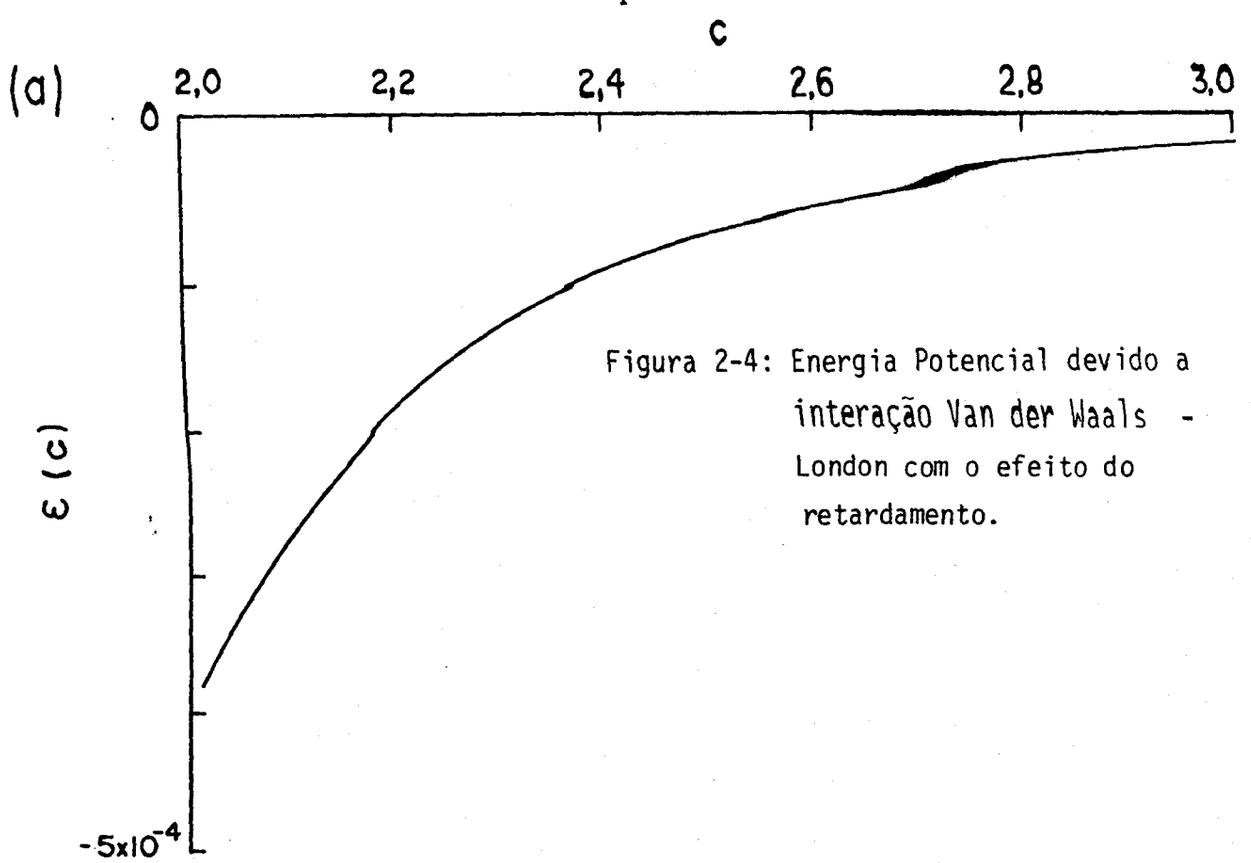
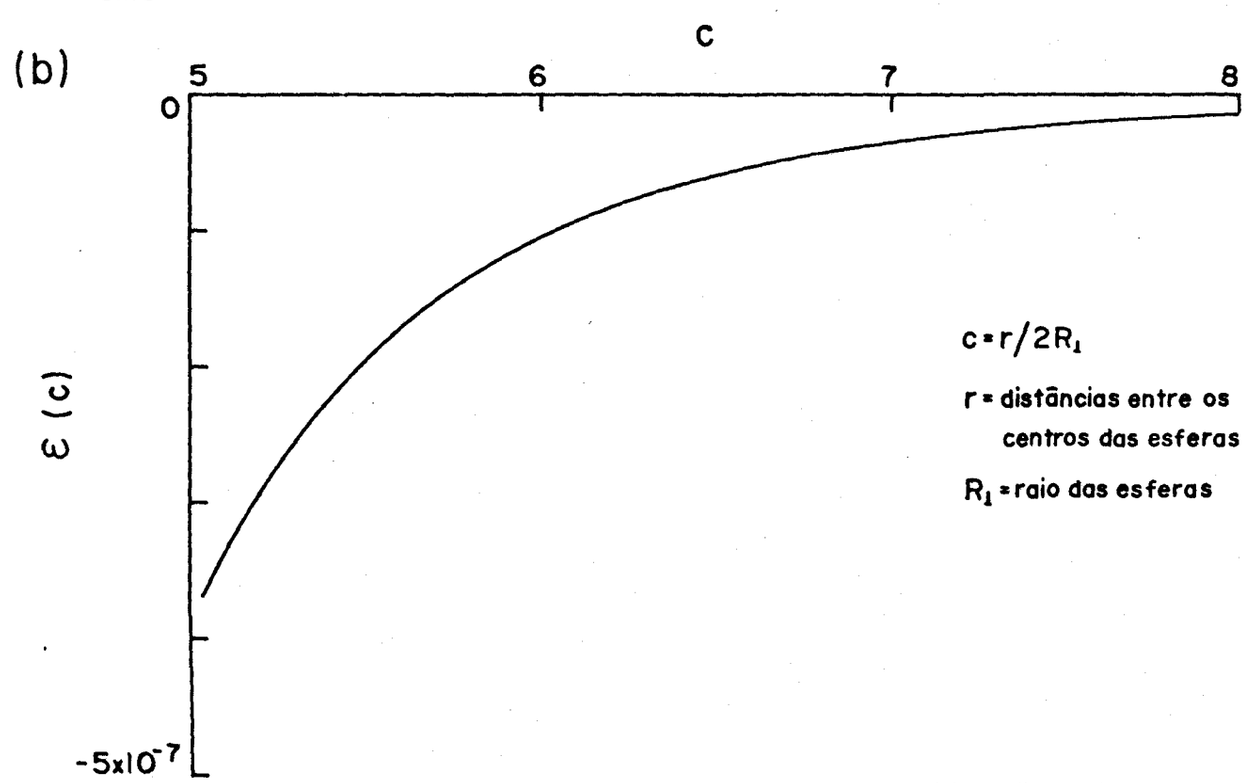


Figura 2-4: Energia Potencial devido a interação Van der Waals - London com o efeito do retardamento.



3. Comentário

Para as considerações finais a respeito das interaçõesde Van der Waals-London em nosso sistema, consideraremos a equação (2-19), isto é: levaremos em conta o efeito do retardamento. Isto é necessário uma vez que as esferas de poliestireno começam a se cristalizar , quando a constante de rede é da ordem de oito vezes o diâmetro das esferas[6,7], isto é: cerca de 8000 Å. Como vimos na equação (2-15) para distâncias maiores que 200 Å, o efeito da retardação é marcante.

Usando os valores para $A \simeq 10^{-13}$ ergs, $R_1 \simeq 5.10^{-6}$ cm e $\lambda \simeq 10^{-5}$ cm, podemos então calcular a energia potencial entre duas esferas. Consideremos C = 2, isto é a distância entre os centros das esferas igual a dois diâmetros das mesmas:

$$E_{ret}(C=2) \simeq - 10^{-17} \text{ergs} \qquad (2\text{-}21)$$

Este valor vai diminuindo à medida que C aumenta. Para C = 8, teremos:

$$E_{ret}(C=8) \simeq - 10^{-21} \text{ergs} \qquad (2\text{-}22)$$

Agora, consideremos a energia cinética média de translação por esfera, como sendo

$$E_T = \frac{3}{2} k_T \simeq 10^{-13} \text{ ergs} \qquad (2\text{-}23)$$

De posse destes valores, podemos adiantar uma importante conclusão. Como vemos pela equação acima a energia potencial por partícula, em módulo é muito menor que a energia fornecida pela agitação térmica. Portanto com estes valores nunca poderemos ter um sistema ordenado estável, mostrando assim a incompetência da força de Van der Waals-London para explicar a cristalização das esferas de poliestireno.

REFERÊNCIAS

1 - HAMAKER, H.C; Physica IV, nº 10, (1937)

2 - CASIMIR, H.B.G. and POLDER, D., Phys. Rev. 73,(4), 360, (1948); ZEICHNER, G.R. and SCHOWALTER, W.R.; J.of Colloid and Int. Science, vol. 71, 2, 239, (1979)

3 - LONDON, F., Transv. Faraday Soc. 33,19, (1937)

4 - SCHENKEL,J.H. and KITCHENER, J.A.; Trans. Faraday Soc., 56, 161 (1960)

5 - VERWEY, E.J.W. and OVERBEEK, G.; Theory of Stability of Lgophobic Colloids - Elsevier Publishing Company, Imc.- Amsterdan (1948)

6 - WILLIAMS,R. and CRANDALL, R.S., Phys. Letters Vol. 48A, nº 3, 225 (1974)

7 - UDO,M.K. Sobre a Cristalização de esferas de Poliestireno em suspensão aquosa. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências apresentada no Instituto de Física e Ciências dos Materiais de São Carlos, USP, em Agosto/1979.

APÊNDICE A

FORÇAS DE VAN DER LONDON PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Por questão de simplicidade obteremos o valor da energia de interação entre dois átomos de hidrogênio *.

Se a distância inter-nuclear entre dois átomos de hidrogênio $R=r_{AB}$ for suficientemente grande, poderemos assumir para o sistema uma função de onda não perturbada do tipo produto de duas funções de onda de hidrogênio (1s).

$$\psi^0 = U_{1sA}^{(1)} \cdot U_{1sB}^{(2)} \qquad \text{(A-1)}$$

A perturbação para esta função consiste dos termos da energia potencial

$$H' = -\frac{e_0^2}{r_{B_1}} - \frac{e_0^2}{r_{A_2}} + \frac{e_0^2}{r_{AB}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} \qquad \text{(A-2)}$$

onde

r_{B_1} : distância entre o núcleo de B e o eletron de A

r_{A_2} : distância entre o núcleo de A e o eletron de B

r_{AB} : distância inter-nuclear

r_{12} : distância entre os dois elétrons

Se os dois átomos estiverem sobre o eixo Z, poderemos ex

pandir (A-2) em uma série de Taylor em potências inversas de $R = r_{AB}$.

$$H' = \frac{e_0^2}{R^3}(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) + \frac{3}{2}\frac{e_0^2}{R^4}\Big\{r_1^2 z_2 - r_2^2 z_1 +$$

$$+ (2x_1x_2 + 2y_1y_2 - 3 z_1z_2)(z_1 - z_2)\Big\} +$$

$$+ \frac{3}{4}\frac{e_0}{R^5}\Big\{r_1^2 r_2^2 - 5 r_2^2 z_1^2 - 5 r_1^2 z_2^2 - 15 z_1^2 z_2^2 +$$

$$+ 2(x_1x_2 + y_1y_2 + 4 z_1z_2)^2\Big\} + \ldots \qquad \text{(A-3)}$$

onde assumimos $R = r_{AB}$ >> que as dimensões do átomo e x_1, y_1, z_1 se refere as coordenadas do elétron do primeiro átomo relativamente a seu núcleo; x_2, y_2, z_2 são coordenadas do segundo elétron relativamente a seu núcleo.

A primeira parcela do segundo membro da equação (A-3), se refere à interação dos momentos de dipolo dos dois átomos, a segunda, a interação de dipolo e quadripolo, a terceira de quadripolo quadripolo, etc...

Faremos somente os cálculos para a interação dipolo-dipolo. Usaremos para isto a equação seguinte para perturbação de 2a. ordem:

$$W_K'' = \frac{(H'^2{}_{KK})}{W_K^0} - \frac{(H'_{KK})^2}{W_K^0} + H''_{KK} + \sum_{\ell}{}' \frac{W_\ell^0}{W_K^0}\,\frac{H'_{K\ell}\,H'_{\ell K}}{W_K^0\,(W_K^0 - W_\ell^0)} \qquad \text{(A-4)}$$

onde em nosso caso, $K = 0$, e daí:

$$(H'^2)_{00} = \int_V \psi^{0*}(H')^2\psi^0 d\tau \qquad \text{(A-5)}$$

$$W_0^0 = -\frac{e_0^2}{a_0}, \text{ etc...} \qquad \text{(A-6)}$$

Então precisamos resolver a equação (A-5), com

$$H' = \frac{e_0^2}{R^3}(x_1x_2 + y_1y_2 - 2\, z_1z_2) \qquad \text{(A-7)}$$

donde

$$(H'^2)_{00} = \frac{e_0^4}{R^6}\int \psi^{0*}\,(x_1^2x_2^2 + y_1^2y_2^2 + 4z_1^2z_2^2)\,\psi^0\, d\tau$$

onde excluimos os termos cruzados, pois suas integrais são nulas, ou

$$(H'^2)_{00} = \frac{2e_0^4}{3R^6}\int \psi^{0*}\, r_1^2r_2^2\psi^0 d\tau = \frac{2e^4}{3R}\,\overline{r_1^2}\;\overline{r_2^2} \qquad \text{(A-8)}$$

Temos que o valor para $\overline{r^2}$ é dado por:

$$\overline{r^2} = \frac{a_0^2n^4}{Z^2}\left\{1 + \frac{3}{2}\left[1 - \frac{\ell(\ell+1) - 1/3}{r^2}\right]\right\} \qquad \text{(A-9)}$$

onde a_0 é o raio de Bohr., e para o nosso caso

$$\overline{r^2} = 3\, a_0^2$$

assim, a equação (A-8) ficará:

$$(H'^2)_{00} = \frac{6e_0^4\, a_0^4}{R^6} \qquad \text{(A-10)}$$

Agora levando estes valores, equação (A-6), e (A-10) na equação (A-4), teremos

$$W_0'' = -\frac{6e_0^2\, a_0^5}{R^6} \qquad \text{(A-11)}$$

Se fizermos $6\, e_0{}^2 a_0{}^5 \rightarrow \mu$, $W_0'' \rightarrow E$, teremos finalmente

$$E = -\frac{\mu}{R^6} \qquad \text{(A-12)}$$

Com os valores $a_0 = 0{,}5285$ Å e de $e_0 = 4{,}8 \,.\, 10^{-10}$ St Coul, teremos

$$\mu \simeq 5{,}7 \cdot 10^{-60} \text{ St Coul}^2 \times \text{cm}^5 \qquad \text{(A-13)}$$

Agora se considerarmos $q \sim 10^{23}$, podemos estimar o valor da constante de Hamaker**.

$$A = \pi^2 q^2 \mu \qquad \text{(A-14)}$$

$$A \simeq 5.10^{-13} \text{ ergs} \qquad \text{(A-15)}$$

---

* PAULING and WILSON, Introduction to Quantun Mechanics - McGraw Hill - New York - 1935

** HAMAKER, H.C., Physika 4, 1058 - 1937

CAPÍTULO III

POTENCIAL REPULSIVO

1 - Transição de Fase do Tipo "KIRKWOOD-ALDER"

Em 1939 Kirkwood[1] verificou a interessante possibilidade de havertransição de fase num sistema de esferas duras, entre o estado líquido e o sólido na ausência de potencial atrativo. Ele mencionou que num sistema constituido de esferas duras, a transição pode ocorrer quando a fração volumétrica das partículas excede um certo valor.

A partir de 1959 B.J. Alder[2] iniciou uma série de publicações sobre estudos em "Dinâmica Molecular". Acompanhando o crescente desenvolvimento dos computadores, foi possível a Alder simular gases, líquidos e um tipo especial de sólido cristalino, constituido de esferas duras.

Neste processo, "Dinâmica Molecular", cada elemento do sistema (que pode ser uma esfera) é acompanhado no intento de a cada instante conhecer sua posição e velocidade. Assim muitas propriedades do sistema podem ser conhecidas. Por causa desta característica dinâmica este processo foi inicialmente proposto para se estudar fenômenos de relaxação e propriedades de transporte.

Utilizando este método Alder, Hoover e Young[3] determinaram que no sistema de esferas duras, quando se tem uma fração volumétrica ao redor de 0,5 a transição líquido - sólido tem iní-

cio e se completa totalmente, quando temos uma fração volumétrica ao redor de 0,55.

Evidência Experimental da Teoria de Kirkwood-Alder - Trabalhando com esferas de latex, Kose e Hashisu[4] conseguiram mostrar que a cristalização de esferas de latex monodispersas era devido ao empacotamento de esferas duras, conforme a teoria de Kirkwood-Alder.

Num primeiro trabalho Kose e Hashisu[4] fizeram uma dispersão em benzeno (C_6H_6), das esferas de latex, e verificaram que a transição líquido - sólido teve início ao redor da fração volumétrica de 0,5 e quando a mesma atingiu a proximidade de 0,55, toda dispersão encontrou-se na fase sólida.

Algumas observações sobre esta experiência são importantes. Primeiramente o líquido dispersante, no caso o benzeno, foi escolhido a fim de não haver nenhuma interação elétrica entre as esferas do tipo dupla camada, pois não há dissolução iônica no benzeno. Em segundo lugar a semelhança na estrutura molecular entre o benzeno e o material escolhido por eles para as partículas, assegura que a interação de Van der Walls seja quase nula (ver equação (2-11) do capítulo anterior). E finalmente, para concentrações cuja fração volumétrica se situa entre 0,5 e 0,55 há a coexistência das duas fases, sólido e líquido. "Cristalites" vão se formando e precipitam devido a sua maior densidade em relação ao meio[4].

Hashisu S. e Kobayashi, Y.[5], repetiram a experiência,

só que agora com dispersão aquosa em que variavam a concentração de eletrólitos. Eles prepararam uma dispersão de esferas de poliestireno com diâmetro médio de 1820 Å, em água com diferentes concentrações de KCℓ. Obtiveram assim o diagrama de fase mostrado na Figura (3-1).

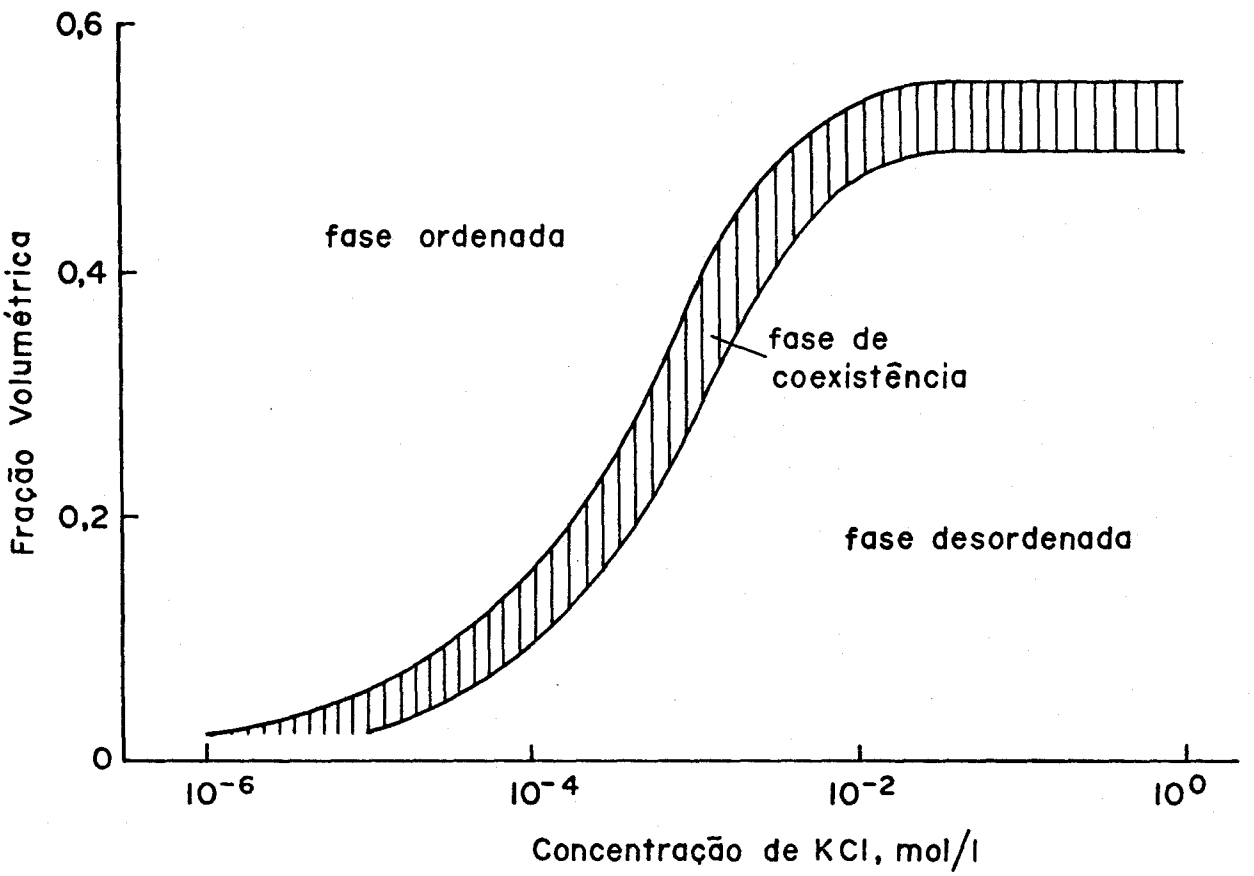


Figura 3-1

Diagrama de Fase

Neste ponto temos que fazer importantes conclusões baseadas nos resultados apresentados pela Figura (3-1). Em primeiro lu

gar podemos reforçar a ineficácia das forças de Van der Waals-London para explicar a cristalização, pois,se a cristalização é causada por alguma força atrativa, com a diminuição da concentração de eletrólito (que corresponde a um aumento na força repulsiva), precisaríamos de um aumento na concentração de esferas, e o que temos é exatamente o contrário. Por outro lado podemos interpretar este resultado à luz da teoria de Kirkwood-Alder. Para altas concentrações de eletrólitos, a parte difusa da dupla camada ao redor da partícula, praticamente não existe. A medida que a concentração de eletrólito vai diminuindo a camada difusa vai se pronunciando cada vez mais. Desta forma vemos pela Figura (3-1) que para concentrações baixas de eletrólito a fração volumétrica exigida para obtenção da fase ordenada é muito inferior à prevista por Kirkwood-Alder sugerindo que as esferas passassem a ter um raio efetivo maior que o raio próprio da esfera. Já no outro extremo, para concentrações superiores a 10^{-2} vol/litro de KCℓ, a camada difusa é praticamente inexistente e o volume a considerar é o volume próprio de cada esfera, e aí, a fração volumétrica exigida para o começo da cristalização é muito próxima à prevista por Kirkwood-Alder.

Desta forma assumiremos que o mecanismo responsável pela transição de fase líquido-sólido no sistema de esferas de poliestireno é devido ao efeito Kirkwood-Alder, e nosso intento a partir daqui é o de fazer um tratamento quantitativo deste sistema.

Assim calcularemos a energia repulsiva do sistema,(e com

esta finalidade dedicaremos o restante deste capítulo e o seguinte) com a intenção de confrontá-la com a energia atrativa devido às interações de Van der Waals-London, e evidenciar quantitativamente a ineficácia destas forças para a explicação da cristalização, além de nos fornecer elementos para explicarmos o ordenamento das esferas.

2 - A Equação de Poisson-Boltzman

A Dupla Camada Eletroquímica - O conceito da dupla camada foi introduzida por Gouy[6] e Chapman[7-18], e a representação matemática desta idéia é a equação de Poisson-Boltzmann. Esta equação surge, por exemplo, quando imaginamos uma partícula no interior de um líquido, e assumimos que algumas cargas da partícula podem sair da mesma e ir para o líquido. Se admitirmos que a estatística de Boltzmann vale, poderemos escrever:

1º) A equação de Poisson deve ser verificada:

$$\nabla_0 (\varepsilon \mathbb{E}) = 4\pi \rho \qquad (3\text{-}1)$$

ε = constante dielétrica

ρ = densidade de carga elétrica

2º) As cargas que saem da partícula formam como se fosse uma nuvem ao seu redor. Agora se admitirmos que o meio onde se encontra a partícula tem uma certa concentração de eletrólito, teremos:

$$\rho = e_0 \sum_{i=1}^{N} n_i^0 Z_i \exp(-U_i/kT) \qquad (3\text{-}2)$$

onde

e_0 = carga elementar

N = nº de espécies de íons

n_i^0 = concentração do íon "i" quando $U_i = 0$

Z_i = valência do íon "i" com seu respectivo sinal.

U_i = energia do íon "i"

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

Usando a relação $E = -\nabla \phi$ mais as equações (3-1) e (3-2) teremos:

$$\nabla_0 (\varepsilon \nabla \phi) = -4\pi e_0 \sum_{i=1}^{N} n_i^0 Z_i \exp(-U_i/kT) , \qquad (3\text{-}3)$$

onde ϕ é o potencial elétrico médio

Esta é a equação de "Poisson-Boltzmann Generalizada".

Seu caráter geral reside no fato de não termos ainda explicitado a dependência da constante dielétrica ε com o campo elétrico, nem o modelo para a energia U_i.

No nosso caso específico, usaremos coordenadas esféricas e faremos a aproximação $U_i = e_0 Z_i \phi$, isto é usaremos somente a energia de interação íon-campo.

A Influência do Tamanho Finito dos Íons na Distribuição de Cargas

Um fator que a equação de Poisson Boltzmann, da forma que está escrita em (3-3), não leva em conta é o tamanho finito dos íons. Em (3-3) é assumido que os íons são pontuais, porém em muitos casos, principalmente quando o valor (em módulo)do potencial elétrico é elevado, chegamos a valores para a concentração iônica muito acima de valores fisicamente possíveis. Por este motivo faremos uma correção na equação de Poisson-Boltzmann generalizada.

Várias tentativas foram feitas, para levar em conta o tamanho finito dos íons, no cálculo da distribuição de íons (equação 3-2) [10-12]. Nós empregaremos o método desenvolvido por Wick e Eigen[11]. Este método tem sido criticado[12], por não levar em conta a interação entre os íons positivos ($H_3^+ O$). As interações entre os íons positivos tornam-se significativas à medida que sua concentração aumenta, porém as altas concentrações ocorrem,em nosso sistema, nas proximidades da esfera numa fina camada. Também, resultados obtidos por esta aproximação tem-se comportado harmoniosamente com dados experimentais obtidos em medidas de capacidade de dupla camada[13]. Além do mais esta é, sem dúvida, uma aproximação melhor que a de íons pontuais.

Usando a aproximação $U_i = e_o Z_i \emptyset$ na equação (3-2) teremos,

$$\rho = e_o \sum_i^N Z_i n_i (r) \qquad (3\text{-}4)$$

onde

$$n_i(r) = n_i^o \exp(-e_o Z_i \emptyset(r)/kT) , \qquad (3\text{-}5)$$

isto é: n_i (r) é a concentração de íons do tipo i no ponto r.

É esta a equação, (3-5), que devemos modificar, pois a concentração $n_i(r)$ pode crescer indefinidamente, quando $-e_o Z_i \emptyset(r)/kT > 0$ cresce. Porém, os íons tem tamanho finito, e assim, por maior que seja o valor de $-e_o Z_i \emptyset(r)/kT$, a concentra - ção precisa atingir um valor máximo, determinado pelo volume ocupado por cada íon.

Vamos considerar uma camada esférica ao redor da esfera de poliestireno, com espessura Δr o suficiente para que possamos considerar $\emptyset(r)$ constante no interior desta camada. Se o volume ocupado pelo íon "i" é v , teremos N = 1/v células que devem ser ocupadas por $n_i(r)$ íons por unidade de volume. Então o número de células vazias por unidade de volume será: $N - n_i(r)$. Agora se ΔV é o volume da camada esférica teremos $\Delta V/v = N\Delta V$ células, das quais $n_i(r)\,\Delta V$ são ocupados pelos íons de tipo "i" e $(N-n_i(r))\Delta V$ restantes são vazias.

A função partição será

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/eT} \qquad (3\text{-}6)$$

porém, consideraremos um único tipo de íon na solução. Então ε não precisa mais ser indexado, e (3-6) fica sendo

$$z = g \quad e^{-\varepsilon / kT} \quad , \tag{3-7}$$

onde o peso estatístico "g" é o número de combinações possíveis dos n(r) íons ocuparem os NΔV células disponíveis. ε é a energia do íon quando dentro da camada considerada.

Como estamos assumindo que a energia ε é apenas a energia de interação íon-campo, teremos:

$$z = \binom{\Delta VN}{\Delta Vn(r)} \cdot \exp\left[-\Delta Ve_0 \; Z \; n(r) \; \emptyset(r)/kT \right] \tag{3-8}$$

ou

$$z = \frac{[\Delta V N]!}{[\Delta Vn(r)]! \cdot [\Delta VN - \Delta Vn(r)]!} \exp\left[-\Delta Ve_0 Zn(r) \emptyset(r)/kT\right] . \tag{3.9}$$

Considerando a aproximação de Stirling: $x! \simeq x^x \; e^{-x}$, teremos:

$$z = \frac{(\Delta VN)^{\Delta VN} \cdot \exp\left[-\Delta VN \right] \cdot \exp\left[-\Delta Ve_0 \; Zn(r) \; \emptyset \; (r)/kT \right]}{\left[\Delta Vn(r)\right]^{\Delta Vn(r)} \cdot \exp\left[-\Delta Vn(r)\right] \cdot \left[\Delta V(N-n(r))\right]^{\Delta V(N-n(r))} \cdot \exp\left[-\Delta V(N-n(r))\right]} . \tag{3.10}$$

A energia livre sendo dada por

$$F(r) = - kT \; \frac{\partial \; \ell n \; z}{\partial \; n(r)} \; , \tag{3.11}$$

teremos efetuando a derivada

$$\frac{\partial \ln z}{\partial n(r)} = \frac{\partial}{\partial n(r)}\left\{ \ln\left[(\Delta VN)^{\Delta VN}\exp(-\Delta VN)\right] - \Delta V e_0 Z\, n(r)\emptyset(r)/kT - \Delta V n(r)\ln\left[\Delta V n(r)\right] + \right.$$

$$\left. + \Delta V n(r) - \Delta V(N-n(r))\ln\left[\Delta V(N-n(r))\right] + \Delta V(N-n(r))\right\}$$

ou,

$$\frac{\partial \ln z}{\partial n(r)} = -\Delta V\left\{ e_0 \cdot Z\, \emptyset(r)/kT + \ln\left[\frac{n(r)}{N-n(r)}\right]\right\} ,$$

fornecendo-nos a energia livre na forma

$$F(r) = \Delta V\, kT\left\{ e_0 \cdot Z\, \emptyset(r)/kT + \ln\left[\frac{n(r)}{N-n(r)}\right]\right\} . \qquad (3.12)$$

Considerando o sistema em equilíbrio, todas as camadas devem ter a mesma energia livre. Tomando uma camada em r e outra em $r_S >> r$, teremos:

$$e_0 \cdot Z\, \emptyset(r) + kT \ln\left[\frac{n(r)}{N-n(r)}\right] = e_0 \cdot Z\, \emptyset(r_S) + kT \ln\left[\frac{n(r_S)}{N-n(r_S)}\right]$$

(3-13)

então

$$\frac{n(r)}{n(r_S)} \cdot \frac{N-n(r_S)}{N-n(r)} = e^{-e_0 \cdot Z\left[\emptyset(r)-\emptyset(r_S)/kT\right]} ,$$

e explicitando n(r), teremos finalmente:

$$n\ (r) = \frac{n\ (r_S)\ e^{-e_o \cdot Z\ \Delta\ \emptyset/kT}}{1 + \frac{n(r_S)}{N}\left[e^{-e_o \cdot \Delta\emptyset/kT} - 1\right]} \qquad (3\text{-}14)$$

onde

$$\Delta\emptyset = \emptyset(r) - \emptyset\ (r_S) \quad .$$

Assim sendo obtivemos a concentração $n(r)$ dos íons na posição r, em função da concentração dos íons na posição $n(r_S)$. Posteriormente escolheremos r_S adequado para esta expressão. Podemos analisar agora os dois extremos:

a) Para $-e_o \cdot Z\ \Delta\ \emptyset/kT >> 0$.

Neste caso teremos:

$$n(r) \simeq N, \qquad (3\text{-}15)$$

portanto fornecendo um valor limite para a concentração.

b) Para $-e_o \cdot Z\ \Delta\emptyset/kT \sim 0$, teremos:

$$n(r) = n(r_S)\left[1 - \frac{e_o \cdot Z\ \Delta\ \emptyset}{kT}\left(1 - \frac{n(r_S)}{N}\right)\right] , \qquad (3\text{-}16)$$

mostrando assim, que também neste limite o tamanho dos íons têm

importância.

Assim sendo, na equação de Poisson-Boltzmann generalizada (equação 3-3)

$$\nabla o\ (\varepsilon\ \nabla\ \emptyset) = -\ 4\pi\ e_o \cdot \sum_{i=1}^{N} ni(r)\ , \qquad (3\text{-}3)$$

pelo fato de estarmos considerando o caso particular em que a solução só possui um tipo de íon, a somatórica $ni(r)$ fica sendo

$$\sum_{i=1}^{N} ni\ (r) = n(r) = \frac{n(r_S)\ e^{-e_o \cdot Z\ \Delta\ \emptyset/kT}}{1 + \frac{n}{N}\left[e^{-e_o \cdot Z\Delta\emptyset/kT} - 1\right]}$$

onde usamos a equação (3-14).

Então (3-3) com este resultado ficará

$$\nabla o\ (\varepsilon\nabla\emptyset(r)) = \frac{-4\pi e_o \cdot n(r_S)\ e^{-e \cdot Z\Delta\emptyset/kT}}{1 + \frac{n}{N}\left[e^{-e_o \cdot Z\Delta\emptyset/kT} - 1\right]} \qquad (3\text{-}17)$$

A Dependência da Constante dielétrica em relação à intensidade do Campo Elétrico. Para desenvolvermos o membro esquerdo da equação (3-17), precisamos explicitar a dependência de ε (constante dielétrica da água) em relação a r. Em princípio, pensamos em usar uma fórmula obtida por Booth[19], porém encontramos algumas falhas no procedimento por ele adotado, o que levou-nos a derivar u

ma nova equação que relaciona ε com o campo elétrico[15].

A equação assim obtida foi:

$$\varepsilon = n_\infty^2 + 4\pi(N/V) \cdot \frac{3\mu^2}{2kT} \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} F_1(n) \sum_{p=0}^{n} P(n,p) \sum_{q=0}^{p} Q_1(p,q)}{\sum_{n=0}^{\infty} F_2(n) \sum_{p=0}^{n} P(n,p) \sum_{q=0}^{p} Q_2(p,q)} \qquad (3.18)$$

onde

$$F_2(n) = \left[\frac{3\mu}{2kT}\right]^{2n} \cdot \frac{E^{2n}}{(2n+1)!} \quad ; \qquad F_1(n) = \frac{F_2(n)}{(2n+3)} \quad ;$$

$$P(n,p) = \binom{n}{p} 5^{n-p} \quad ; \quad Q_1(p,q) = \binom{p}{q} 8^{p-q}\, 12^q \cdot \left[\frac{1}{\xi(p-q)} + \frac{1}{3\xi(q)}\right] \quad ;$$

$$Q_2(p,q) = \binom{p}{q} 8^{p-q}\, 12^q \cdot \left[\frac{1}{\xi(p-q)\ \xi(p)}\right] \quad ;$$

$$\xi(n) = \begin{cases} 1 & \text{se } x = 0 \\ 3 & \text{se } x \neq 0 \ ; \end{cases}$$

n_∞^2 = índice de refração da água para comprimento de onda longos

N/V = número de moléculas por unidade de volume

μ = momento de dipolo da água na fase gasosa

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta.

Como podemos ver, esta expressão é demasiadamente complicada para se usar em cálculos computacionais quando estamos interessados em resolver juntamente outro problema, como no caso, a equação (3-17). Devido a estrutura de (3-18) lembrar a função de Langevin, podemos aproximar esta equação por outra mais simples.

$$\varepsilon = n_\infty^2 + \frac{4\pi N\mu_v(N_\infty^2 + 2)}{3\,E\,V} \frac{A}{B} \mathcal{L}\left(B \frac{(n_\infty^2 + 2)\mu_v E}{2\,k\,T}\right) \qquad (3\text{-}19)$$

onde

$\mathcal{L}$ é a função de Langevin ($\mathcal{L}(x)=\coth x - 1/x$), A e B são parâmetros ajustáveis e

n_∞ = índice de refração da água para comprimento de onda longa.

μ_v = momento de dipolo da água no vácuo.

A figura 3-2, mostra o comportamento das duas equações (3-18) e (3-19). Os valores A=2,18 e B=2,35 foram ajustados de tal forma a se obter a melhor aproximação entre as duas equações.

Usando as abreviações

$$\alpha = \frac{2\pi N\mu_v^2\,(n_\infty+2)^2}{9\,.\,V\,kT}\,A\,,$$

$$\beta = \frac{\mu_v^2(n_\infty+2)}{2\,k\,T}\,B$$

e o fato que $\mathbb{E} = -\nabla \emptyset$, e para o nosso caso $E = -\frac{\partial \emptyset}{\partial r} = -\emptyset'$, teremos

$$\varepsilon = n_\infty^2 - \frac{3\alpha}{\beta\emptyset'}\left[\coth(-\beta\emptyset') + 1/\beta\emptyset'\right] \qquad (3\text{-}20)$$

Levando então este resultado à equação (3-17), e utilizando $\frac{\partial\emptyset}{\partial r} = \emptyset'$; $\frac{\partial^2\emptyset}{\partial r^2} = \emptyset''$ teremos

$$\emptyset'' + \left(\frac{2}{r} + \frac{\varepsilon'(\emptyset')}{\varepsilon(\emptyset')}\right)\emptyset' + \frac{4\pi}{\varepsilon(\emptyset')}\rho(r) = 0 \qquad (3\text{-}21)$$

onde

$$\varepsilon'(\emptyset') = \frac{\partial}{\partial r}\left[\varepsilon(\emptyset')\right]$$

$$\rho(r) = \frac{e_0\, n(r_S)\exp(-e_0 Z \Delta\emptyset/kT)}{1 - \frac{n(r_S)}{N}\left[\exp(-e_0 Z\Delta\emptyset/kT) - 1\right]}$$

Agora explicitando $\varepsilon'(\emptyset')$ através da equação (3-20) teremos,

$$\varepsilon'(\emptyset') = -3\alpha\,\frac{\emptyset''}{\emptyset'}\,\frac{1}{\operatorname{senh}^2(-\beta\emptyset')} + \frac{6\alpha}{\beta}\,\frac{\emptyset''}{\emptyset'^3} + \frac{3\alpha}{\beta}\,\frac{\emptyset''}{\emptyset'^2}\coth(-\beta\emptyset') \qquad (3\text{-}22)$$

Assim levando as equações (3-19) e (3-22) em (3-21) teremos:

$$\emptyset'' + F\,(r,\ \emptyset,\ \emptyset') = 0 \qquad (3\text{-}23)$$

onde

$$F(r,\emptyset\ \emptyset') = \frac{2\,\emptyset/r \ + \ 4\,\pi\,\rho/\varepsilon\,(\emptyset')}{1 - \dfrac{3\,\alpha}{\varepsilon(\emptyset')\,\mathrm{senh}^2(-\beta\emptyset')} + \dfrac{6\,\alpha}{\varepsilon(\emptyset')\,\beta\emptyset'^2} + \dfrac{3\,\alpha}{\varepsilon(\emptyset')\,\beta\emptyset'}\coth(-\beta\emptyset')}$$

(3-24)

A equação (3-23) é uma equação diferencial de segunda ordem não linear. A solução da mesma será assunto do próximo capítulo.

3 - O Modelo da Célula - Energia Repulsiva

Consideremos uma única esfera de poliestireno colocada na água. Ions H^+ oriundos dos radicais $-[SO_3H]$ presos à superfície da esfera se desprenderão e irão naturalmente para o meio aquoso na forma de H_3^+O . A agitação térmica por sua vez tentará espalhar os íons H_3^+O por todo o volume Porém existe a atração elétrica entre os íons H_3^+O e os radicais $-\left[SO_3^-\right]$ presos na superfície da esfera. Desta forma estabelecido o equilíbrio, a situação se nos apresenta por uma esfera carregada negativamente, cir-

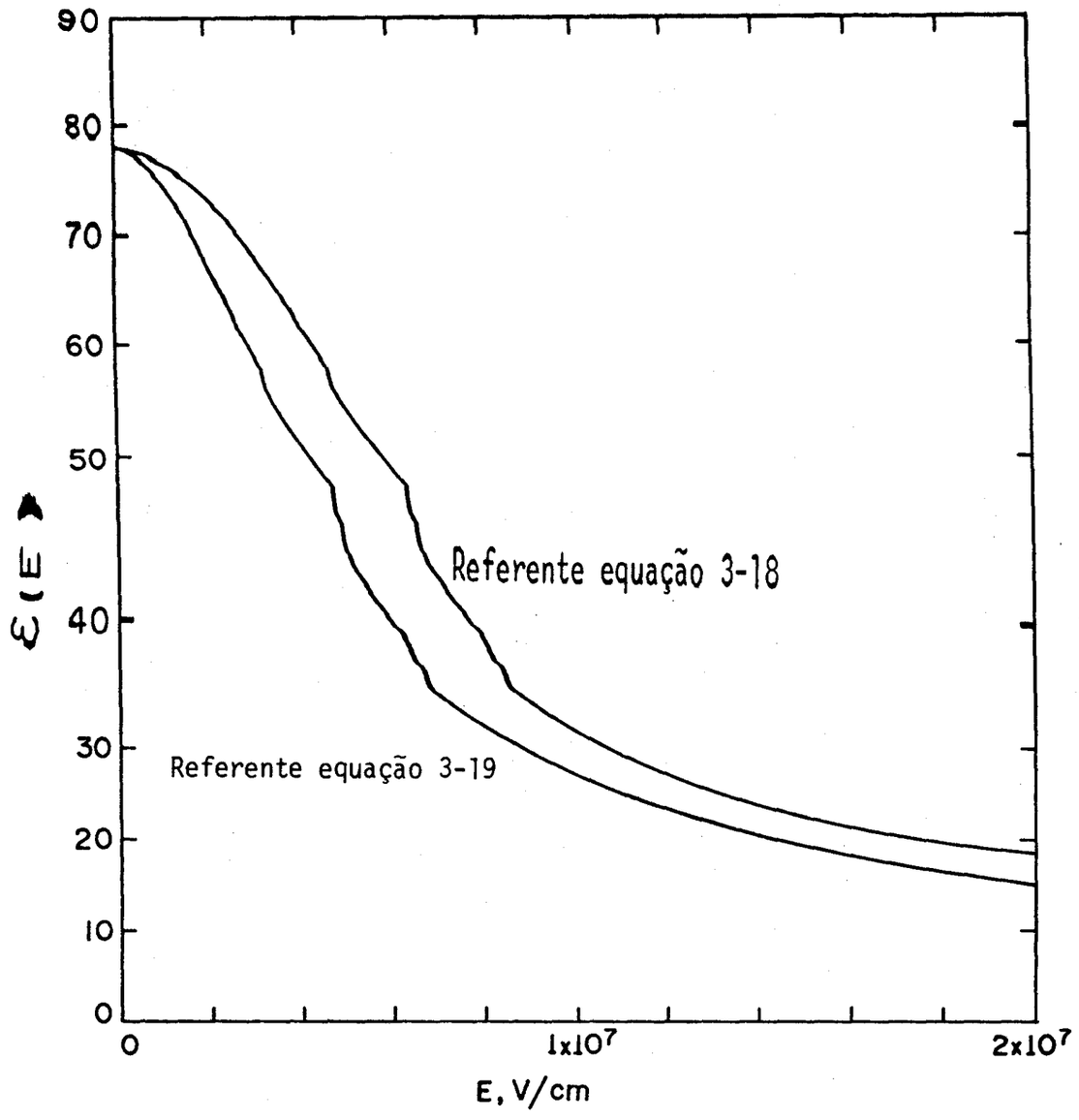


Figura 3-2

Constante dielétrica da água

cundada por uma nuvem também esférica de cargas positivas, cuja densidade vai decrescendo à medida que nos afastamos da esfera.

De posse destas idéias podemos agora estabelecer que para qualquer mudança na forma da nuvem, ou seja na distribuição de cargas, criará forças que tenderão levar o sistema para o antigo equilíbrio, pois aquele foi assumido naturalmente.

Neste ponto introduziremos o que rotulamos de "modelo da célula".

Imaginemos inicialmente uma dispersão de muito baixa densidade de esferas de poliestireno. Estas esferas, juntamente com sua camada difusa constituída de hidrônio (H_3^+O), permanecem em movimento no interior do líquido dispersante (no nosso caso a água). Eventualmente uma esfera se aproxima de outra, porém, logo que as camadas difusas de hidrogênio começam a se sobrepor, uma força começa a agir no sentido de afastá-las. Podemos imaginar cada esfera dispersa, com uma energia cinética média, fornecida pela agitação térmica. Desta forma a aproximação máxima, em média, que uma esfera pode alcançar em relação a outra, será determinada por sua energia cinética e pela força de repulsão oriunda da superposição das camadas difusas de hidrônio. Neste sentido podemos falar de um "raio efetivo" da esfera de poliestireno.

Agora tomaremos o outro extremo, e imaginaremos uma solução de alta concentração, e vamos nos valer do fato que estas esferas nestas condições (alta concentração; ausência de qualquer outro íon, a não ser o hidrônio; etc.), se arranjam periodicamente, isto é, constituem um cristal. Nesta condição, a de cristal, podemos então procurar ver como as cargas de H_3^+O se arranjam por entre as esferas de poliestireno. Como a carga total é nula, e os íons ocupam lugares regulares, podemos imaginar uma superfície fechada envolvendo cada esfera de poliestireno, de forma que contenha um número tal de íons H_3^+O que faça com que sua carga total seja igual, em módulo, à carga da esfera. Evidentemente esta superfí -

cie deve ser igual para todas as esferas de poliestireno.

Esta superfície com o seu conteúdo, é o que constitui a "célula".

No presente trabalho, faremos a aproximação na qual esta superfície é esférica. Isto pode ser sugerido pelo desenho abaixo (figura 3-3). A presença de várias esferas distribuidas por todos os lados, farão com que esta superfície se aproxime da de uma esfera.

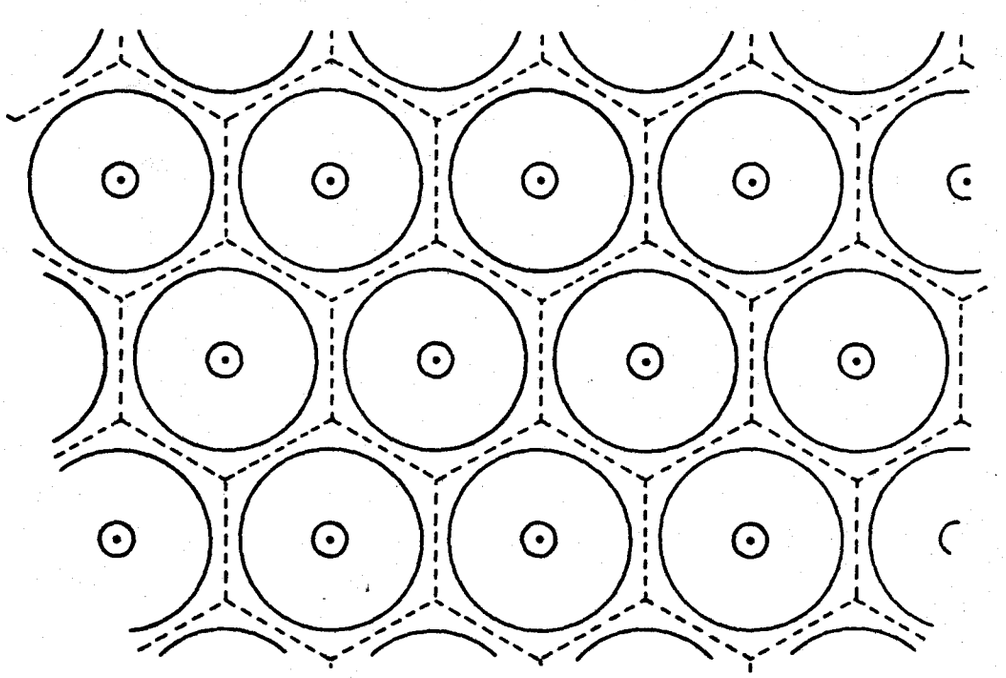


Figura 3-3

O Modelo da Célula

Cálculo da energia repulsiva para o modelo da célula. Imaginemos um sistema constituído de uma única esfera de poliestireno com sua dupla camada elétrica, no interior de um certo volume de água. Suponhamos que este volume seja esférico e que este, com a esfera de poliestireno, seja concêntrico. Vamos supor também que

este volume de água seja suficientemente grande para que as paredes do recepiente que o contém não venha influir significativamente na distribuição de íons.

Feito isto calcularemos a energia do sistema de dupla camada, isto é a energia de formação da distribuição de íons, na sua conformação natural. Chamaremos esta energia de E_∞. Podemos agora pensar numa superfície esférica semipermeável hipotética, que permita passar por ela moléculas de H_2O, porém não permita passar as moléculas de H_3^+O. Inicialmente esta superfície tem o mesmo raio que o recipiente do nosso sistema, mas faremos seu raio diminuir muito vagarosamente, de tal modo que atinjamos um outro estado, reversível e isotermicamente.

Agora nosso sistema está perturbado, no sentido que a camada difusa exerce uma pressão sobre a superfície semipermeável. Neste ponto calcularemos a energia do sistema de dupla camada, que chamaremos E_S.

Desta forma definiremos a energia potencial repulsiva do sistema como:

$$V_R = E_S - E_\infty \qquad (3\text{-}25)$$

que é a energia necessária para comprimir os íons H_3^+O, no sentido estabelecido acima.

Vamos agora imaginar este sistema acima descrito, representando a célula do nosso sistema de esferas de poliestireno. Assim sendo calcularemos a energia potencial da célula através da

definição feita na equação (3-25).

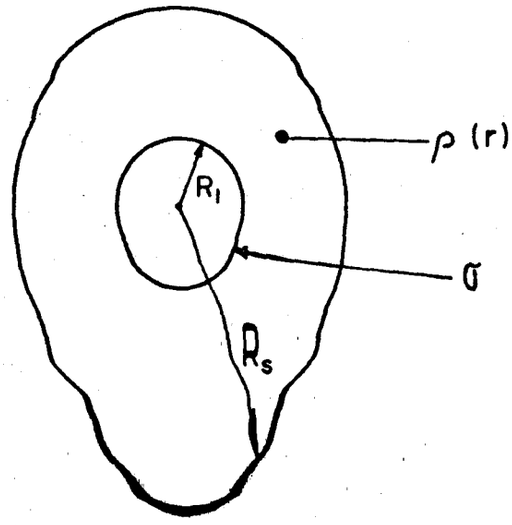


Figura 3-4

Uma célula com distribuição de cargas na camada difusa dada por $\rho(r)$ e na camada superficial por σ

Tomemos como referência a figura (3-4), onde procuramos representar uma célula de raio R_S com a esfera de poliestireno tendo raio R_1.

Para o cálculo da energia de formação deste sistema, procederemos da seguinte maneira:

a) Inicialmente, calcularemos a energia Wa necessária para construir a camada difusa, constituída de hidrônio, contendo carga total +Q

b) Depois calcularemos a energia Wb para se distribuir uma carga -Q uniformemente sobre a esfera de raio R_1.

Assim sendo a energia total do sistema será:

$$E_s = Wa + Wb \tag{3-26}$$

a) Podemos expressar Wa como:

$$Wa = \frac{1}{8\pi} \int_v E^2 \, dv. \tag{3-27}$$

O campo elétrico E, por causa da simetria esférica da distribuição de cargas $\rho(r)$, é nulo para $r < R_1$, e se estendede $r = R_1$ até $r \to \infty$.

Então expressaremos a equação (3-27), em duas parcelas:

$$Wa = \frac{1}{8\pi} \int_{R_1}^{R_s} E^2 \, 4\pi r^2 dr + \frac{1}{8\pi} \int_{R_s}^{\infty} E^2 4\pi r^2 dr \tag{3-28}$$

Para $R_1 \leqq r < R_s$, o campo elétrico será dado por:

$$E(r) = \frac{\int_{R_1}^{r} 4\pi r'^2 \rho(r') \, dr'}{\varepsilon \, r^2} \tag{3-29}$$

Mas, usando a equação de Poisson para simetria esférica:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\,\emptyset}{d\,r}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho(r) \tag{3-30}$$

teremos:

$$E\ (r) = \frac{-\left[r'^2 \frac{d\emptyset}{dr'}\right]_{R_1}^{r}}{r^2}$$

$$E(r) = \frac{\alpha}{r^2} - \emptyset'\ (r) \qquad (3\text{-}31)$$

onde $\emptyset' = \frac{d\emptyset}{dr'}$ ($\emptyset(r)$ e $\emptyset'(r)$ devidos à camada difusa)

$$\alpha = R_1^2\ \emptyset'\ (R_1)\ ;\ \emptyset' = \frac{d\emptyset}{dr}$$

Assim sendo

$$E^2(r) = \frac{\alpha^2}{r^4} - \frac{2\alpha\emptyset'(r)}{r^2} + \emptyset'^2(r) \qquad (3\text{-}32)$$

Para $r \geqq R_s$, a expressão para o campo elétrico será

$$E(r) = \frac{Q}{\varepsilon\ r^2}$$

Daí

$$E^2(r) = \frac{Q^2}{\varepsilon^2\ r^4} \qquad (3\text{-}33)$$

Portanto a equação (3-28) ficará:

$$Wa = \frac{1}{2}\left\{ \alpha^2 \int_{R_1}^{R_S} \frac{dr}{r^2} - 2\alpha \int_{R_1}^{R_S} \left(\frac{d\emptyset}{dr}\right) . dr + \int_{R_1}^{R_S} r^2 \left(\frac{d\emptyset}{dr}\right)^2 dr + \frac{Q^2}{\varepsilon^2} \int_{R_S}^{\infty} \frac{dr}{r^2} \right\}$$

(3-34)

$$Wa = \frac{1}{2}\left\{ \alpha^2 \left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_S} \right] + 2\alpha \left[\emptyset(R_1) - \emptyset(R_S) \right] + \int_{R_1}^{R_S} r^2 \left(\frac{d\emptyset}{dr}\right)^2 dr + \frac{Q^2}{\varepsilon^2 R_S} \right\},$$

(3-35)

Consideremos a desigualdade:

$$\int_{R_1}^{R_S} r^2 \left(\frac{d\emptyset}{dr}\right)^2 dr < \int_{R_1}^{R_S} 4\pi r^2 \left(\frac{Q}{\varepsilon r^2}\right)^2 dr = \frac{4\pi Q}{\varepsilon^2} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_S}\right) \qquad (3\text{-}36)$$

que se verifica pois o segundo membro da desigualdade acima, se refere a uma distribuição superficial das cargas sobre a esferade raio R_1, e o primeiro membro se refere a uma distribuição de cargas entre as duas superfícies esféricas de raio R_1 e R_S.

Definiremos uma quantidade de Wa' , onde usaremos no lugar do valor da integral do lado esquerdo da desigualdade (3-36)o valor da integral do lado direito da mesma desigualdade. Portanto Wa' > Wa , e teremos isto em mente quando formos somar as energias para obtermos a energia total do sistema, logo mais. Daí

$$Wa' = \frac{1}{2}\left\{\alpha^2\left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_S}\right] + \frac{2\alpha}{\varepsilon}\left[\emptyset(R_1) - \emptyset(R_S)\right] + \frac{4\pi Q^2}{\varepsilon^2}\left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_S}\right] + \frac{Q^2}{\varepsilon^2 R_S}\right\}$$

(3-37)

b) Quando da resolução da equação de Poisson-Boltzmann, um dado que resulta conhecido, é o do potencial na superfície da esfera de poliestireno.

Pressupondo este conhecimento é que escolhemos este método para obtermos a energia do sistema.

Seja então $\emptyset_+$ o potencial na superfície interna da distribuição de cargas $\rho(r)$ da célula, devido a própria distribuição $\rho(r)$. Wb será então a energia necessária para trazer a carga - Q desde o infinito, em porções infinitesimais -dQ, até a superfície da esfera de poliestireno de raio R_1, onde ela é distribuida uniformemente. Desta forma teremos:

$$\Delta E_0 = \emptyset_+ (-\Delta Q)$$

$$\Delta E_1 = (\emptyset_+ - \frac{\Delta Q}{\varepsilon R_1}) (-\Delta Q)$$

$$\Delta E_2 = (\emptyset_+ - \frac{2\,\Delta Q}{\varepsilon R_1}) (-\Delta Q)$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$\Delta E_m = (\emptyset_+ - \frac{m\Delta Q}{\varepsilon R_1}) (-\Delta Q)$$

Assim sendo

$$Wb = \emptyset_+ \sum_{n-1}^{m} (-\Delta Q) + \sum_{n=1}^{m} \frac{n\Delta Q}{\varepsilon R_1} \Delta Q \qquad (3\text{-}38)$$

Agora passando ao limite, isto é $\Delta Q \to 0$, e fazendo

$$\left.\begin{aligned} n\ \Delta Q &= \alpha Q \\ \Delta Q &= Q d\alpha \end{aligned}\right\} \quad \alpha \to (0,1)$$

teremos

$$Wb = -Q\,\emptyset_+ + \int_0^1 \frac{\alpha\, Q^2}{\varepsilon\, R_1}\, d\,\alpha \qquad (3\text{-}39)$$

donde

$$Wb = -Q\emptyset_+ + \frac{1}{2}\,\frac{Q^2}{\varepsilon\, R_1} \qquad (3\text{-}40)$$

Porém, podemos escrever:

$$\emptyset_{R_s} = \emptyset_+ - \frac{Q}{\varepsilon R_1} \qquad (/\text{-}41)$$

onde $\emptyset_{R_s}$ é, o referido acima, potencial na superfície da esfera. Desta forma:

$$Wb = -Q\,\emptyset_{R_S} - \frac{1}{2}\frac{Q^2}{\varepsilon R_1} \tag{3-42}$$

Assim sendo, $E'_S = Wa' + Wb$ será

$$E'_S = -\left\{Q\emptyset_{R_S} + \frac{1}{2}\frac{Q^2}{\varepsilon R_1}\right\} + \frac{1}{2}\left\{\alpha^2\left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_S}\right] + \frac{2\alpha}{\varepsilon}\left[\emptyset(R_1) - \emptyset(R_S)\right]\right.$$

$$\left. + \frac{4\pi Q^2}{\varepsilon^2}\left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_S}\right] + \frac{Q^2}{\varepsilon^2 R_S}\right\} \tag{3-43}$$

Quando $R_S \to \infty$, teremos

$$E'_\infty = -\left\{Q\emptyset_\infty + \frac{1}{2}\frac{Q^2}{\varepsilon R_1}\right\} + \frac{1}{2}\left\{\alpha^2 \cdot \frac{1}{R_1} + \frac{2\alpha}{\varepsilon}\left[\emptyset(R_1) - \emptyset(\infty)\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{4\pi Q^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{1}{R_1} + \frac{Q^2}{\varepsilon^2 R_S}\right\} \tag{3-44}$$

onde $\emptyset_\infty$ significa o potencial na superfície da esfera, quando $R_S \to \infty$. Assim podemos calcular a energia potencial definida na equação (3-25) :

$$V'_R = E'_S - E'_\infty$$

$$V_R' = Q(\emptyset_\infty - \emptyset_{R_S}) + \frac{1}{2}\left\{ - \frac{\alpha^2}{R_S} - \frac{2\alpha}{\varepsilon}\ \emptyset(R_S) - \frac{4\pi Q^2}{\varepsilon^2\ R_S}\right\}$$

(3-45)

Agora vamos comparar os valores da primeira parcela com os da segunda no segundo membro da equação (3-45).

Para isto relacionamos abaixo a ordem de grandeza paraos valores da equação (3-45)

i) $Q\ (\emptyset_\infty - \emptyset_{R_S}) \sim 10^{-9}$ ergs para $R_S = 5R_1$

ii) $Q\ (\emptyset_\infty - \emptyset_{R_S}) \sim 10^{-10}$ergs para $R_S = 15R_1$

(Obs.: Os dados acima, i e ii, estão no capítulo V)

$$\alpha = R_1^2\ \emptyset'(R_1) = 0$$

$$\frac{4\pi Q^2}{\varepsilon^2 R_S} \sim 2.10^{-12} \text{ ergs para } R_S = 5R_1$$

$$\frac{4\pi Q^2}{\varepsilon^2 R_S} \sim 6{,}6.10^{-13} \text{ ergs para } R_S = 15R_1$$

Assim vemos que a segunda parcela do segundo membro da equação (3-45) é despresível em relação a primeira parcela. Como a discrepância anunciada na equação (3-36) e (3-37) está contida nesta segunda parcela posso por

$$V'_R = V_R \text{ , e}$$

$$V_R = Q(\emptyset_\infty - \emptyset_{R_s}) \qquad (3\text{-}46)$$

onde Q é a carga total em módulo da esfera

$\emptyset_\infty$ é o valor do potencial na superfície da esfera quando $R_s \to \infty$

$\emptyset R_s$ é o valor do potencial na superfície da esfera para um dado R_s

Desta forma a equação (3-46) é a energia potencial de uma célula, ou a "Energia Potencial do Sistema por Esfera".

A Equação de Poisson-Boltzmann para o Modelo da Célula. A cristalização de esferas de poliestireno ocorre quando principalmente dois fatores tomam valores adequados. Estes fatores são: a concentração de esferas (número de esferas por cm^3) e a concentração de íons estranhos (eletrólitos) no sistema. Quando os íons estranhos são removidos do sistema por tratamento com resina trocadora de íons [16,17] a cristalização começa a ocorrer a partir da concentra

ção de $\sim 10^{12}$ esferas/cm^3, para esferas de 1090 Å de diâmetro[16].

Desta forma assumiremos em nosso modelo, a não existência de íons estranhos. Assim somente os íons H_3^+O estarão presentes no sistema, além das esferas carregadas negativamente.

Faremos também a aproximação de que a constante dielétrica é invariável de ponto a ponto. Isto é razoável pois como veremos a seguir, para o caso que estamos estudando o campo elétrico no interior da solução não é suficientemente grande para alterar significantemente o valor da constante dielétrica. Desta forma calcularemos o valor do campo elétrico na superfície da partícula que por causa da esferecidade sua e da dupla camada o campo elétrico aí, é mais intenso.

$$E_0 = \frac{-4\pi\sigma}{\varepsilon(E_0)}, \quad \sigma > 0 \qquad (3\text{-}47)$$

Aqui surge a dificuldade de não termos uma relação linear entre a carga superficial σ, e a intensidade do campo elétrico E_0, na superfície. Porém, quanto menor $\varepsilon(E_0)$, maior E_0. Desta forma usando a Figura 3-2, assumiremos o valor da saturação da constante dielétrica que é ao redor de 20. Como para o nosso caso $\sigma \simeq 6{,}3$. St.Coul/cm^2 (ver cap. I) teremos seguramente que:

$$E_0 < 1{,}5 \,.\, 10^6 \text{Volts/cm.} \qquad (3\text{-}48)$$

Desta forma vemos que este campo é insuficiente para al-

terar a constante dielétrica significantemente pois conforme a Figura 3-2, vemos que o valor da constante dielétrica para este valor é muito próximo de 78.

Então usando constante dielétrica invariável, admitindo um só tipo de íons, os H_3^+O , e usando a equação (3-21), teremos:

$$\emptyset'' + \frac{2\emptyset'}{r} + \frac{4\pi}{\varepsilon}\rho(r) = 0 \qquad (3\text{-}49)$$

E usaremos as condições de contorno:

$$\emptyset'_o = E_o \qquad (3\text{-}50\ a)$$

$$\emptyset'_{R_s} = 0 \qquad (3\text{-}50\ b)$$

onde

$$\emptyset'_o = \left(\frac{d}{dr}\emptyset\right)_{r=R_1} = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}$$

$$\emptyset'_{R_s} = \left(\frac{d}{dr}\emptyset\right)_{r=R_s} ,$$

ou seja, usaremos os conhecidos valores do campo elétrico na superfície e o valor nulo para o campo elétrico na superfície externa da célula. Aí o campo elétrico deve ser nulo (em média) pois a carga líquida dentro de cada célula é nula.

REFERÊNCIAS

1 - KIRKWOOD, J.G., J. Chem, Phys. 7, 919 - (1939)

2 - ALDER, B.J. and WAINWRIGHT,T.E., J. Chem. Phys. 31,2,459 (1959)

3 - ALDER, B.J., HOOVER,W.G., and YOUNG,D.A., J.Chem. Phys. 49,8,3.688 (1968)

4 - KOSE, A. and HASHISU,S., J. Colloid and Interf. Science. 46, 3, 460 (1974)

5- HASHISU,S., KOBAYASHI,Y., J. Colloid and Interf. Science. 46, 3, 470 (1974)

6 - GOUY,G., J. Phys. 9, 457 (1970)

7 - CHAPMAN, D.Z., Phyl. Mag. 25, 475 (1913)

8 - VERWEY and OVERBEEK. "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids" Elsevier Publishing Company, Inc. - Amsterdam (1948)

9 - Referência 8 - pag. 41

10 - LEVINE,S., and BELL, G.M., "J.Phys. Chem. 64, 1188 (190)

11 - WICKE,E., and Eigen, M.Z. Elektro Chem. 56, 551 (1952)

12 - HUCKEL,E., and KROFFT,G.Z. Phys. Chem. NF 3, 135 (1955)

13 - BRODOWSKY, H., and STREHLOW, H.Z. Elektro Chem. 63,262(1959)
- BRODOWSKY, H., and STREHLOW, H.Z. Elektro Chem. 64,891(1960)
- STREHLOW , H., and KNOCHE,W.Z.Phys Chem. NF 36,133 (1963)

14 - BOOTH, F.J. Chem. Phys. 19, 391 (1951)

15 - A ser publicado.

16 -WILLIAMS,R., and CRANDALL,R.S., Phys.Letters, vol.48-A, nº3, 225 - 1974

17 - UDO, M.K., Tese de Mestrado apresentada no Inst. F.Q. de São Carlos - 1979.

18 - *A primeira teoria quantitativa da estrutura da dupla-camada é usualmente associada ao nome de HELMHOLTZ (1853) em trabalhos sobre interface metal-solução. De acordo com Helmholtz esta dupla camada pode ser representada por duas superfícies paralelas carregadas com a mesma quantidade de carga porém de sinal diferente. Posteriormente GOUY e CHAPMAN introduziram a dupla camada com uma delas, sendo difusa.*

CAPÍTULO IV

RESOLUÇÃO NUMÉRICA DA E.P.B.

Existência e Unicidade da Solução. Verificaremos a existência e unicidade da solução para um intervalo finito $(0, R_p)$. Seja a equação diferencial não linear de segunda ordem, na forma

$$\emptyset'' = f(r, \emptyset, \emptyset') \tag{4-1}$$

e a questão de existência e unicidade de solução satisfazendo as condições de contorno

$$\begin{cases} \emptyset(o) = \emptyset_o \\ \emptyset(R_p) = \emptyset_p \end{cases} \tag{4-1 a}$$

Então enunciaremos o seguinte teorema*:

"Seja $f(r,\emptyset, \emptyset')$ contínua para $0 \leqq r \leqq R_p$ para todos $(\emptyset, \emptyset')$ e satisfazendo uma condição de Lipschitz com respeito a $\emptyset$ e $\emptyset'$ na forma

$$\|f(r, \emptyset_1, \emptyset_1') - f(r, \emptyset_2, \emptyset_2')\| \leqq \Theta_0 \cdot \|\emptyset_1 - \emptyset_2\| + \Theta_1 \cdot \|\emptyset_1' - \emptyset_2'\| \tag{4-2}$$

com constantes de Lipschitz Θ_0 e Θ_1 tão pequenos que:

$$\frac{\Theta_0 R_p^{\,2}}{8} + \frac{\Theta_1 R_p}{2} < 1 \qquad (4\text{-}2a)$$

Então (4-1) tem uma única solução que satisfaz (4-1 a)"

Se tomarmos a igualdade (4-2) teremos o teorema da média. Portanto a desigualdade é satisfeita em geral quando

$$\begin{cases} \Theta_0 = \max \dfrac{\partial f}{\partial \emptyset} & (4\text{-}3\ a) \\[2ex] \Theta_1 = \max \dfrac{\partial f}{\partial \emptyset'} & (4\text{-}3\ b) \end{cases}$$

A equação (4-1) para o nosso caso é da forma

$$\emptyset'' = -\left\{\frac{2\emptyset'}{r} + \frac{A\ \exp(-\alpha\ \emptyset)}{B + C\ (\exp(-\alpha\ \emptyset - 1)}\right\} = f(r, \emptyset, \emptyset')$$

Com A, B, C, $\alpha > 0$.

Assim para obtermos (4-3 a) e (4-3 b) teremos que fazer

$$\frac{\partial f}{\partial \emptyset} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial \emptyset'} = 0$$

Destas equações obtemos as condições

$$\Theta_0 = \frac{\alpha\ A(B-C)}{B^2} \qquad e$$

$$\Theta_1 = \varepsilon_1 \text{ (tão pequeno quanto se queira)}$$

Agora levando estes resultados à equação (4-2 a) temos

$$\frac{\alpha\ A(B-C)}{8^2} \cdot \frac{R_p^2}{8} + \frac{\varepsilon_1 R_p}{2} < 1$$

que nos fornece

$$R_p^2 < \frac{8\ B^2}{\alpha\ A(B-C)}$$

ou seja, conseguimos um intervalo para $0 < r < R_p$ onde a solução é única**, em função dos parâmetros A,B,C, e α.

Para o nosso caso específico (ver equação (4-5) à frente) temos que

$$A = 4\pi n(R_s) e_0,$$

$$B = \varepsilon, \text{ (constante dielétrica da água)}$$

$$C = \frac{\varepsilon\ n(R_s)}{N}, e$$

$$\alpha = e_0/kT$$

O intervalo da concentração de esferas de poliestireno que estamos interessados neste trabalho é de $\left[10^{12} - 10^{14}\right]$esferas/ cm^3. Desta forma as constantes acima residem no intervalo

$$A \rightarrow \left[10^2 - 10^6\right]$$

$$B \rightarrow 78$$

$$C \rightarrow -10^{-6}$$

$$\alpha \rightarrow -10^4$$

que resulta:

a) No extremo esquerdo do intervalo para A:

$$R_p \cong 2 \,.\, 5\ 10^{-2}\ cm$$

b) No extremo direito do intervalo para A:

$$R_p \cong 2 \,.\, 5\ 10^{-4}\ cm$$

que em termos do raio R_1 das esferas 1090 Å significa no caso:

a) $R_p \cong 4{,}6 \,.\, 10^3\ R_1$

b) $R_p \cong 46\ R_1$,

valores estes que estão dentro do intervalo que pretendemos integrar a equação (4-1).

O Método de RUNGE-KUTTA de 4a. Ordem: Problemas de valores iniciais. Como é do conhecimento, não existem métodos analíticos gerais para integrar equações diferenciais não lineares sujeitas a condições de contorno. Portanto precisamos aplicar um método numérico para integrar a equação (3-49).

Quando se pode escolher um método definido de integração dá-se preferência ao método que reduz o problema de valores de contorno para um problema equivalente de valores iniciais. Estes métodos são razoavelmente seguros e já estão bem desenvolvidos(1). Por isso aplicaremos o método de Runge-Kutta de 4a. ordem(2).

Primeiramente colocaremos a equação (3-49) em sua forma mais explícita:

$$\emptyset'' = -\left\{\frac{2\emptyset'}{r} + \frac{4\ \pi e_0\ n(r_s)\ \exp(-e_0 Z\Delta\emptyset/kT}{\varepsilon\left[1 + \frac{n(r_s)}{N}\ (\exp(-e_0\Delta\emptyset/kT)-1)\right]}\right\}. \qquad (4\text{-}4)$$

Cada esfera ocupa um volume $\Omega = 1/\eta$ (onde η é a concentração de esferas de poliestireno). No caso do nosso problema

---

* Philip Hartman - Ordinary Diferencial Equations. John Wiley & Sons, Inc., New York - London - Sydney - pag. 422

** Isto não quer dizer que a solução não seja única para R_p maiores. O teorema aqui apresentado garante que neste intervalo $(0 - R_p)$ a solução é única, mas nada garante para R_p maior.

$n(r_s)$ se refere à concentração de íons na posição $r_s = R_s$, onde R_s é o raio do volume esférico Ω ($\frac{4\pi}{3} R_s^3 = \Omega$). Como estamos considerando um único tipo de íon, o hidrônio (H_3^+O), teremos que Z=1. Assim,

$$\emptyset'' = -\left\{ \frac{2\emptyset'}{R} + \frac{4\pi e_o n(R_s) \exp\,(-e_o \Delta\emptyset/kT}{\varepsilon\left[1+\frac{n(R_s)}{N}(\exp(-e_o\Delta\emptyset/kT)-1\right]} \right\}. \qquad (4\text{-}5)$$

As condições de contorno são:

$$\begin{cases} \emptyset'(r=R_1;R_s) = \dfrac{4\pi\sigma}{\varepsilon}\ ;\ \sigma > 0 & (4\text{-}6\ a) \\ \\ \emptyset'(r=R_s;R_s) = 0\ , & (4\text{-}6\ b) \end{cases}$$

onde evidenciaremos em $\emptyset$, além da variável de posição r, também o parâmetro R_s. Assim procederemos, pois nossos cálculos serão efetuados para diversas concentrações, cujo valor exprimimos em termos de R_s.

Entretanto o método de Runge-Kutta implica no conhecimento do valor do potencial e de sua derivada em um dado ponto. Infelizmente as equações (4-6) nos fornecem somente valores da derivada do potencial em pontos distintos. Por isto, utilizaremos a equação (4.6 a) e determinaremos o valor inicial $\emptyset(r=R_1;R_s)$ interativamente, como veremos adiante.

Portanto, pressupondo conhecidos $\emptyset$ e $\emptyset'$ no ponto $r=R_1$, prosseguiremos nosso cálculo da seguinte maneira:

A equação (4-5) pode ser posta na forma

$$\emptyset'' = F(r, \emptyset, \emptyset')$$

onde

$$F(r,\emptyset,\emptyset') = -\left\{\frac{2\emptyset'}{r} + \frac{4\pi e_0 n(R_s)\exp(-e_0\Delta\emptyset/kT)}{\varepsilon\left[1+\frac{n(R_s)}{N}(\exp(-e_0\Delta\emptyset/kT)-1)\right]}\right\} ,$$

que é uma equação diferencial de 2a. ordem e, pode ser facilmente transformada num sistema de duas equações diferenciais de 1a. ordem.

Fazendo $u \equiv \emptyset'$; $v \equiv \emptyset$ teremos:

$$\begin{cases} u' - F(u,v) = 0 \\ v' = u \end{cases} \qquad (4\text{-}8)$$

com valores iniciais,

$$\begin{cases} v_0 = \emptyset(r=R_1;\ R_s) , \\ u_0 = \emptyset'\ (r=R_1;\ R_s). \end{cases} \qquad (4\text{-}9)$$

Agora podemos aplicar o Método de Runge-Kutta de 4a. ordem. Este método numérico para resolver um problema de valor ini-

cial é um processo que dá soluções aproximadas em pontos particulares utilizando somente as operações de adição, subtração, multiplicação e divisão e cálculos funcionais. Quando dizemos que um método numérico é de 4a. ordem, isto significa que o mesmo só é exato para polinômios de grau ≤ 4.

O Método de Runge-Kutta para o sistema de equações (4-8) com valores iniciais dados por (4-9), consiste em obter os valores de $u = \emptyset'$ e $v = \emptyset$ para um ponto R_1+h, uma vez conhecidos os valores de $\emptyset(R_1)$ e $\emptyset'(R_1)$. De posse dos valores de $\emptyset(R_1+h)$ e $\emptyset'(R_1+h)$ podemos calcular, reaplicando o método, os valores de $\emptyset(r)$ e $\emptyset'(r)$ para $r = R_1+2h$. E assim sucessivamente.

Os valores de $\emptyset(r+h)$ e $\emptyset'(r+h)$ em função de $\emptyset(r)$ e $\emptyset'(r)$ são dados por:

$$\emptyset_{n+1} = \emptyset_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4); \quad \emptyset_n = v_n \tag{4-10}$$

$$\emptyset'_{n+1} = \emptyset'_n + \frac{1}{6}(\ell_1 + 2\ell_2 + 2\ell_3 + \ell_4); \quad \emptyset'_n = u_n , \tag{4-11}$$

onde

$$\begin{aligned} k_1 &= h.u_n \\ \ell_1 &= h.F(r_n, \emptyset_n, \emptyset'_n) \\ k_2 &= h.\left(u_n + \frac{1}{2}\ell_1\right) \\ \ell_2 &= h.F\left(R_n + \frac{1}{2}h, \emptyset_n + \frac{1}{2}k_1, \emptyset'_n + \frac{1}{2}\ell_1\right) . \end{aligned} \tag{4-12}$$

$$k_3 = h.(u_n + \frac{1}{2}\ell_2)$$

$$\ell_3 = h.F(r_n + \frac{1}{2}h,\ \emptyset_n + \frac{1}{2}R_2,\ \emptyset'_n + \frac{1}{2}\ell_2)$$

$$k_4 = h.(u_n + \ell_3)$$

$$\ell_4 = h.F(r_n + h,\ \emptyset_n + k_3\ ;\ \emptyset'_n + \ell_3)$$

sendo que "h" é o passo de integração, e o processo é facilmente compreendido pela análise das equações (4-10 a 4-12).

Processo Interativo para encontrar $\emptyset(r=R_1;R_s)$. Conforme pressupomos que conhecemos $\emptyset(r=R_1;\ R_s)$ e $\emptyset'(r=R_1;R_s)$, falta discutirmos a maneira para determinar $\emptyset(r=R_1;R_s)$ consistentemente de maneira que a condição de contorno (4-6 b) se verifique.

De acordo com a unicidade da solução teremos que para um dado valor de $\emptyset'(r=R_1,\ R_s)$, isto é para um dado valor do campo elétrico na superfície da esfera, somente existirá um único valor de $\emptyset(r=R_1;R_s)$, isto é um único valor do potencial na superfícieda esfera, que fará com que o campo elétrico no limite da célula em R_s seja nulo, isto é $\emptyset'(r=R_s;R_s)=0$.

Desta forma, com algum critério, escolhemos um valor para o potencial $\emptyset(r=R_1;R_s)$ e integraremos a equação (4-5) pelo método contido em (4-10). Se o valor escolhido não for o correto, o campo elétrico em R_s (isto é, no extremo da célula) não será nulo.

Após algumas integrações da equação (4-5) notamos que se escolhermos para $\emptyset(r=R_1,R_s)$ um valor menor que o correto,o cam

po elétrico faz-se zero ($\emptyset'(r)=0$) para $r < R_s$. Se por outro lado $\emptyset(r=R_1;R_s)$ for maior que o valor correto, o campo elétrico será nulo para $r > R_s$. Este comportamento está ilustrado na Figura (4-1) abaixo:

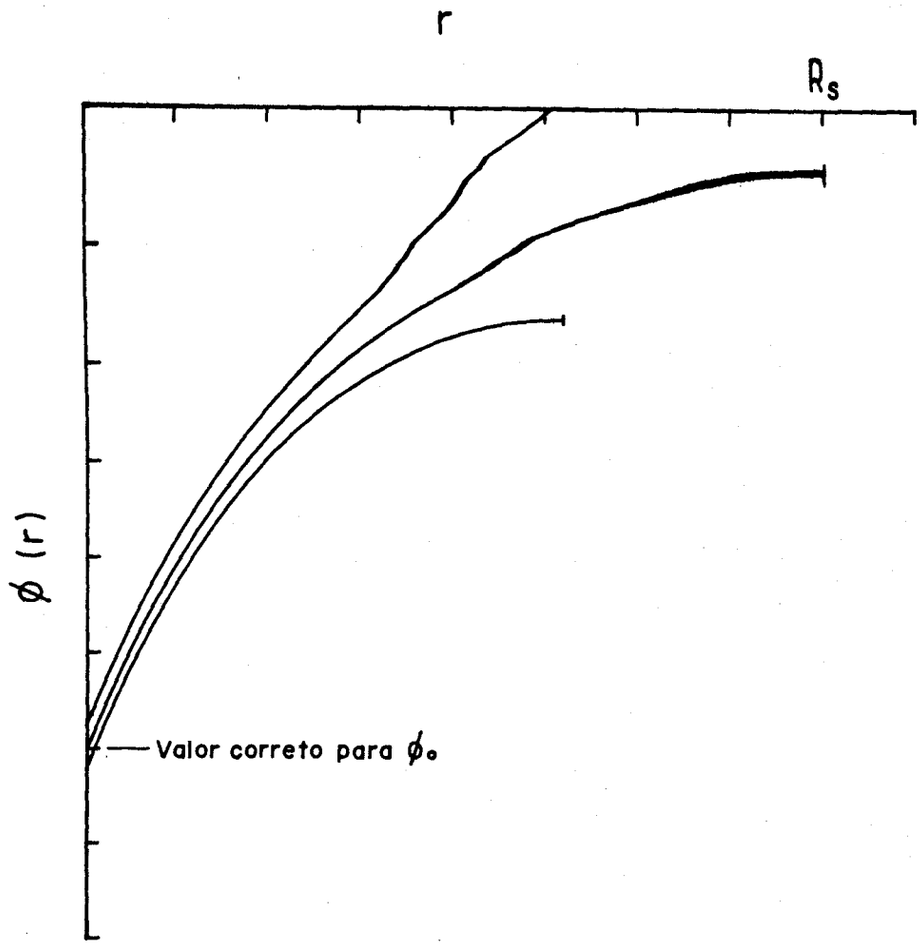


Figura 4-1

O valor para o potencial na superfície $\emptyset(r=R_1;R_s)$, com que começamos a resolução da equação (4-5), foi a metado do valor mínimo para o potencial fisicamente possível na superfície da esfera. Este potencial é aquele que se obtém quando consideramos somente a esfera carregada sem sua camada difusa

$$\phi_{min} = \frac{-Q}{\varepsilon R_1} = 5{,}7 \times 10^{-3} \text{ StVolts}, \qquad (4\text{-}13)$$

onde

Q = carga total da esfera

R_1 = raio da esfera

ε = constante dielétrica do meio ($\cong$ 78)

Lançando este valor inicial, e se a condição de $\phi(r=R_s; R_s) = 0$ não for satisfeita, verifica-se se $\phi'(r)=0$ está ocorrendo antes ou depois de R_s. Se ocorrer antes, um acréscimo de 50% é adicionado ao potencial inicial. Se $\phi'(r) = 0$ está ocorrendo depois de R_s, subtrai-se 50% do valor do potencial.

De posse do novo valor para $\phi(r=R_1;R_s)$ o processo se repete, no intento de obter uma nova solução da equação (4-5). A partir deste ponto toda correção a ser feita em $\phi(r=R_1,R_s)$ será adicionando ou subtraindo metade do último valor adicionado em (ou subtraído de) $\phi(r=R_1;R_s)$.

Desta forma, cada correção em $\phi(r=R_1;R_s)$ que é feita, leva a um valor mais próximo do $\phi(r=R_1;R_s)$ correto, com a única exceção da primeira correção, que pode levar a um valor mais distante do valor correto.

Na Figura 4-2 damos o fluxograma deste processo interativo. É importante notar que o fluxo segue sempre no sentido descendente e da esquerda para a direita, a menos que se indique o contrário através de uma seta. Outra observação é a de que os peque-

nos círculos numerados, significam ponto de união quando dois destes círculos possuem o mesmo número.

O Processo Interativo para Normalização: $\int \rho dr = -Q$. Parte do problema está resolvido quando encontramos o valor correto para $\emptyset(r=R_1;R_s)$. Porém a solução obtida, $\emptyset(r)$, deve ser tal que se verifique:

$$\int_V \rho dv = \int_{R_1}^{R_s} \frac{4\pi e_0 n(R_s)\exp\left[-e_0\,\emptyset\,/\,kT\right]}{\varepsilon\left(1+\frac{n(R_s)}{N}\left(\exp\left[-e_0\emptyset/kT\right]-1\right)\right)} = Q \qquad (4\text{-}14)$$

onde

Q = o módulo da carga total na superfície da esfera

O único parâmetro que podemos variar agora e que em princípio é desconhecido, é $n(R_s)$ que é o valor da concentração de íons H_3^+O no extremo da célula.

Desta forma iniciaremos a solução da Equação de Poisson-Boltzmann (4-5), com um determinado valor de $n(R_s)$, e depois de encontrar o valor do potencial na superfície, $\emptyset(r=R_1;R_s)$ e obtermos a solução da E.P.B., procederemos a integral (4-14). Se o valor da integral for diferente de Q por uma quantidade maior que um certo valor pré-determinado, criteriosamente mudamos $n(R_s)$, e retornamos ao estágio inicial das contas.

O processo interativo que usaremos para encontrar o valor de $n(R_s)$ que satisfaça (4-14) é muito parecido ao processo para se determinar $\emptyset(r=R_1;R_s)$.

O fluxograma do processo interativo referente à normalização da solução da E.P.B. está feito na Figura 4-3.

Para o caso que queremos analisar, a esfera tem uma carga total $-Q \simeq -5.10^3\ e_0$, de forma que aceitaremos como boa aproximação quando

$$\left| -Q + \int_r \rho dv \right| < 10\ e_0 \ . \qquad (4\text{-}15)$$

Desta forma se a condição acima (equação (4-15)) não foi satisfeita, nós precisamos verificar os dois casos:

a) $-Q + \int_v \rho dv < 0$

b) $-Q + \int_v \rho dv > 0$.

Vamos supor que tenha ocorrido o caso (a). Então faz-se necessário alterar o valor de $n(R_s)$ e resolver a Equação de Poisson-Boltzmann (4-15) novamente. Nós verificamos que se resolvermos a E.P.B. agora com um valor $n(R_s)$ maior que o anterior (aquele que levou ao resultado (a)), o valor da integral 4.14 aumentou. Portanto:

$$\text{se} \quad -Q + \int_V \rho dv < 0 \rightarrow n(R_s) + \Delta n(R_s) \quad \text{ou}$$

$$\text{se} \quad -Q + \int_V \rho dv > 0 \rightarrow n(R_s) - \Delta n(R_s) \ ,$$

onde

$$n(R_s) \quad e \quad \Delta n(R_s) > 0 \ .$$

O programa completo para a resolução da E.P.B. para o modelo da célula está no Apêndice B. O tempo médio para a determinação de 1500 valores do potencial, e 1500 valores para o campo elétrico no intervalo $[R_1 \ , \ R_s]$ para um dado $n(R_s)$ foi de 18 minutos. Por isto calculamos apenas uma média de 20 pontos para cada curva (mostradas no próximo capítulo) totalizando uma média para cada curva de 6 horas. Foram utilizados os equipamentos da DIGITAL. PDP-11.

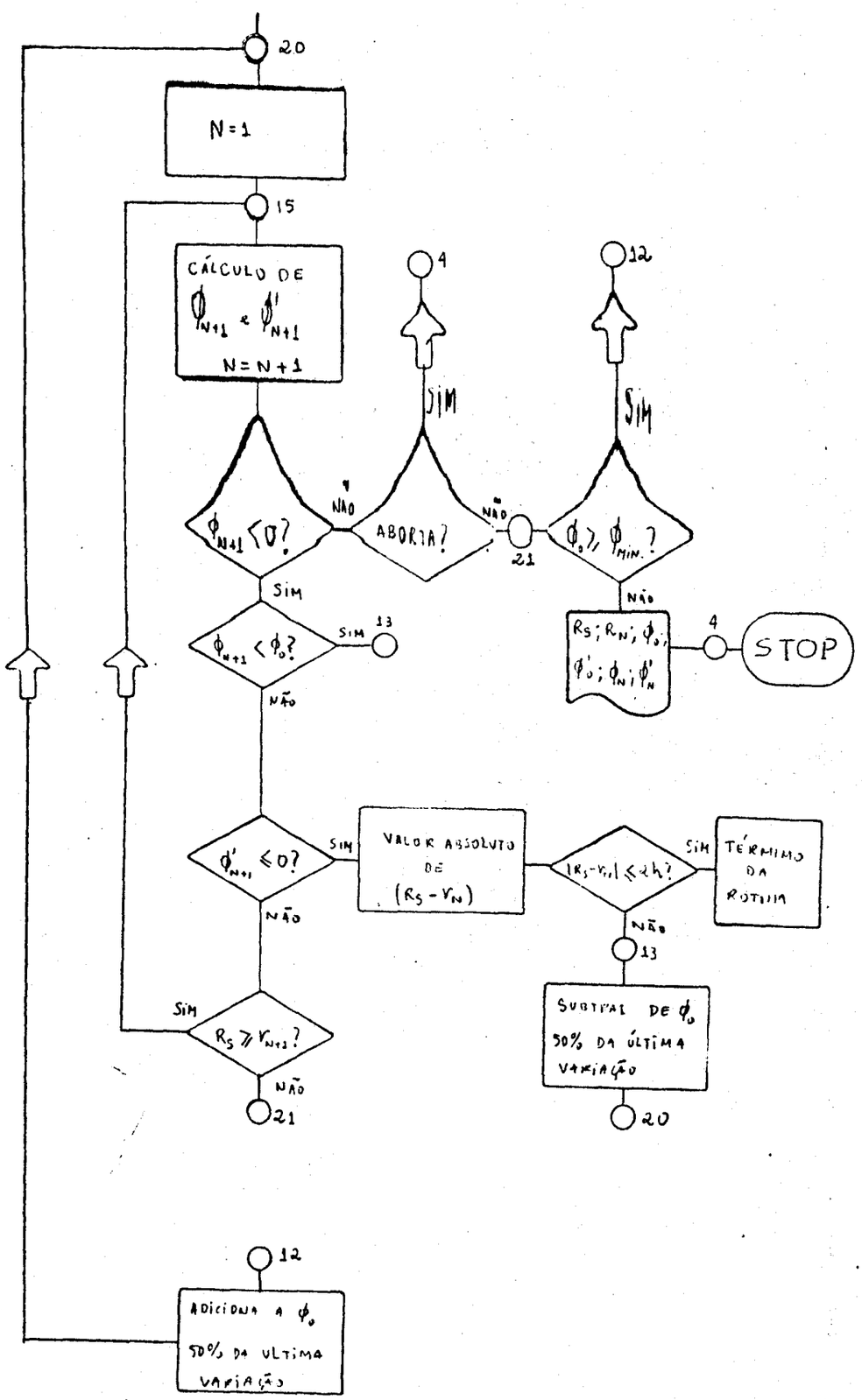


Figura 4-2

Processo Interativo para encontrar $\emptyset(r=R_1;R_s)$

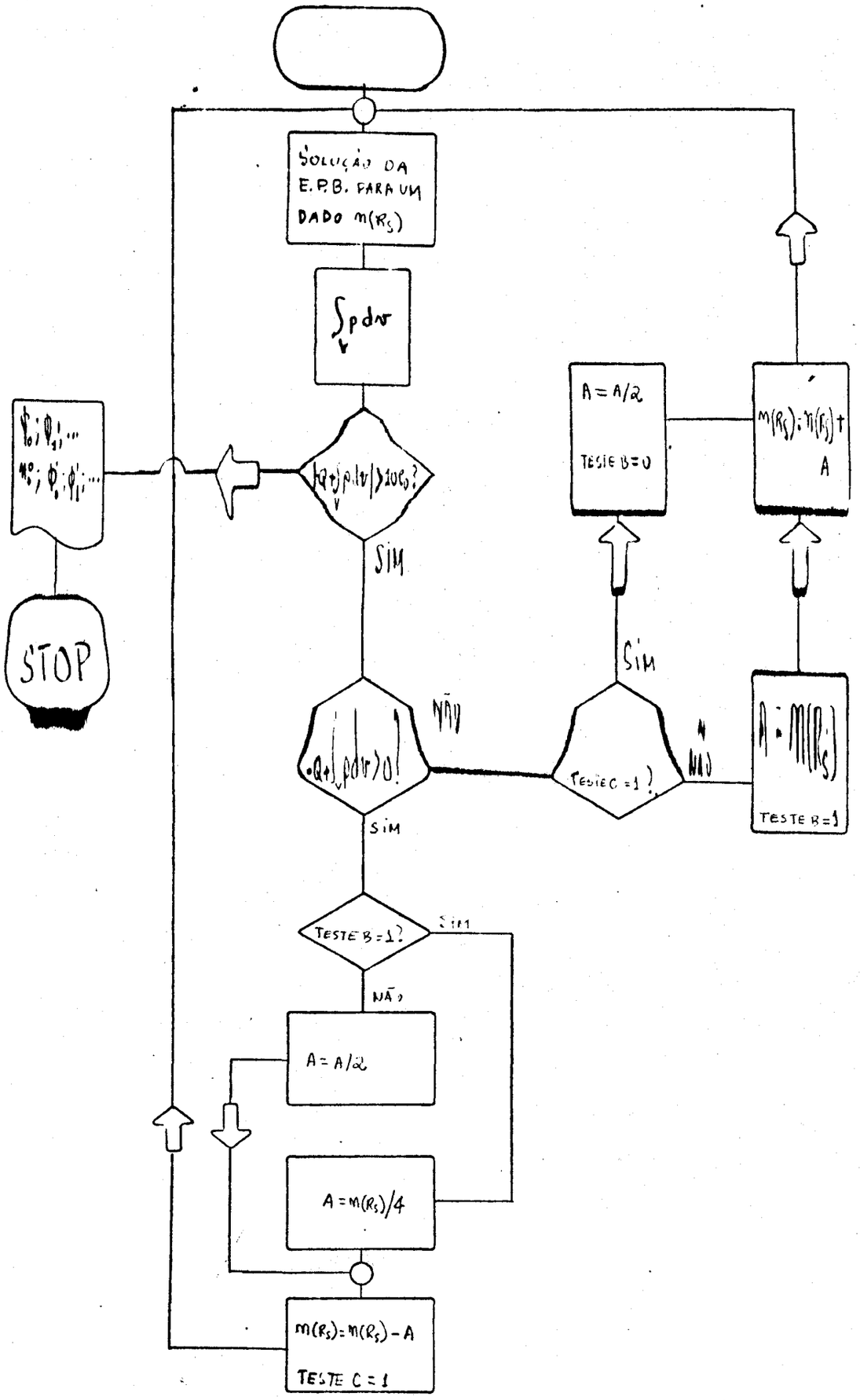


Figura 4-3
Processo Interativo para normalização da solução.

REFERÊNCIAS

1) BAILEY, P.B., SHAMPINE,I.F., and WOLTMAN, P.E., "Nonlinear Two Point Boundory Value Problem." Academic Press, New York, 1968.

2) BRONSON, Richard;"Moderna Introdução às Equações Diferenciais" McGraw-Hill do Brasil.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1 - Potencial na superfície da Esfera

Apresentamos neste ítem alguns resultados obtidos pela integração da Equação de Poisson-Boltzmann (equação (4-5)), para o modelo da célula discutido no Capítulo III.

O valor de N na equação (4-5) está vinculado ao volume ocupado pelo íon H_3^+O (ver Capítulo III) no ítem sobre: "A influência do tamanho finito dos íons"). Nós utilizamos o valor de 1 Å para o raio do íon, pois o H^+ fica ligado à uma molécula de H_2O na qual os hidrogênios podem ocupar os vértices de um tetraédro, cujas distâncias ao centro (ocupado pelo oxigênio) é de 0,96 Å.[8]

Nas figuras 5-1 e 5-2 apresentamos o valor do potencial na superfície da esfera em função de R_s, onde R_s é o raio do volume esférico Ω, (Ω é o inverso da concentração) ocupado por cada esfera de poliestireno. Cada curva na figura 5-1 e 5-2 se refere a uma fração da carga total da esfera de poliestireno. A razão destes cálculos veremos adiante.

Os pontos juntos às curvas se referem aos valores calculados pelo processo numérico descrito no Capítulo IV. As pequenas discrepâncias destes pontos que se observam em relação à curva ajustada, são devidas às tolerâncias necessárias que se faz em processos numéricos. Nos métodos interativos, quanto maior a preci-

são requerida, maior é o tempo de computador necessário. Para a determinação de $\emptyset(r=R_1;R_s)$ utilizamos uma precisão de~99,5%. Para a normalização da solução utilizamos precisão de ~99,8%

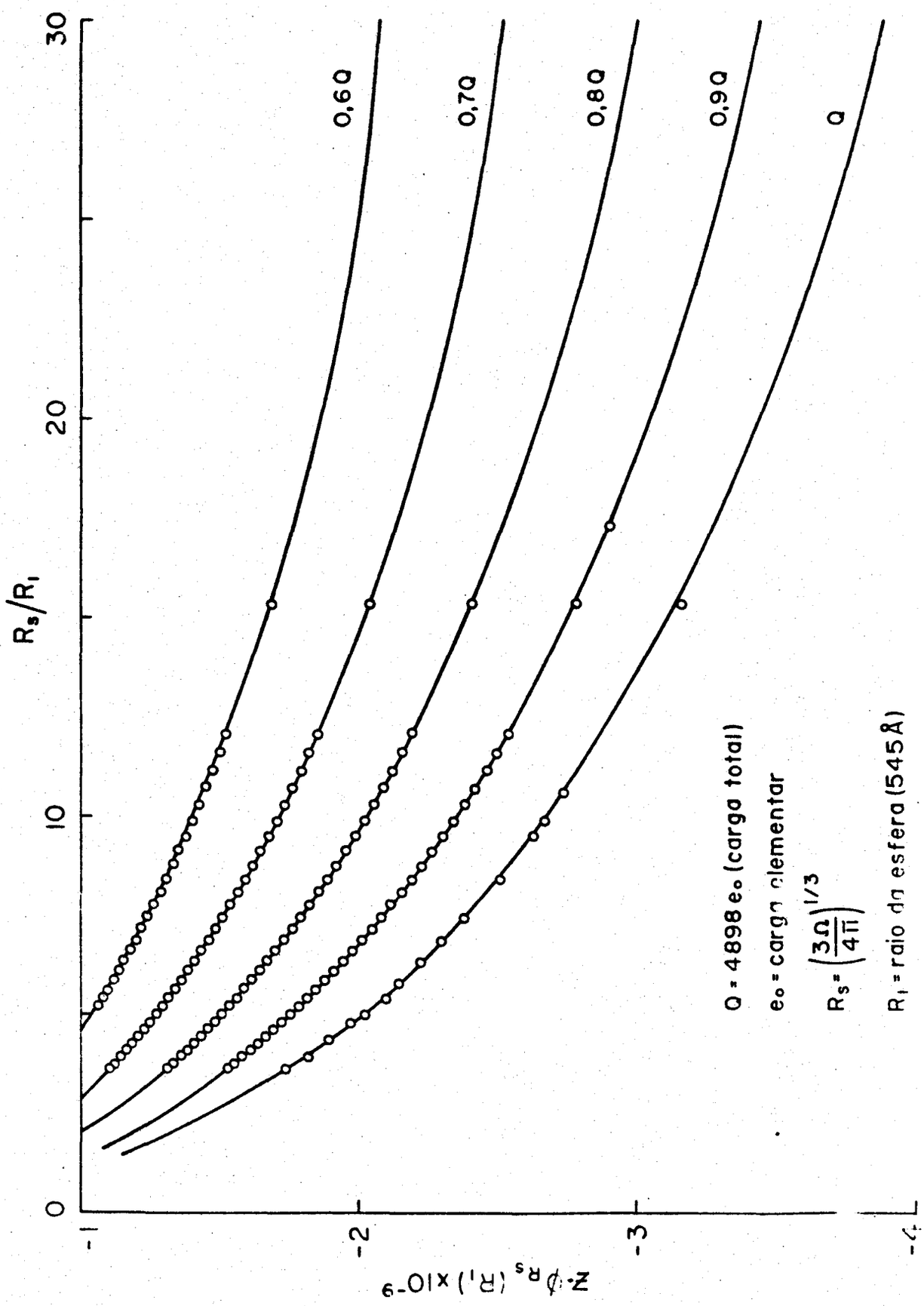


Figura 5-1
Potencial na superfície da esfera.

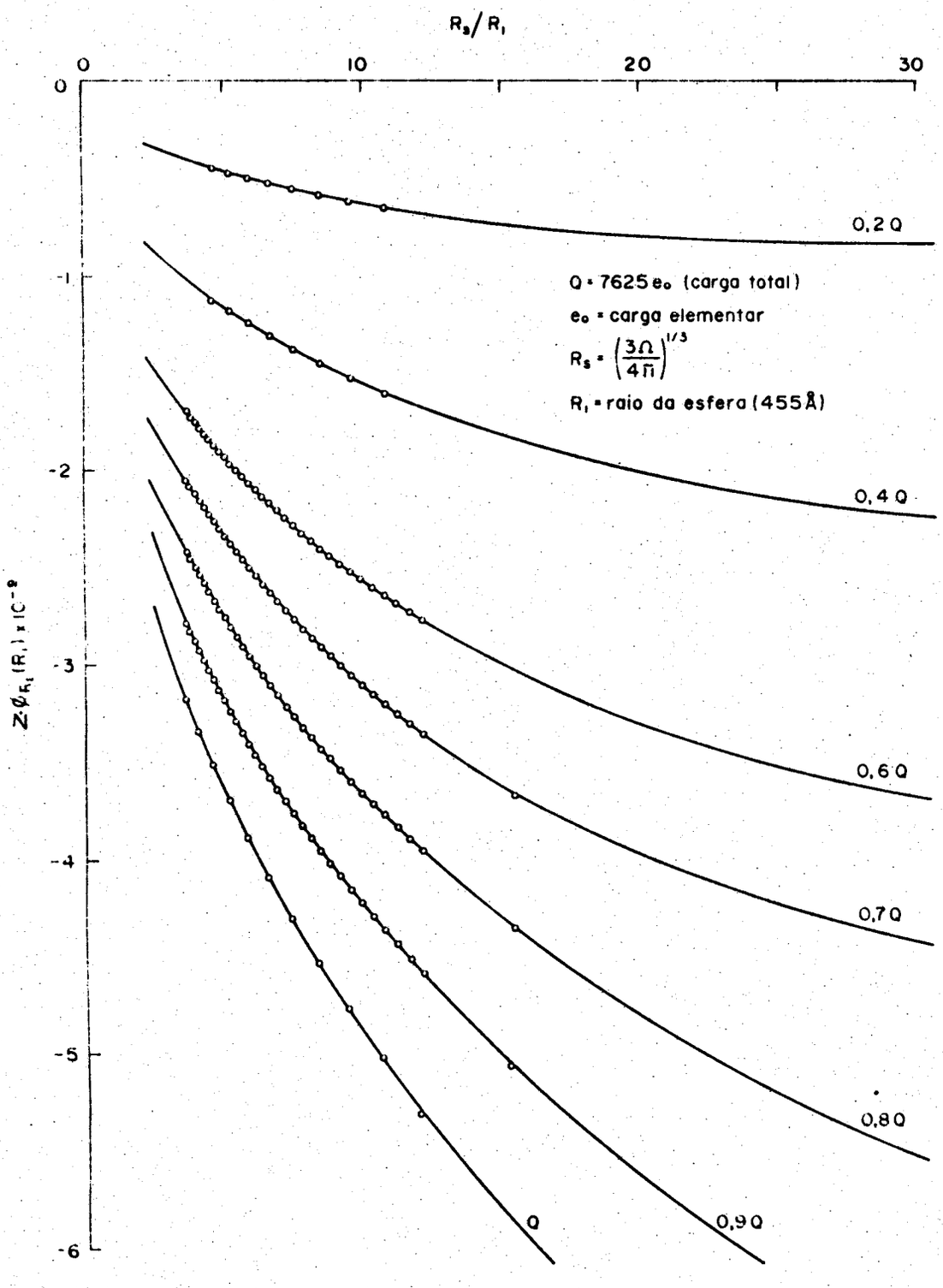


Figura 5-2
Potencial na superfície da esfera.

2 - Energia Potencial Repulsiva

Através do modelo da célula, (ver Capítulo III) nos foi possível derivar uma expressão muito simples que nos fornece a energia potencial repulsiva por esfera:

$$V_R = Q\,(\emptyset(r=R_1;R_s) - \emptyset(r=R_1;\infty)) \qquad (5\text{-}1)$$

onde Q é a carga na superfície da esfera de poliestireno, $\emptyset(r=R_1;R_s)$ é o potencial na superfície da esfera quando o volume da célula é $\Omega = 1/\eta = \frac{4\pi}{3} R_s^3$ e $\emptyset(r=R_1;\infty)$ é o potencial na superfície da esfera quando $\Omega \to \infty$, ou seja quando consideramos η (concentração) $\to 0$.

Apresentamos nas figuras 5-3 e 5-4 os resultados obtidos para o Potencial Repulsivo por Esfera em função de R_s. Estes resultados foram obtidos a partir dos resultados apresentados nas figuras 5-1 e 5-2, para os valores de $\emptyset(r=R_1;R_s)$. Os valoresde $\emptyset(r=R_1;\infty)$ foram obtidos por uma extrapolação das curvas da figura (5-1) e (5-2), observando seu comportamento assintótico.

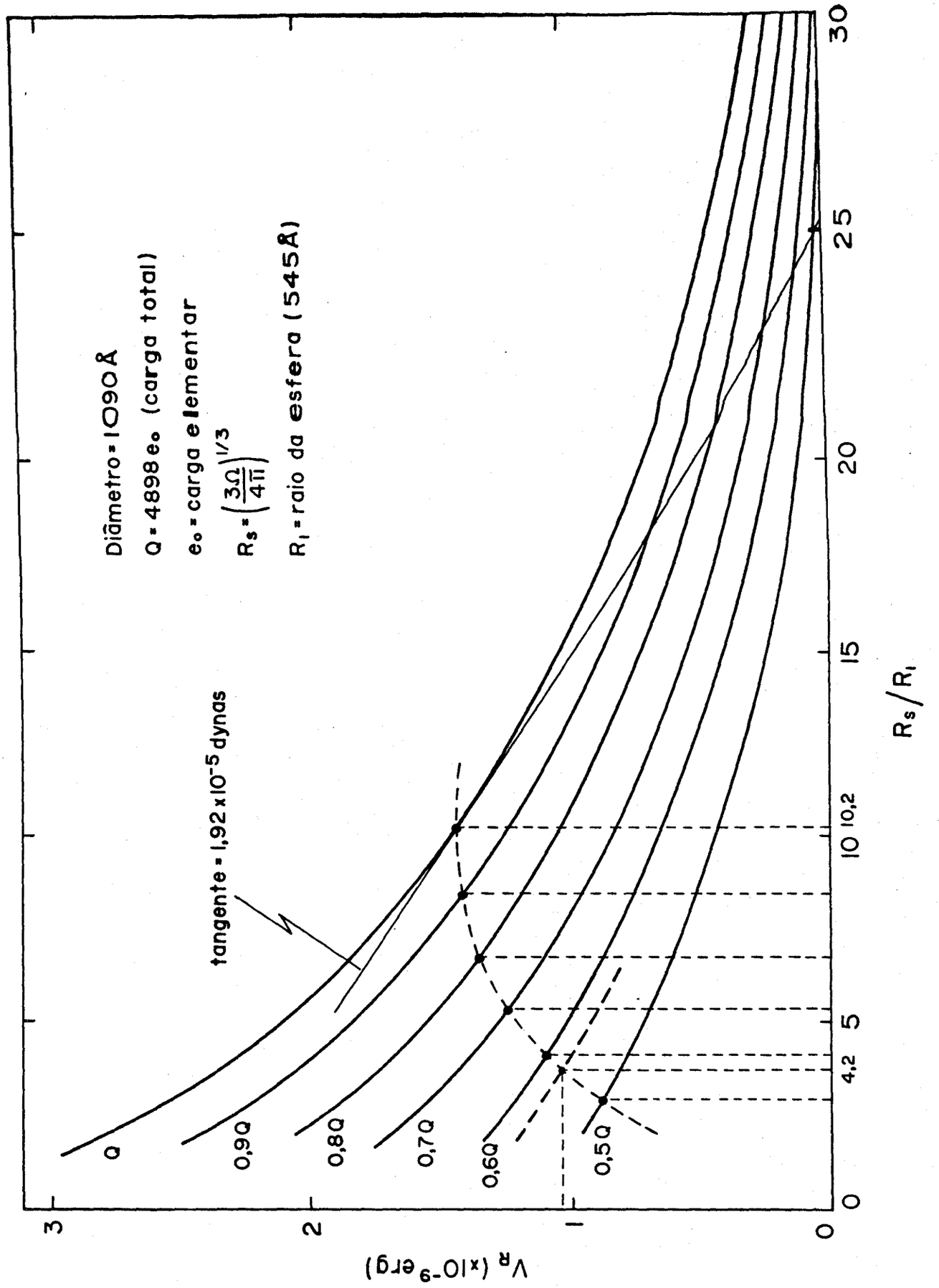


Figura 5-3

Energia Potencial Repulsiva por Esfera

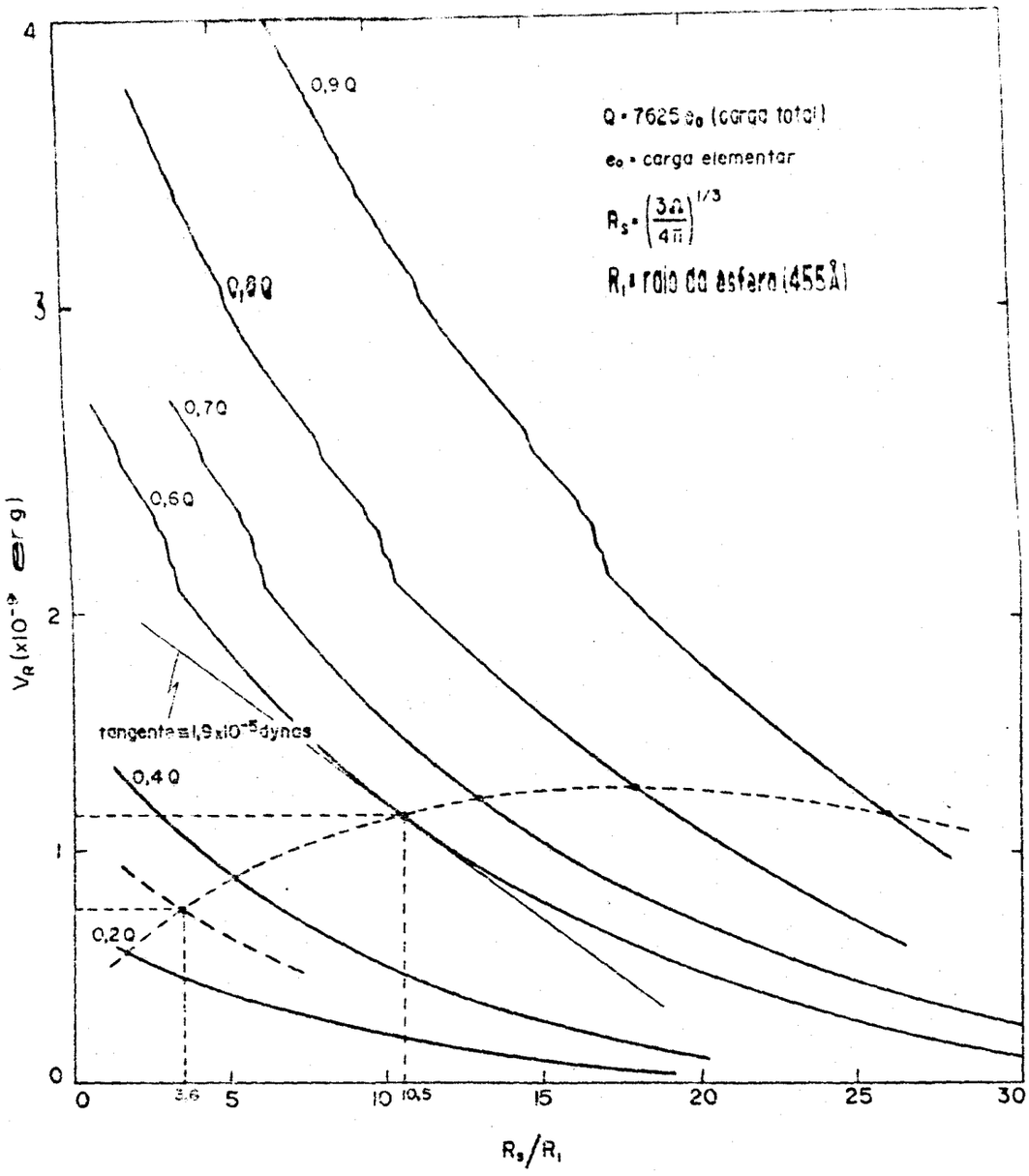


Figura 5-4
Energia Potencial Repulsiva por Esfera

3- A Cristalização e a Transição bcc-fcc

Mecanismo de Transição Líquido-Sólido. A dispersão de esferas de poliestireno é de natureza coloidal. Inicialmente era do nosso parecer que o ordenamento, observado por Hashisu[1,2] Udo e Milton [3,4] etc., poderia ser explicado mediante a teoria do 2º mínimo, [7] determinado para alguns tipos de coloides. Este segundo mínimo é determinado pela soma da energia repulsiva, originada pelas interações elétricas entre os íons da dispersão, com a energia atrativa, devido as interações de Van der Walls -London.

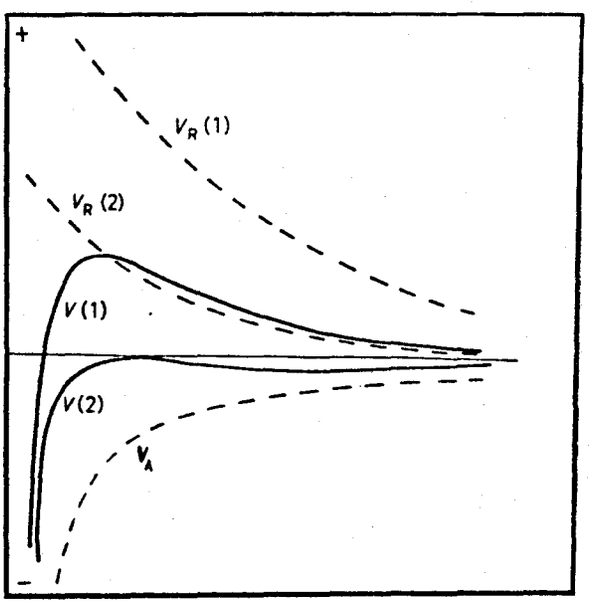


Figura 5-5

Segundo mínimo determinado pela soma das energias atrativas V_A e repulsiva V_R .

Na figura 5-5 mostramos um cálculo efetuado por Shaw[9],

para sistemas coloidais cujas partículas tinham diâmetros ao redor de 1000 Å , onde se obteve um segundo mínimo. Para as interações consideradas por Shaw, o segundo mínimo apenas se origina quando distâncias entre as partículas é de ordem de 2,5 diâmetros.

Nos sistemas que estamos estudando, esta distância é da ordem de 8 diâmetros. Por isto julgamos inicialmente que as estruturas estáveis observadas por Udo e Souza[3,4] e Williams [5] também deveriam ser causadas por um 2º mínimo.

Para verificar esta hipótese calculamos a energia atrativa, devido as forças de Van der Walls-London retardada cujos resultados estão apresentados nas figuras (2-4). O segundo passo foi obter a energia repulsiva, segundo o modelo proposto no Capítulo III e cujos resultados estão representados nas figuras (5-3) e (5-4).

Comparando as duas energias, atrativa e repulsiva, observamos que a atrativa é desprezível frente a repulsiva, pois como podemos ver nas figuras (2-4) e (5-1), a energia atrativa é menor que 10^{-17} ergs ao passo que a repulsiva é da ordem de 10^{-9} ergs. Desta forma podemos verificar claramente que o 2º mínimo das interações coloidais não existe no nosso sistema demonstrando assim a impossibilidade de explicar a cristalização por esta teoria.

Portanto nosso sistema tem energia positiva, impedindo-nos de explicar o ordenamento cristalino por um processo energético (pois a energia potencial sendo positiva não permite um sistema estável). Assim, é de nosso parecer que o mecanismo de transi-

ção líquido-sólido se explica por um puro efeito estatístico que causa, conforme a teoria de Kirkwood-Alder, mesmo na ausência de potenciais atrativos, a separação em fases ordenadas e desordenadas.

Hashisu e aux.[1,2] lançaram a hipótese de que a transição líquido-sólido, nas amostras por eles observadas era do tipo Kirdwood-Alder (veja Capítulo III). Entretanto eles trabalharam com amostras mais concentradas que as de Udo e Milton[3,4]. Sua conclusão é qualitativa e pecam pelo fato de não definirem, de maneira consistente, um raio efetivo a fim de obter a fração volumétrica 0,5 necessária para este tipo de transição.

No nosso sistema a fração volumétrica para a qual tem-se o início da cristalização para as esferas de 1090 Å é de $0{,}533.10^{-3}$ (que equivale a uma concentração $\eta = 1.14.10^{12}$ esferas cm^3) ou seja cerca de mil vezes menor que a exigida pela teoria de Kirkwood-Alder.

Portanto para estender este mecanismo às amostras por nós estudadas, devemos associar às esferas de 1090 Å um raio efetivo de Ref $\sim 8{,}6\ R_1$, que obtemos colocando para a concentração, o valor de $\eta_0 \cong 1{,}14 \times 10^{12}$ na expressão abaixo

$$\eta_0 \cdot \frac{4\pi}{3} (Ref)^3 = 0{,}5 \ . \qquad (5.2)$$

Entretanto Udo e Souza[3-4] obtiveram cristalizações a diversas concentrações. Isto implica em que o Raio Efetivo é diferente para cada cristalização.

Desta forma, nos é colocado o desafio de caracterizar de maneira consistente o raio efetivo para cada concentração. A maneira que nos pareceu mais lógica foi traçar uma tangente à curva referente a carga total na figura 5-3 (com referência à esfera de 1090 Å). Esta tangente corresponde à força repulsiva total que a esfera sofre quando o sistema está ordenado à concentração representada por $R_s = 10,2$ (ou seja $\eta_0 = 1,14.10^{12}$ esferas/cm^3). Para analisarmos o ordenamento para outras concentrações vamos fazer a seguinte ponderação.

O íon H^+ quando preso à esfera tem uma certa energia de ligação. Ele se dissocia porque o potencial químico na solução é mais baixo do que a citada energia de ligação. O potencial químico junto a superfície é dado por $e_0\emptyset(r=R_1;R_s)$. Conforme podemos observar na figura (5-3), aumentando a concentração (reduzindo R_s) de esferas, aumentamos $\emptyset(r=R_1;R_s)$, (isto é: $\emptyset(r_1;R_s)$ torna-se menos negativo). Isto implica num aumento do potencial químico do íon H^+ junto à superfície, quando a concentração é aumentada.

Isto nos levou a pressupor o seguinte mecanismo. Como já dissemos, cada esfera se comporta como uma gigantesca molécula de ácido; desta forma colocando η esferas em um volume de água, os íons H^+ se dissociam até que o potencial químico dos íons H^+ junto a superfície se iguale à sua energia de ligação ao radical $-[SO_3^-]$ preso à esfera. Por isto lançamos a hipótese de que a quantidade de carga liberada pelas esferas, devido aos radicais $-[SO_3H]$ a elas ligados, é função da concentração de esferas.

O máximo de íons H^+ que se dissocia é aquele necessário para originar um potencial na superfície da esfera de forma que o potencial químico dos íons H^+ seja igual a energia de ligação.

Vamos admitir que para a concentração de $1,14.10^{12}$ esferas por cm^3 (para a esfera de 1090 Å de diâmetro) todos os íons H^+ dos radicais $-[SO_3H]$ presos à superfície se dissociam. Esta é a concentração mais baixa para a qual Udo e Souza [3-4] observaram cristalização. Para este valor ($R_s \cong 10,2R_1$) traçamos a tangente à curva correspondente a carga total Q.

No caso de concentrações mais elevadas assumiremos queas esferas sofrem a mesma repulsão $(\partial V_R/\partial R_s) = 1,9.10^{-5}$ dynas. Entretanto para obtermos forças com esta intensidade é necessário calcular outras curvas para o potencial de repulsão V_R. Conforme as ponderações acima é consequente que estas curvas devam corresponder a esferas, contendo apenas fração da carga total. Por isto calculamos as curvas da figura (5-3) para 90;80;70;60;50% de Q,e procuramos em cada uma das curvas o valor de R_s que correspondesse ao valor de $(\partial V_R/\partial R_s)$ estabelecido acima. Assim pudemos construir a curva representada na figura (5-6) que dá a fração da carga dissociada em função da concentração (R_s).

Conforme veremos no próximo ítem, esta hipótese é bastante razoável, pois ali iremos comparar nosso resultado com outros trabalhos.

Para que a idéia acima lançada seja geral, ainda devemos

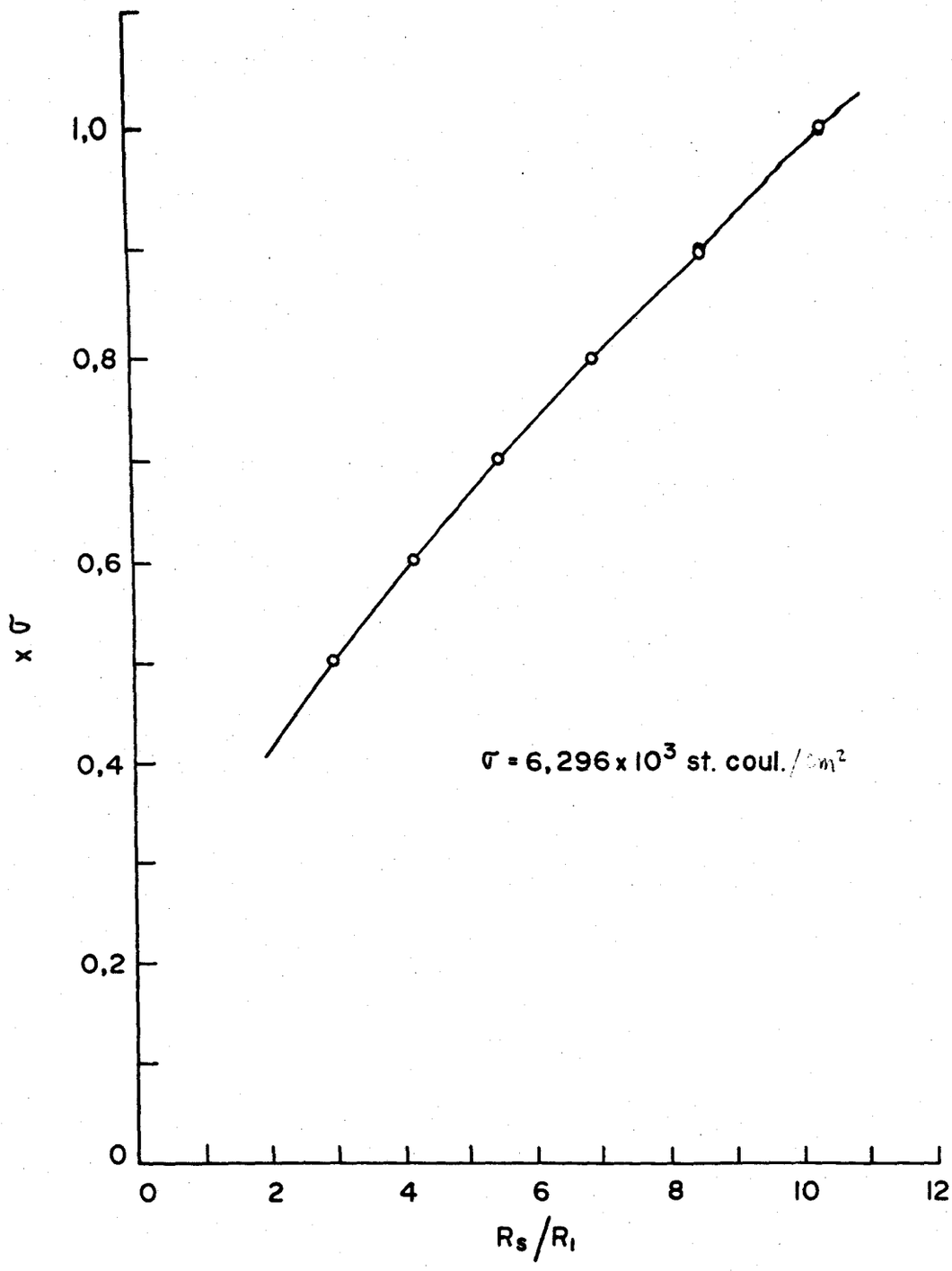


Figura 5-6
Fração de Carga Dissociada

analisar amostras constituídas por esferas de outros tamanhos e cargas. Para isto escolhemos as esferas de 910 Å cuja fase ordenada foi observada por Udo e Souza [3,4].

Se a idéia de que a cristalização se efetua quando a força experimentada por cada esfera tem intensidade de $1,9.10^{-5}$dynas devemos localizar a partir dela as concentrações de cristalização para este tipo de esfera.

A figura (5-4) representa os cálculos análogos aqueles feitos para as esferas de 1090 Å. Conforme observamos, o ponto de cristalização para a curva correspondente a carga Q total se verifica à concentração muito mais baixa do que a mais baixa observada por Udo e Souza[3,4] ($R_s \cong 10,5\ R_1$; R_1 é o raio da esfera) Considerando que a carga da esfera de 910 Å é cerca de 56% maior que a da esfera de 1090 Å, é razoável supor que para a concentração mais baixa à observada por Udo e Souza, nem todas as cargas se dissociaram. Isto é razoável, visto que esta concentração (η=2,49 esferas/cm^3) é próxima à mais baixa observada as esferas de 1090 Å. (η=1,14 esferas/cm^3), que por sua vez tem carga bem inferior.

Levantando em R_s = 10,5 R_1 (correspondente à concentração de $2,41.10^{12}$ esferas/cm^2) uma ordenada observamos que a força de repulsão $(\partial V_R/\partial R_1) = 1,9.10^{-5}$ dynas é obtida sobre a curva correspondente à aproximadamente 60% da carga total desta esfera. A obtenção dos pontos sobre as outras curvas a partir deste resultado é automático.

A Transição bcc-fcc. Como foi observado por Udo e Souza[3,4] e Wil

liams e Crandal[5], a cristalização das esferas de poliestireno ocorre para concentrações mais baixas na estrutura bcc e quando aumentamos a concentração ocorre a transição para a fase fcc.

Segundo o modelo que propusemos no ítem anterior, o ordenamento é consequência de um efeito estatístico. Uma vez atingida a concentração em que o sistema está ordenado, pressupomos que a estrutura adotada nesta fase é aquela para a qual a energia de formação é menor.

Infelizmente não temos uma expressão analítica simples para a interação entre as partículas. Esta interação é dada basicamente pelas curvas apresentadas nas figuras (5-3) e (5-4). Além do mais, observamos que a interação é significativa para distâncias superiores a 20 diâmetro da partícula conforme podemos observar na Figura (5-3) onde a energia repulsiva ainda é substancial para estas distâncias.

Este fato acarreta problemas de convergência para cálculos energéticos.

Um cálculo para a energia de interação foi efetuado por Medeiros e Silva, e Mokross[6]. Estes autores elaboraram uma versão simplificada dos sistemas formados por esferas de poliestireno, e designaram este modelo por "Cristal de Wigner Blindado". Nesta aproximação assumiram que a interação elétrica entre as cargas pontuais não é mais a simples interação coulombiana, mas sim coulombiana blindada. Postularam que a energia potencial repulsiva entre duas unidades de carga é dada por

$$\phi_R = Q^2 \frac{\exp[-\lambda(2R_s)]}{2R_s}, \qquad (5\text{-}2)$$

onde $2R_s$ na nossa notação, corresponde à distância entre as partículas. λ é um parâmetro de blindagem. Observaram que neste sistema, ocorre uma transição de fase bcc-fcc determinada por dois fatores: a concentração de cargas pontuais (caracterizada por R_s) e a constante de blindagem λ, que sintetizaram no parâmetro $\lambda_s = \lambda R_s$.

Utilizaremos a equação (5-2) de Medeiros e Mokross e aferiremos para a concentração de transição observada por Udo e Souza (veja tabela 1.1), o valor da interação entre duas partículas, a partir dos resultados contidos na figura (5-3).

Para a esfera de 1090 Å de diâmetro, o valor da energia pontencial repulsiva, na transição de fase bcc-fcc, é de $V_R \sim 1{,}1.10^{-9}$ ergs e o valor da carga superficial é de $\sim 0{,}57$ Q. Assim $R_s \sim 4{,}2R_1$ e da equação (5-2), temos

$$1{,}1.10^{-9} = Q^2 \frac{\exp[-\lambda(2R_s)]}{2R_s} \qquad (5\text{-}2)$$

que resulta em $\lambda = 7{,}88.10^4$, donde $\lambda_s = \lambda R_s = 1{,}80$. Resultado que está em boa concordância com o valor teórico de Medeiros e Mokross[6], que obtiveram para λ_s o valor de 1,05.

Para a esfera de 910 Å de diâmetro, observando a figura

(5-4) temos que, na transição de fase bcc-fcc, o valor da energia potencial é $V_R \sim 1,2\ 10^{-9}$ ergs, a carga superficial é de $\sim 0,3.Q$ e, $R_s \sim 3,6\ R_1$. Assim

$$1,2\ .\ 10^{-9} = Q^2\ \frac{\exp[-\lambda(2R_s)]}{2R_s}$$

que fornece $\lambda_s \sim 2,0$.

Isto demonstra uma consistência nos nossos resultados, pois após estabelecer um critério para a cristalização (força atuante na partícula) observamos resultados em ótima concordância com o modelo teórico de Medeiros e Mokross.

4 - Conclusão

Este trabalho consiste numa análise qualitativa e quantitativa dos sistemas formados por esferas de poliestireno em dispersão aquosa. Inicialmente descrevemos as amostras de nosso interesse bem como alguns trabalhos já efetuados por outros pesquisadores. Selecionamos aqueles relacionados com as propriedades físicas que tentamos elucidar, ou seja, as transições ordem-desordem e as transições na fase ordenada (bcc-fcc). Também neste 1º Capítulo, mencionamos os modelos e mecanismos já propostos por outros autores para explicar estas propriedades.

No Capítulo II analisamos detalhadamente as forças de atração do tipo Van der Walls-London. Considerando as dimensões relevantes nas amostras de nosso interesse, concluimos que estas forças são totalmente retardadas. A ordem de grandeza da energia potencial de atração entre duas esferas é 10^{-17} ergs.

No Capítulo III estabelecemos as equações relevantes para o estudo do potencial repulsivo entre as esferas. Este potencial é gerado pela dupla camada elétrica que se forma em torno das esferas. A equação básica que fornece o potencial repulsivo é a Equação de Poisson-Boltzmann não linearizada. Após analisarmos a variação da constante dielétrica da água com a intensidade do campo elétrico no seio da dispersão, concluimos que para esferas de 1090 Å e 910 Å, esta dependência é desprezível. Entretanto, um fator de importância que não podemos desprezar é a influência do tamanho dos íons positivos (H^+) na distribuição das cargas. Para is

to desenvolvemos uma expressão, sendo o resultado a Equação (3.14). Observamos que nos casos limites a concentração de carga não pode ultrapassar ao volume ocupado pelos íons H^+. Além disto, neste capítulo estabelecemos as condições de contorno para a integração da Equação de Poisson-Boltzmann através de um modelo, no qual cada esfera é caracterizada por um volume esférico (em cuja superfície o campo elétrico é nulo) e pudemos estabelecer uma expressão que nos fornece a energia de repulsão que a esfera sofre quando está no seio da dispersão.

No Capítulo IV passamos a executar a resolução numérica do problema estabelecido. Utilizamos para a integração da equação que descreve o sistema, o método de Hunge-Kutta de 4a. ordem. Efetuando o cálculo para diversas concentrações, nos foi possível elaborar uma curva que nos fornece a energia potencial repulsiva que sofre uma esfera, em função da concentração (caracterizada pelo raio R_s do volume esférico ocupado por cada esfera).

No Capítulo V analisamos os resultados e lançamos a hipótese de que o ordenamento se processa para um determinado valor da força repulsiva que sofre a esfera. Esta força é obtida como sendo a tangente da curva representativa da energia potencial repulsiva. Após considerações de natureza física concluimos que a quantidade de carga real da partícula é função da concentração da amostra.

Por isto, para sistematizar o ordenamento das esferas para diversas concentrações, efetuamos cálculos para a energia potencial repulsiva, mas considerando a esfera apenas parcialmente

carregada. Desta maneira pudemos comparar nossos resultados com outros, obtidos teoricamente. É o caso do cálculo de energia de formação das estruturas bcc e fcc efetuado por Medeiros e Mokross. Esses autores idealizaram um modelo simplificado para o sistema das esferas, o qual designaram Cristal de Wigner Blindado, e após calcular a diferença da energia de formação entre estas duas estruturas puderam caracterizar a transição bcc-fcc. A partir dos resultados que obtivemos para a energia de repulsão pudemos, juntamente com o auxílio de resultados experimentais, estabelecer uma conexão com o trabalho teórico acima citado.

Em resumo, acreditamos que mediante este trabalho nos foi possível determinar os agentes relevantes que atuam nos fenômenos relacionados com as transições de fase e estabilidade dos sistemas formados por esferas de poliestireno em dispersão aquosa. Falta-nos entretanto esclarecer uma série de questões.

Em primeiro lugar, é necessário justificar o valor da tangente que tomamos na curva da energia repulsiva, como a condição necessária para o ordenamento.

Em seguida devemos calcular com exatidão a energia de ligação do íon H^+, quando ligado no radical $-[SO_3H]$. Isto é de fundamental importância, pois daria subsídios à nossa hipótese de que a carga real das esferas é dependente da concentração das mesmas.

O problema de caracterizar consistentemente o Raio efetivo das esferas, para a justificativa de uma transição tipo Kirkwood - Alder, permanece. Entretanto, acreditamos que elucidados os dois aspectos acima mencionados, esta tarefa não seria difícil.

Os cálculos aqui apresentados também deveriam ser estendidos para esferas menores e/ou mais carregadas, onde a constante dielétrica passa a ser sensível à intensidade do campo elétricolocal. Se os resultados permanecerem consistentes com os obtidos para esferas de 910 e 1090 Å, isto reforçaria as hipóteses por nós apresentadas.

Em suma, acreditamos que alcançamos o objetivo a que nos propusemos. Isto é: descobrir os agentes físicos, que atuam nos sistemas formados por esferas de poliestireno quando em dispersão aquosa, que são relevantes aos fenômenos ligados à transição de fase.

REFERÊNCIAS

1 - KOSE,A. and HASHISU, S., J., J. Colloid and Interf. Science 46, 3, 460 (1979)

2 - HASHISU,S. KOBAYASHI,Y.J. Colloid and Interf. Science 46,3 470 (1979)

3 - UDO,M.K., Sobre a Cristalização de Esferas de Poliestireno em suspensão aquosa. Tese para obtenção de título de Mestre em Ciências, apresentado no Instituto de Física e Ciências dos Materiais de São Carlos - USP - 1979

4 - UDO, M.K. e SOUZA, M.F., aceito para publicação na Solid St. Comm. 1980.

5 - WILLIANS, R., and CRANDAL, R.S., Physic Letters Vol 48 A, 3, 1974.

6 - MEDEIROS e SILVA, J., MOKROSS,B.J., Solid St. Comm. Vol. 33 493, 1980

7 - VERNEY,E.J.W. and OVERBEEK, G.; Theory of Lyophobic Colloids Elsevier Publishing Company, Inc. Amsterdan - 1948

8 - BOCKRIS, J. O.M. and REDDY, A.K.N.; Modern Electrochemisty Plenum Press - New York - 1973

9 - SHAW, D.J.; Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth & Co. Ltda. - London - 1970

A P Ê N D I C E B

```
      COMMON R(1500),FI(1500),VR(37),RD(37),FIL(1500),CR(37)
      COMMON CN,Z,HLN,ELN,QPE,FIM(2),EK,CLN,AII
      PI = 3.141592
      R1 = 4.550E-06
      RH = 1.00E-08
      EO = 4.80E-10
      AKT= 4.14E-14
      UT = 1./3.
      ELN= LOG(73.0)
      QPE= 4.00*PI*EO
      EK =-EO/AKT
      QP = 4.0*PI
      QUT= 4.0*PI*UT
      TYPE 1005
1005  FORMAT('$ MAX = ? ...[1-99]')
      ACCEPT 1004,MAX
1004  FORMAT(I2)
      TYPE 1000
1000  FORMAT('$ JX = ? ...[1-MAX]')
      ACCEPT 1001,JX
1001  FORMAT(I2)
      TYPE 1002
1002  FORMAT('$ LI = ? ...[1-10]')
      ACCEPT 1003,LI
1003  FORMAT(I2)
      JXX = 1
C
C
      DO 69 L = LI,10,2
C
      IX = 1
      IF(JXX.EQ.0) IX = JX
      JXX = 0
      YL = FLOAT(L)
      Z  = -(7.625*YL)*1.0E+2
      FI1=-2.50E-03
      VM = 1.99*FI1
C
      DO 7 JJ = IX,MAX,3
C
C
```

```
      AJJ = FLOAT(JJ)
      RS  = 4.5*R1*EXP(AJJ/25.)
      CONC= 3./(QF*RS**3)
      ANO = 90.0*CONC
      AII = 1.005*(RS-R1)
      H   = AII/1500.
      DO 1 I=1,1500
      R(I) = R1+FLOAT(I-1)*H
1     CONTINUE
      HLN = LOG(H)
      AH = 2.0*H
      CN  = (1.0/CONC-QUT*R1**3)/(QUT*RH**3)
      CLN = LOG(CN)
C
C
      AJM = ANO
      TESTEA = 0.0
      TESTEB = 0.0

31    CONTINUE
      FI(1) = FI1
      FIL(1) = FIL1
      ZE = 0.0
C
C
      FII = FI(1)
20    CONTINUE
C     WRITE(5,409)N
C409  FORMAT(6X,'N=',I4)
      DO 2 N = 1,1500
C
```

```
      AK1 = H * FIL(N)
C
C
      RP = R(N)
      FIP = FI(N)
      FILP=FIL(N)
      CALL FUNCAO(N,H,RP,FIP,FILP,ANO,G)
      AL1 = G
C
C
      AK2 = H*(FIL(N)+AL1/2.0)
C
C
      RP = R(N)+H/2.0
      FIP = FI(N)+AK1/2.0
      FILP=FIL(N)+AL1/2.0
      CALL FUNCAO(N,H,RP,FIP,FILP,ANO,G)
      AL2 = G
C
C
      AK3 = H*(FIL(N)+AL2/2.0)
C
C
      RP = R(N)+H/2.0
      FIP = FI(N)+AK2/2.0
      FILP = FIL(N)+AL2/2.0
      CALL FUNCAO(N,H,RP,FIP,FILP,ANO,G)
      AL3 = G
C
C
      AK4 = H*(FIL(N)+AL3)
C
C
      RP = R(N)+H
      FIP = FI(N)+AK3
      FILP = FIL(N)+AL3
      CALL FUNCAO(N,H,RP,FIP,FILP,ANO,G)
      AL4 = G
C
C
      M = N +1
      FI(M) = FI(N)+(AK1+2.*AK2+2.*AK3+AK4)/6.0
      FIL(M) = FIL(N)+(AL1+2.*AL2+2.*AL3+AL4)/6.0
C
C
      IF(FI(M).LT.0.0) GO TO 11
```

```
21      CONTINUE
        IF(FI(1).GE.VM) GO TO 12
C
C
        TYPE 18,VM,M
18      FORMAT(24X,'***** POTENCIAL <'E12.6' ******',//,39X,
        1'M=',I4)
        TYPE 22, RS,R(N),FI1,FI(1),FIL1,FIL(1),FI(M),FIL(M)
22      FORMAT(//,4X,'RS',7X,'R(M)',6X,'FI1',7X,'FI(1)'5X,'FIL1',
        16X,'FIL(1)',4X,'FI(M)',5X,'FIL(M)',//,1X,8(E9.3,1X),//)
        GO TO 19
11      CONTINUE
        IF(FI(M).LT.FI(1)) GO TO 13
C
C
        IF(FIL(M).LE.0.0) GO TO 14
C
C
        IF(RS.GE.R(M)) GO TO 15
        GO TO 21
C
C
12      CONTINUE
        FII = FII / 2.0
        FI(1) = FI(1) + FII
        GO TO 20
14      CONTINUE
        DIF = ABS(RS-R(M))
        TYPE 16,M,DIF,FI(1)
16      FORMAT(4X,'* DIF('I4')=',E12.6,'    FI(1)=',E12.6)
C
C
        IF(DIF.LE.AH) GO TO 17
C
C
13      CONTINUE
        FII = FII / 2.0
        FI(1) = FI(1) - FII
        GO TO 20
```

```
15      CONTINUE
2       CONTINUE
17      CONTINUE
45      CONTINUE
        IF(MOD(M,2).EQ.0) M = N
        AKC  = 0.0
        XC  = 4.0
        DO 9 KB = 2,3
        MJ = M+1-KB
        DO 8 KA = KB,MJ,2
        FIP = FI(KA)-FI(M)
10      CONTINUE
        AO = EK*FIP
        P1 = ANO*EXP(AO)
        P2 = P1/(1.0+Z/CN-Z*EXP(AO-CLN))
        P3 = P2*QUT*(R(KA)**2)*H
        ZE = ZE + XC * P3
        IF(AKC) 111,8,112
8       CONTINUE
        XC = 2.0
9       CONTINUE
        XC = 1.0
        AKC = -1.0
        FIP = FI(1) - FI(M)
        GO TO 10
111     CONTINUE
        FIP = FI(M) - FI(M)
        AKC = 1.0
        GO TO 10
112     CONTINUE
C
        C = RS/R1
C
C
        DN = -ZE-Z
        ADN = ABS(DN)
        X = 10.0
C
        WRITE(5,309) FI(M),DN,ZE,ANO,CONC
309     FORMAT(/,1X,'FI(M)',E12.6,1X,'DN',E12.6,1X,'ZE',E12.6,1X,
        1'ANO',E12.6,1X,'CONC',E12.6)
        IF(ADN.LE.X) GO TO 300
        IF(DN.LT.0.0)GO TO 301
        IF(TESTEA.EQ.1.0) GO TO 302
```

```
      AJM = ANO
      TESTEB = 1.0
      GO TO 303
C
302   CONTINUE
C
      AJM = AJM / 2.0
      TESTEB = 0.0
C
303   CONTINUE
C
      ANO = ANO + AJM
      GO TO 31
C
301   CONTINUE
C
      IF(TESTEB.EQ.1.0) GO TO 304
C
      AJM = AJM / 2.0
      GO TO 305
C
304   CONTINUE
C
      AJM = ANO / 4.0
      TESTEB = 0.0
C
305   CONTINUE
C
      ANO = ANO - AJM
      TESTEA = 1.0
      GO TO 31
C
300   CONTINUE
      VR(JJ) = FI(1)*EO*Z
      RD(JJ) = RS
      CR(JJ) = C
      WRITE(6,259) M
259   FORMAT(/,4X,'CONC',6X,'ANO',8X,'RS',11X,'C',9X,'FI('I4')',
      16X,'FI(1)',7X,'ZE')
      WRITE(6,260) CONC,ANO,RS,C,FI(M),FI(1),ZE
260   FORMAT(/,2(1X,E9.3),5(1X,E11.5),/)
19    CONTINUE
7     CONTINUE
```

```
      WRITE(6,263)Z
263   FORMAT(//,35X,'Z=',E12.6,/,20X,'RD',27X,'VR',27X,'CR')
C
      DO 262 IM = 1,37
      WRITE(6,261) IM,RD(IM),VR(IM),CR(IM)
261   FORMAT(14X,I2,1X,E12.6,2(17X,E12.6))
262   CONTINUE
      ZT = 0
      DO 333 KI = 1,M
      FIP = FI(KI) - FI(M)
      A0  = EK*FIP
      P1  = AN0*EXP(A0)
      P2  = P1/(1.+Z/N-Z*EXP(A0-CLN))
      P3  = P2*QUT*(R(KI)**2)*H
      ZT  = ZT+P3
      DY  = MOD(KI,50)
      IF(DY.NE.0) GOTO 333
      WRITE(6,335) M,ZT,P2
335   FORMAT(/,1X,I5,1X,'Q=',E12.6,1X,'N=',E12.6)
333   CONTINUE
C
69    CONTINUE
      STOP
      END
      SUBROUTINE FUNCAO (N,H,RP,FIP,FILP,AN0,G)
      COMMON R(1500),FI(1500),VR(37),RD(37),FIL(1500),CR(37)
      COMMON CN,Z,HLN,ELN,QPE,FIM(2),EK,CLN,AH
C
C
      G1 = -AH*FILP/RP
C
      A0 = EK*FIP
C
C
      G2 =-QPE*AN0*EXP(A0-ELN+HLN)
      G3 = G2/(1.0+Z/CN-Z*EXP(A0-CLN))
      G  = G1 + G3
      RETURN
      END
```