

Estudio de la Interacción
entre
Esferas Coloidales
en un Electrolito

Tesis que presenta el M. en C.
Jorge Enrique Sánchez Sánchez
para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Asesor: Dr. Marcelo Lozada-Cassou

Abril 1994.

Departamento de Física
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Apdo. Postal 55-534
09340 D.F., México

Índice:

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN GENERAL.....	2
CAPÍTULO 2 TEORÍA.....	12
Sección 2.1 Introducción.....	12
Sección 2.2 Solución de Verwey y Overbeek.....	13
Sub-Sección 2.2.1 Energía Potencial para Partículas Grandes.....	13
Sub-Sección 2.2.2 La Ecuación de Poisson-Boltzmann.....	17
Sub-Sección 2.2.3 Energía Potencial para Partículas Pequeñas.....	18
Sección 2.3 La Ecuación TPE HNC/MSA	25
Sección 2.4 Fuerza entre Dos Esferas a Carga Constante.....	36
Sección 2.5 Fuerza entre Dos Esferas a Potencial Constante.....	41
CAPÍTULO 3 MÉTODOS NUMÉRICOS.....	45
Sección 3.1 Introducción.....	45
Sección 3.2 Elemento Finito para Densidad de Carga Constante.....	48
Sub-Sección 3.2.1 Discretización de Elementos Finitos Isoparamétricos.....	55
Sub-Sección 3.2.2 Discretización de Elementos Finitos Triangulares.....	58
Sección 3.3 Diferencias Finitas para Potencial Superficial Constante.....	68
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	76
Sección 4.1 Introducción.....	76
Sección 4.2 Esferas Coloidales a Carga Constante.....	77
Sección 4.3 Esferas Coloidales a Potencial Constante.....	105
Sección 4.4 Conclusiones.....	125
APÉNDICE A.....	128
APÉNDICE B.....	132
BIBLIOGRAFÍA.....	136

Capítulo 1

Introducción General

En este capítulo hacemos una introducción al problema que nos ocupa, describimos brevemente los pasos realizados durante la solución del mismo y presentamos un resumen de las conclusiones obtenidas.

En 1861 Thomas Graham descubrió que existen algunas sustancias que difieren marcadamente, en sus propiedades difusivas, de otros materiales comunes como las sales inorgánicas y azúcares. Estas sustancias se difunden mucho más lentamente en una columna de agua que los materiales comunes y no se difunden a través del papel pergamino y otras membranas, a través de las cuales pasan esos materiales en el proceso conocido como diálisis. Dedujo correctamente que estas propiedades insólitas eran resultado de un peso molecular alto. Como la gelatina, la albúmina y las gomas eran ejemplo típico de estas sustancias, Graham las designó con la palabra griega *coloides* que significa pegajosas. Los coloides pueden clasificarse de muchas maneras en función de su naturaleza química y otras propiedades. A manera de ejemplo permítasenos hacer una posible clasificación no exhaustiva.

Los *coloides accidentales* o agregados moleculares se forman a partir de sustancias tales como hidróxidos de fierro, aluminio u oro coloidal, los cuales son moléculas de tamaño pequeño. Sin embargo, debido a agregación por enlaces secundarios o estabilización de microcristales con una capa superficial de iones, etc, a veces se encuentran como partículas coloidales. Actualmente se conoce por *coloides moleculares* o *macromoléculas* a aquellas moléculas que contienen un gran número de átomos, ligados por enlaces químicos primarios, que no pueden reducirse a "moléculas pequeñas" sin la destrucción irreversible de su identidad química. Entre estas macromoléculas se encuentran: los polímeros orgánicos lineales (hule, polimetileno, poliestireno, poliésteres, poliamidas, polipéptidos), los polímeros con ramificaciones (glicerol + ácido dicarboxílico, glicerol + glicol + ácido dicarboxílico), los polielectrolitos (polímeros lineales con monómeros iónicos como el poliacrilato), las proteínas (insulina, ribonucleasa, hemoglobina), los ácidos nucleicos (RNA,

DNA), los polisacáridos (almidón y celulosa), los polímeros inorgánicos (polifosfatos y polisilicatos) y finalmente los *coloides miscelares* (jabones y otros detergentes).

Entre los términos empleados por Graham para describir los coloides se encuentran los de sol (partículas sólidas independientes dispersas en un fluido, en aire como en los aerosoles o en agua, hidrosoles) y el de gel (partículas dispersas unidas para formar una estructura con alguna resistencia mecánica). En 1857 Michael Faraday observó que al agregar ciertas sales a hidrosoles de oro de color rojo rubí los volvían azules y se coagulaban. También notó que estos efectos podían evitarse agregando gelatina y otros coloides hidrofílicos (que se disuelven fácilmente en agua, en contraposición con los hidrofóbicos¹).

La estabilidad de los soles hidrofóbicos ante ciertas concentraciones de sales que se añadían al sistema fue examinada cuantitativamente hasta después que experimentos de electroforesis (el movimiento de las partículas coloidales hacia los electrodos al aplicar un campo eléctrico) demostraron que todos los coloides portan carga eléctrica. Esta carga eléctrica sobre las partículas del sistema, a la cual deben su estabilidad los coloides hidrofóbicos, por ser del mismo signo evita que las partículas se acerquen lo suficiente para que actúen fuerzas atractivas de corto alcance y por tanto no pueden coagular y agruparse en algo más grande que el tamaño coloidal original. La coagulación se debe a que los iones tienen carga opuesta a la de la partícula coloidal (de ahí que se les denomine contraiones) y neutralizan la repulsión eléctrica entre las partículas coloidales, la potencia coaguladora de un ión aumenta rápidamente con su carga (valencia). Por ejemplo para coagular soles cargados negativamente tales como el oro o el sulfuro de arsénico, las concentraciones requeridas de iones de sodio, calcio y aluminio, con una dos y tres cargas positivas respectivamente, están aproximadamente en la razón 1:1/70:1/900. En general una dispersión liofóbica está formada por las partículas coloidales, un solvente polar y una sal añadida. Las partículas coloidales se cargan debido a que parte de los iones que las forman en estado seco, se separan por efecto del solvente. Aparte de estos iones, se encuentran aquellos provenientes de la sal añadida. Sin embargo, en general la concentración de estos iones es mucho mayor que la que corresponde a las partículas coloidales.

¹ Para medios dispersores diferentes al agua se emplean los términos liofílico y liofóbico, del griego *lyo*- "disolver".

Se introdujeron arriba los términos hidrofílico e hidrofóbico para diferenciar suspensiones acuosas con propiedades muy diferentes caracterizadas por la gelatina y la dispersión coloidal de metales, respectivamente. Los coloides hidrofílicos e hidrofóbicos aparte de diferir en su afinidad con el agua, difieren en su estabilidad al agregar sal y en algunas en su reversibilidad después de la precipitación. Una solución de gelatina, por ejemplo de coloide hidrofílico y reversible, sólo se precipita con altas concentraciones de sal y después del secado le "gusta" el agua. Un sol metálico o una sal insoluble, como ejemplo de coloide hidrofóbico e irreversible, se precipita rápidamente con trazas de sales agregadas y no regresa al estado coloidal, aún si las sales son eliminadas lavando el precipitado, "odia" el agua.

Una dispersión coloidal es reversible si se vuelve a dispersar al simplemente regresar los parámetros fisico-químicos (concentración iónica, presión, temperatura, etc.) a los valores que tenían antes de la coagulación. Una dispersión coloidal es irreversible si esto no es posible.

Desde un punto de vista teórico formal el estudio de los coloides se ha dividido en dos tipos de enfoque, que corresponden a dos situaciones experimentales diferentes. El primero trata con la interacción de una sola partícula coloidal con el medio dispersor que la rodea. Esto incluye la pregunta básica sobre la relación entre la concentración de electrolito presente y la cantidad de iones adsorbidos sobre la superficie de las partículas coloidales hidrofóbicas. Un conocimiento de esta relación determina la carga sobre la partícula, primordialmente en función de dos cantidades físicas, las cuales pueden variarse experimentalmente. Estas son el radio de la partícula (que supondremos esférica) y la concentración del electrolito. Este modelo es útil para dispersiones coloidales muy diluidas.

El segundo enfoque trata con dispersiones coloidales concentradas. En este se consideran las fuerzas efectivas de naturaleza repulsiva y atractiva que actúan entre las partículas coloidales, entre las que se encuentran las eléctricas, producidas por las dobles capas eléctricas alrededor de las esferas, las atractivas de London-Van der Waals, las de hidratación producidas por la polarización del agua del electrolito en la vecindad de las esferas cargadas y los efectos electrorestrictivos producidos por la temperatura y presión ambientes. Se denomina doble capa eléctrica asociada a una partícula coloidal, a aquella "nube" de iones que está asociada a ésta y cuya concentración es diferente de la del bulto.

Entre los fenómenos que se pueden explicar cuando dichas fuerzas son conocidas están: la estabilidad de las dispersiones, los fenómenos de coagulación rápida y lenta, la floculación reversible e irreversible, otras transiciones de fase y la desviación de la presión osmótica de la ley ideal.

Nuestro tratamiento se centrará en las fuerzas eléctricas entre las esferas coloidales.

Como la mayoría de las soluciones hidrofóbicas tienen una baja concentración de partículas, un primer intento para explicar estas propiedades podría hacerse en términos de la interacción electrostática de largo alcance originada por las dobles capas de dos partículas solamente. Uno de los primeros intentos para determinar dicha fuerza fue el de Verwey y Overbeek (Ref.: [1]), en el que determinan el potencial electrostático promedio en el electrolito que rodea a las dos partículas coloidales. Ellos resolvieron la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann *Lineal* para dos esferas inmersas en un electrolito de iones puntuales y constante dieléctrica uniforme. En su solución emplearon coordenadas polares de dos centros, proponiendo una serie en multipolos, la cual truncaron quedándose sólo con el término octopolar. Luego sustituyeron este potencial promedio en una expresión para la fuerza entre las esferas, obtenida a partir de la energía libre del sistema y que a su vez obtuvieron semi-fenomenológicamente.

Este estudio no obstante ser muy simple estableció un enfoque sólido por medio del cual podía estudiarse el problema de la interacción entre las partículas coloidales en una dispersión. Es necesario tener en cuenta que en esa época, los recursos de cómputo prácticamente no existían y la necesidad de estudiar analíticamente el problema restringía en gran manera las posibilidades de estudio de un sistema tan complejo.

Posteriormente, en 1955, Hoskin (Ref.: [4]) obtiene por una técnica de diferencias finitas, iterando localmente nodo por nodo con una técnica de relajación de valores, una solución numérica de lo que pensó era

la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann *No Lineal*, para esferas coloidales a potencial constante. Sin embargo, simplificaciones hechas en el método numérico originaron que en la práctica su cálculo fuera para una aproximación cuasi lineal del problema.

En realidad, para estudiar un problema tan complejo, era necesario que las teorías de líquidos homogéneos fueran objeto de un mayor desarrollo tal que permitiese su aplicación al caso de líquidos cargados y que existieran métodos numéricos y computadoras mas sofisticadas que las de aquel entonces.

La idea desarrollada en los 80's por Lozada-Cassou para extender dichas teorías (Ref.: [11], [14, 15]) consiste en aprovechar la flexibilidad de las distintas teorías de líquidos homogéneos, en cuanto al tipo de potencial de interacción entre partículas, el número de especies y su concentración. El campo externo en un fluido inhomogéneo puede considerarse como si lo produjera otra partícula de una especie diferente a dilución infinita, así un fluido inhomogéneo de n -especies puede considerarse como un líquido homogéneo de $(n+1)$ -especies. Entonces, para estudiar líquidos inhomogéneos se puede emplear una teoría de líquidos homogéneos, en la que la inhomogeneidad es tomada en cuenta a través de los factores geométricos introducidos por el nuevo potencial "entre partículas". A este procedimiento para obtener teorías de líquidos inhomogéneos, se le ha llamado el Método Directo y ha sido aplicado con éxito para describir un fluido en un campo externo de geometría plana (Ref: [6], [7], [8], [9]), cilíndrica ([10], [17] y [18]) y esférica (Ref.: [19]).

Otra forma de aprovechar la libertad que se tiene para definir el potencial de interacción entre partículas, es definir artificialmente una especie formada por cúmulos de dos o más partículas tomadas del fluido. Este procedimiento proporciona una manera sencilla de calcular la función de distribución asimétrica de $(n+1)$ partículas para un fluido homogéneo, cuando se considera un cúmulo de n partículas. Por esta razón cuando se considera un cúmulo de sólo dos partículas, a la teoría así construida se le conoce como Extensión a Tres Puntos (**TPE** de sus siglas en inglés) (Ref.: [14]). Estas ideas han permitido obtener teorías de ecuaciones integrales para un fluido dentro de una rendija cargada, definiendo en el fluido una "partícula mancuerna"

formada por un par de planos cargados, y un fluido alrededor de dos partículas coloidales (el tema de esta tesis), definiendo en el fluido una "mancuerna" formada por dos grandes esferas (Ref: [11]-[14], [33]).

En este trabajo, como una aplicación de este tratamiento general, estudiamos la estructura de un electrolito alrededor de dos partículas esféricas inmersas en éste. La solución electrolítica es modelada considerando iones puntuales disueltos en un solvente de constante dieléctrica uniforme. Supondremos además que los iones del electrolito interactúan con las esferas coloidales como esferas duras cargadas y entre ellos mismos como iones puntuales. Este modelo, conocido como el modelo de Stern, impone una distancia de máximo acercamiento, entre el ión y la partícula coloidal, dada por el radio iónico, asociado al tamaño de los iones y el radio de las partículas coloidales. Además de los perfiles de densidad iónicos, determinaremos la fuerza entre dichas partículas en función de la distancia entre sus centros. En cuanto a las partículas coloidales consideramos dos casos:

- 1) Ambas partículas con la misma densidad superficial de carga constante sobre su superficie.
- 2) Ambas partículas con el mismo potencial eléctrico superficial constante sobre su superficie.

La constante dieléctrica del material del que están constituidas las esferas coloidales es igual a la de la solución electrolítica.

Una explicación muy detallada de como construir teorías de líquidos inhomogéneos se encuentra en la Ref.: [5], de la cual, resumimos la obtención de la teoría de extensión a tres puntos, que emplearemos para determinar las ecuaciones integrales necesarias para estudiar el problema de la mancuerna de esferas coloidales inmersas en un electrolito.

El enfoque de la teoría de líquidos homogéneos del que vamos a partir, es el de la Ecuación de Ornstein-Zernike (**OZ**). Para un líquido homogéneo de tres especies las ecuaciones de **OZ** son:

$$h_{ij} = c_{ij}(r_{21}) + \sum_{m=1}^3 \rho_m \int c_{jm}(r_{13}) h_{im}(r_{23}) dv_3 \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (1.1)$$

Estas ecuaciones relacionan a la función de correlación total $h_{ij}(r)$ ² entre las partículas de las especies i y j , con la llamada función de correlación directa $c_{ij}(r)$. La integral es una manera de considerar a la "correlación indirecta" que existe entre ambas, a través de su relación con las demás partículas del fluido. ρ_m es la concentración en bulto de la especie m y dv_3 es el elemento de volumen en torno a la partícula 3, de modo que $\rho_m g_{im}(r)$ da la concentración local de las partículas de la especie m a una distancia r de una partícula de la especie i .

Para poder resolver o cerrar este sistema de ecuaciones integrales se debe proponer una expresión para la función de correlación directa. Entre las "cerraduras" que se han propuesto están:

la aproximación esférica media (**MS**): $c(r) = -\beta U(r)$,

y la aproximación de cadena hipertejida (**HNC**): $c(r) = h(r) - \ln g(r) - \beta U(r)$,

en las que $\beta = 1/KT$, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, y $U(r)$ es el potencial de interacción entre las partículas.

Cuando en la Ec.(1.1) $c_{ij}(r_{21})$ se aproxima con la cerradura de **HNC** y $c_{jm}(r_{13})$ ya sea con la cerradura **MS** o con la de **HNC**, se obtienen las ecuaciones integrales de **HNC/MS** o la de **HNC/HNC**, respectivamente, las cuales han resultado ser de las mejores aproximaciones para estudiar electrolitos.

Si en esa misma ecuación consideramos a la especie 3 como una mancuerna formada por dos esferas cuya distancia entre centros es τ , a dilución infinita ($\rho_3 \cong 0$), y denotamos a esta especie por el subíndice α y tomando la aproximación **HNC/MS**, obtenemos:

$$g_{\alpha j}(\mathbf{r}_{21}; \tau) = \exp \left[-\beta U_{\alpha j}(\mathbf{r}_{21}; \tau) + \sum_{m=1}^2 \rho_m \int c_{jm}(\mathbf{r}_{13}) h_{\alpha m}(\mathbf{r}_{23}; \tau) dv_3 \right] \quad j = 1, 2 \quad (1.2)$$

La notación vectorial en \mathbf{r}_{21} y \mathbf{r}_{23} es para enfatizar que la distribución de partículas de la especie j alrededor de las partículas de la especie α en general no será esféricamente simétrica.

Esta ecuación, que llamaremos de extensión a tres puntos de cadena hipertejida en la aproximación esférica

² $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$, con $g_{ij}(r)$ la función de distribución radial.

media (**TPE HNC/MS**), aunque tiene la apariencia de la usual ecuación homogénea multicomponente de **HNC**, no lo es, ya que en este caso la función de distribución $g_{\alpha j}$ no es la función de distribución regular de dos partículas.

Como la mancuerna está constituida en si misma por dos partículas del fluido, se trata entonces de la función de distribución asimétrica de tres partículas, la cuál es proporcional a la probabilidad de encontrar una tercera partícula a una cierta distancia de las otras dos partículas, que se encuentran a una distancia fija (τ) entre ellas.

Una vez conocida la $g_{\alpha j}$, la fuerza que existe entre las dos esferas coloidales se puede determinar usando el teorema exacto dado por la ecuación de **BGY**, que relaciona la función de distribución de dos partículas con la función de distribución asimétrica de tres partículas de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\tau} \ln[g_{33}(\tau)] = -\frac{d}{d\tau} U_{33}(\tau) - \sum_{m=1}^2 \rho_m \int \frac{dU_{3m}(r_{13})}{dr_{13}} \cos \theta g_{\alpha m}(r_{23}; \tau) dv_3 \quad (1.3)$$

Así, para el sistema formado por la especie α con dos grandes esferas cargadas, sumergida en un electrolito de iones puntuales, la Ec. 1.2 se reduce a la versión integral de la Ecuación de Poisson-Boltzmann *No Lineal*. Para resolver esta ecuación integral *no lineal* en tres dimensiones, se eligió el Método de Elemento Finito Isoparamétrico, el cual permite optimizar recursos de memoria y tiempo de convergencia de una manera eficaz, resolviendo el problema de una manera global en forma autoconsistente, sobre los nodos de una malla graduada no uniforme que aprovecha la simetría del problema.

En general dada la complejidad de la geometría de este sistema conviene resolver las ecuaciones en un sistema coordinado adecuadamente escogido, dependiendo de las condiciones a la frontera sobre las esferas. En este trabajo utilizamos el método numérico arriba descrito, sólo para el caso de densidad de carga constante sobre las esferas.

Sin embargo **para el caso de esferas a potencial constante**, retomamos las ecuaciones completas de diferencias finitas del método de Hoskin^[4] (sin hacer las aproximaciones empleadas por él) y en lugar del método de relajación nodo por nodo que él empleó, aplicamos el método de Newton-Raphson para resolver los sistemas de ecuaciones algebraicas que resultan. Encontramos que para éste caso éste método proporcionaba soluciones de manera eficiente. Por otro lado, como este método de **diferencias finitas** proporciona soluciones muy locales aproximadas sólo sobre los nodos de una malla uniforme, las propiedades globales resultado de integraciones sobre todo el dominio (no sólo sobre los nodos de la malla) no eran dignas de confianza. Aún con la interpolación bivariada de seis puntos, empleada para interpolar los valores de la solución fuera de los nodos de la malla donde eran requeridos, la precisión en la integración no era suficiente. No obstante esto, notamos que para determinar propiedades locales, obtenidas estas también con técnicas locales, como es el caso de la densidad de carga sobre las esferas, obtenida derivando numéricamente (con la regla de tres puntos) el potencial con respecto a la normal a la superficie de las esferas, se dan resultados confiables. Así, aunque este método de solución de diferencias finitas es muy veloz **no tiene la precisión del autoconsistente, para algunas de las propiedades de interés proporcionado por la técnica de elemento finito**. Sin embargo para los propósitos de ésta tesis encontramos que era adecuado.

De los cálculos realizados se desprenden las siguientes conclusiones generales: la **TPE HNC/MSA** permite calcular apropiadamente la estructura iónica alrededor de las esferas coloidales, a partir de la cual se establece una *fuerza repulsiva*³ entre las macropartículas, la cual puede asociarse con la repulsión entre las capas de contraiones entre las esferas. Dicha fuerza de repulsión aumenta al aumentar cualquiera de los siguientes parámetros: densidad superficial de carga, potencial superficial, radio de las macropartículas, radio iónico, acercamiento entre las esferas y concentración del electrolito. A mayor concentración de electrolito aumenta el apantallamiento de la interacción y el alcance de la fuerza se acorta. En condiciones similares, la fuerza de interacción es mayor cuando la densidad superficial de carga se mantiene constante, a medida que se acercan las esferas, que cuando es el potencial superficial el que se mantiene constante. Finalmente, dependiendo de la

³ Discusiones bastante completas sobre el signo de la fuerza entre las partículas coloidales, pueden encontrarse en Ref:[33] y [34].

concentración iónica, para distancias suficientemente grandes el caso de densidad superficial constante se vuelve equivalente al de potencial constante, como podría esperarse.

Las contribuciones originales de éste trabajo son las siguientes:

- 1. Obtención de las Ecuaciones Exactas de TPE HNC/MS para los casos de dos esferas coloidales a densidad de carga superficial constante y potencial constante.**
- 2. Desarrollo de una técnica numérica muy eficiente y general, para la solución de las mismas.**
- 3. Comprobación de que los resultados lineales de VO referidos frecuentemente en la literatura poseen una validez muy restringida. Demostración de que los resultados de Hoskin y colaboradores para PB, contrario a lo que se creía, son aproximaciones lineales de ésta ecuación.**
- 4. Obtención de expresiones para la fuerza entre las esferas coloidales para los casos de densidad de carga superficial constante y potencial constante.**
- 5. Cálculo y análisis de diversas características microscópicas de este sistema**

Capítulo 2

Teoría

En este capítulo revisamos los trabajos pioneros y desarrollamos la teoría de extensión a tres puntos, Ec. 1.2, para los casos particulares de nuestro estudio.

En la Sección 2.2 se detalla la teoría de Verwey y Overbeek para obtener de la ecuación de Poisson-Boltzmann *linealizada* el potencial de interacción entre esferas coloidales a potencial superficial constante. Esta versión linealizada es válida para los casos de esferas grandes muy próximas entre si y esferas pequeñas, suficientemente alejadas una de la otra.

Como se dijo antes, Hoskin y Levine (Ref:[4]) pretendieron resolver la ecuación diferencial de Poisson Boltzmann *no lineal*, aplicando el método numérico de diferencias finitas. Sin embargo, como se demuestra en la Ref.:[22], debido a las aproximaciones realizadas por ellos, terminaron resolviendo una forma cuasilineal de la misma. Nosotros hemos repetido su cálculo de diferencias finitas, pero sin realizar las aproximaciones introducidas por ellos, por tal razón, para no ser reiterativos, no incluimos aquí su cálculo y si en cambio en el Capítulo 3 describimos extensamente nuestra versión para resolver la ecuación de Poisson Boltzmann *No Lineal*, para el caso de potencial constante sobre las esferas.

En la Sección 2.3, desarrollamos la teoría de extensión a tres puntos de cadena hipertejida con aproximación esférica media (**TPE HNC/MS**) para obtener en el límite de iones puntuales, la versión integral de la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann *No Lineal*, para dos esferas coloidales con densidad de carga eléctrica superficial uniforme inmersas en un electrolito. En esta sección determinamos también las ecuaciones electrostáticas para el potencial electrostático promedio y la densidad superficial de carga. Aunque para el caso de esferas a potencial constante hemos partido de la ecuación diferencial de **PB**, por completez incluimos los resultados de la **TPE HNC/MS** para este sistema, el algebra detallada de este cálculo aparece en el apéndice 2.

Finalmente en las Secciones 2.4 y 2.5 determinamos la expresión para la fuerza de interacción entre las esferas coloidales, cuando estas se encuentran a densidad superficial de carga eléctrica constante y potencial superficial electrostático constante, respectivamente, a partir de la ecuación de Born-Green-Yvon.

2.2 Solución de Verwey y Overbeek a la Ecuación de Poisson Boltzmann lineal, para dos esferas coloidales a potencial superficial constante.

2.2.1 La Energía Potencial de Interacción para Partículas Grandes

con una Doble Capa relativamente delgada (κR grande).

En general se entiende por doble capa eléctrica al acomodamiento de cargas que se forma entre dos medios cargados, por ejemplo en la interfase esfera coloidal-electrolito. El origen del término se remonta hasta el año 1879 en que Helmholtz lo acuñó, refiriéndose al hecho de que alrededor de una placa metálica cargada sumergida en una solución de un electrolito existirían predominantemente iones con carga opuesta. Constituyendo la doble capa eléctrica la carga sobre el electrodo y la capa de contraiones acumulada a su alrededor.

En nuestro caso, la doble capa eléctrica es la carga que se esparce alrededor de las esferas coloidales en el seno de la fase líquida, no sólo la capa más próxima a las esferas, esto es, toda la estructura del electrolito en torno a las esferas coloidales. Esta capa es difusa debido a los efectos opuestos de la fuerza eléctrica de la partícula coloidal, tendiendo a hacer la capa delgada y la combinación de fuerzas repulsivas entre los iones y su propio movimiento difusivo tendiendo a engrosar la capa.

Al calcular la interacción de partículas esféricas consideramos dos esferas de radio R , con una distancia entre centros (O_1 y O_2) igual a τ . Llamemos $H_0 \equiv \tau - 2R$ a la distancia mas pequeña entre las superficies. En esta subsección consideraremos sólo partículas grandes con una doble capa delgada, i.e. el caso para el que $\kappa R \gg 1$, en donde κ está definida por

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{m=1}^n e^2 z_m^2 \rho_m \quad \text{y la extensión de la doble capa}$$

es del orden del radio de Debye $1/\kappa$. Es conveniente introducir las abreviaciones: $\kappa R = T$ y $\tau/R = S$.

Derjaguin introdujo un método por el cuál es posible calcular la interacción de dos esferas cuando se conoce la interacción de dos planos paralelos infinitos del mismo material. Este método sólo puede aplicarse cuando el alcance de la interacción es mucho mas pequeño que el radio de la partícula, lo cual se satisface cuando κR es grande.

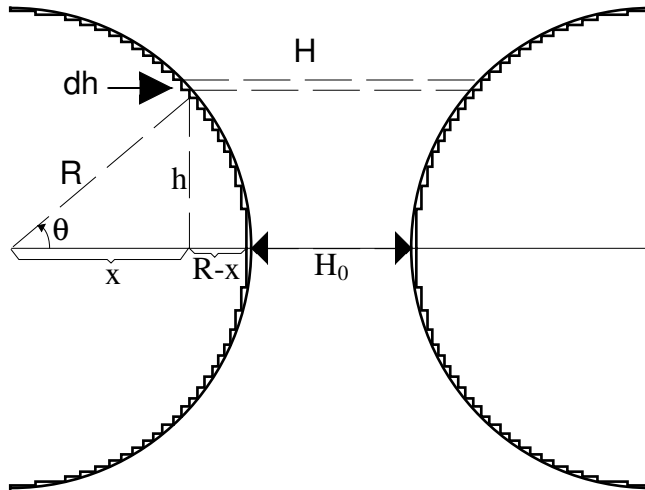


Figura 2.0: Geometría para determinar la repulsión entre dos esferas, empleando la repulsión entre capas cuasiparalelas.

La energía potencial repulsiva entre dos esferas, se considera formada por las contribuciones de anillos paralelos infinitesimales (Fig. 2.0), contribuyendo cada par de anillos a la energía una cantidad igual a:

$2\pi h \cdot 2(f_H - f_\infty)dh$, siendo $2f_H$ la energía libre por cm^2 de dos placas paralelas a una distancia H y h es la

distancia desde el anillo hasta el eje de simetría. Esto implica la suposición de que la interacción no se ve afectada por los elementos adyacentes, es decir que las líneas de fuerza permanecen paralelas al eje de simetría aunque en realidad éstas se curvarán hacia afuera cada vez mas, conforme se alejan de éste eje. Como las líneas de fuerza entran perpendicularmente a la superficie de las esferas, su desviación será despreciable en tanto que el ángulo θ de la Figura 2.0 sea pequeño (esto no se aprecia muy bien en la figura, ya que para poder esquematizar la geometría se ha considerado $h \approx R$ en lugar de $R \gg h$). Como hemos partido de la suposición de que el alcance de la repulsión es mucho mas pequeño que las dimensiones de las esferas, las contribuciones de las capas alejadas del eje de simetría son despreciables y resulta sin importancia, qué límite superior de integración escojamos. Se ha escogido el valor ∞ porque da la expresión mas sencilla. Esta

misma suposición garantiza que las capas que dan contribuciones importantes deberán ser prácticamente paralelas, empezando a sentirse la curvatura de la superficie cuando la contribución a la energía repulsiva es despreciable.

Entonces, integrando la contribución de cada par de anillos a la energía potencial repulsiva $V(\tau)$, en términos de la diferencia de energías libres por cm^2 , cuando los anillos están separados, respectivamente una distancia H y muy alejados ∞ , obtenemos

$$V(\tau) = \int_0^{\infty} 2\pi h \bullet 2(f_H - f_{\infty}) dh.$$

Como $\frac{H-H_0}{2} = R-x = R-\sqrt{R^2-h^2}$, diferenciando a ambos lados tenemos que

$$\frac{dH}{2} = -\frac{1}{2}(R^2-h^2)^{-1/2}(-2hdh) \cdot 2hdh = RdH\sqrt{1-(h/R)^2} \approx RdH \text{ para } h \ll R.$$

De modo que la energía repulsiva obtenida es

$$V(\tau) = 2\pi R \int_{H_0}^{\infty} (f_H - f_{\infty}) dH \quad (2.1)$$

Para potenciales pequeños la diferencia de energías libres $f_H - f_{\infty}$ puede aproximarse con la aproximación de Debye Hückel, que es una simplificación de la solución exacta a la Ecuación de Poisson-Boltzmann para dos planos inmersos en una solución de iones puntuales. A ésta teoría exacta se le conoce con el nombre de

Gouy-Chapman, de tal forma que $2(f_H - f_{\infty}) \approx \frac{\epsilon \kappa \psi_0^2}{4\pi} \left(1 - \tanh \frac{\kappa H}{2}\right)$.

Con esta aproximación la integral 2.1 puede escribirse como

$$V(\tau) = \frac{\epsilon R \psi_0^2}{2} \int_{H_0}^{\infty} \left(1 - \tanh \frac{\kappa H}{2}\right) d\left(\frac{\kappa H}{2}\right).$$

Usando:
$$\int_{x_0}^{\infty} \frac{\cosh x - \sinh x}{\cosh x} dx = \int_{x_0}^{\infty} \frac{2e^{-x}}{e^x + e^{-x}} dx = \ln(1 + e^{-2x_0}), \quad \text{se}$$

obtiene

$$V(\tau) = \frac{\epsilon R \psi_0^2}{2} \ln(1 + e^{-\kappa H_0}) \quad (2.2)$$

Como $H_0 = \tau - 2R$, κH_0 puede reemplazarse por $\kappa\tau - 2\kappa R = T(S - 2)$, de modo que:

$$\frac{V(\tau)}{\epsilon R \psi_0^2} = \frac{1}{2} \ln(1 + e^{-T(S-2)}) \quad (2.3)$$

En el límite en que además de bajos potenciales las interacciones son débiles (grandes distancias), el potencial eléctrico debido a una doble capa será despreciable en la superficie de la doble capa de la otra placa e inversamente. Podemos aproximar este potencial repulsivo con la superposición de dos dobles capas independientes para grandes distancias, de donde (definiendo: $\gamma = \frac{e^{\zeta/2} - 1}{e^{\zeta/2} + 1}$ con $\zeta = \frac{ze\psi_0}{kT}$ y ψ_0 el potencial eléctrico en las placas) $V(\tau) = \frac{64\pi kTR}{\kappa^2} \gamma^2 e^{(-\kappa H_0)}$.

La diferencia de energías libres $f_H - f_\infty$ para potenciales mayores, en principio debe escribirse en términos de la ecuación de Gouy-Chapman, Verwey y Overbeek (**VO**) emplean los valores numéricos tabulados para esta diferencia y realizan el cálculo de la integral 2.1 gráficamente (Figura 2.1). La diferencia entre los resultados aproximado y el de **VO** es pequeña para $\zeta=2$ y crece a medida que ζ aumenta haciéndose cada vez más importante, aunque para grandes distancias las curvas de **VO** tienden a las aproximadas. Sin embargo, todas las curvas de **VO** quedan por abajo de la aproximada para grandes distancias y $\zeta=4$.

Es conveniente hacer notar que la comparación mostrada en la Fig.2.1 casi no tiene sentido pues se trata de la comparación de un resultado aproximado con una aproximación del resultado aproximado. Aún los resultados de **VO** para potenciales altos, usando los valores numéricos tabulados de la ecuación de Gouy-Chapman, tienen una aplicación mucho más restringida de lo que la gráfica muestra. Esto es así, ya que las

esferas deben ser muy grandes y sus dobles capas deben ser muy delgadas, para que la aproximación de considerarlas como una superposición de anillos planos pueda tener algún sentido. Además, no nos podemos alejar mucho de las esferas coloidales, sin notar que la geometría se hace curva.

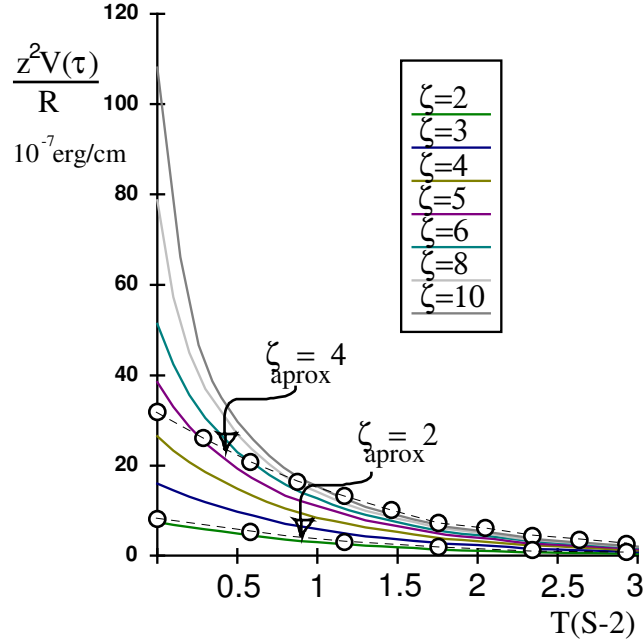


Fig. 2.1: El Potencial Repulsivo $V(\tau)$ entre dos esferas grandes, cuando se aplica la expresión exacta de Gouy-Chapman para potenciales altos.

2.2.2 La Ecuación de Poisson-Boltzmann.

La Ecuación de Poisson-Boltzmann fue desarrollada independientemente por Gouy en Lyon en 1910 y por Chapman en Oxford en 1913, su método para atacar el problema consistió en suponer que el perfil de concentración de iones satisface dos ecuaciones, la ecuación electrostática de Poisson $\nabla^2\psi(r)=\rho(r)/\epsilon$ y la

distribución de Boltzmann para iones en un potencial externo $\psi(r)$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho_i z_i e \exp\left[\frac{-z_i e \psi(\mathbf{r})}{kT}\right]$$

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i \rho_i z_i e \exp\left[\frac{-z_i e \psi(\mathbf{r})}{kT}\right],$$

en la que se ha supuesto además que el potencial de la fuerza promedio se puede identificar con el potencial electrostático promedio sobre cada partícula. No es exacta porque el uso del potencial electrostático promedio en la distribución de Boltzmann sólo es correcta para iones puntuales, i.e., sin otras fuerzas entre ellos, mas que las Coulombianas. Además, el solvente es tratado como un medio dieléctrico continuo, no como una colección de moléculas discretas que ejercen fuerzas sobre los iones y entre sí. Sin embargo, la Ecuación de Poisson-Boltzmann es una de las ecuaciones más usadas en la teoría de soluciones electrolíticas porque contiene buena parte de la física esencial del problema al menos para soluciones diluidas.

2.2.3 La Energía Potencial de Interacción para Partículas Pequeñas

con una Doble Capa relativamente grande (κR pequeña).

Considerando dos partículas esféricas que se aproximan entre sí desde una distancia infinita hasta una distancia l , la energía potencial de interacción $V(\tau)$, que es igual al cambio en la energía libre, está dada por

$$V(\tau) = \Delta F = (Q_\infty - Q_l) \psi_0,$$

en la que Q_∞ y Q_l son las cargas de una partícula cuando las partículas están a una distancia infinitamente grande y a una distancia l , respectivamente. En este caso Verwey y Overbeek suponen tácitamente que durante el proceso completo el potencial ψ_0 de la superficie permanece constante. Si se desea asumir que lo que se mantiene constante es la carga superficial se tiene que usar otra ecuación en lugar de la anterior, que dé el cambio en energía libre del campo eléctrico. En este caso la energía potencial de interacción es igual a:

$$V(\tau) = \Delta F = (\psi_0 - \psi_\infty) Q,$$

siendo Q la carga de una partícula, supuesta ahora constante, mientras que el potencial cambia desde ψ_∞ hasta ψ_1 . En la teoría de **VO** estas últimas dos expresiones forman las ecuaciones fundamentales del problema, y todo lo que hay que hacer es encontrar la relación entre la carga Q y el potencial ψ_0 , en función de la distancia de separación entre las esferas.

Consideremos dos partículas esféricas de radio R a una distancia τ entre sus centros O_1 y O_2 , inmersas en una solución de un electrolito simple. La ecuación de Poisson-Boltzmann para el potencial electrostático promedio $\psi(r)$, para la doble capa eléctrica que rodea a las dos partículas esféricas en el caso de un electrolito binario simétrico, es:

$$\nabla^2 \psi = \frac{8\pi\rho ez}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right). \quad (2.4)$$

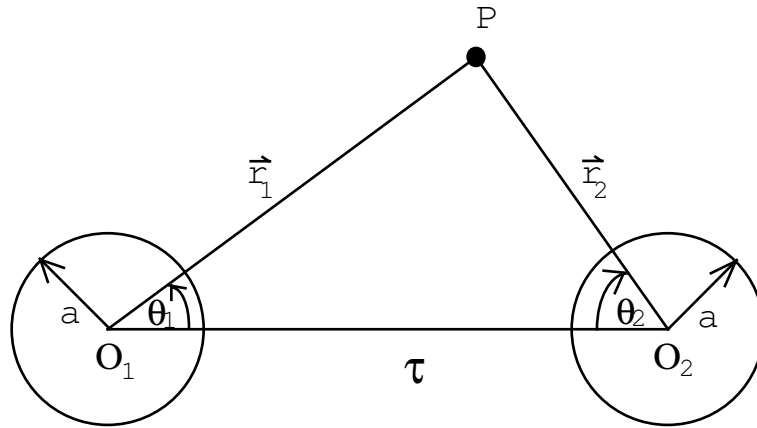


Figura 2.2: Coordenadas empleadas en el cálculo del campo alrededor de dos partículas esféricas.

En la aproximación de esferas pequeñas empleada aquí, la influencia de la concentración y la valencia del electrolito esta expresada completamente por el espesor de la atmósfera iónica correspondiente, i.e. por el valor de κ^{-1} . Donde el potencial en la superficie de las partículas es ψ_0 , y vale cero en el líquido que se encuentra muy alejado de las partículas.

Si empleamos la aproximación para potenciales pequeños, el potencial ψ en todo punto P en el líquido satisface la ecuación diferencial *lineal* de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi. \quad (2.5)$$

Para resolver esta ecuación se deben tomar en cuenta las condiciones a la frontera de que el potencial ψ tiene el valor ψ_0 sobre la superficie de las partículas y el valor cero al infinito.

Se puede encontrar la solución a la Ec.2.5 a través de un desarrollo en términos de armónicos esféricos multiplicados por funciones adecuadas de r_1 (la distancia del punto P al centro O_1 , véase la Fig. 2.2) $\psi = \sum P_n(\cos \theta_1) \cdot f_n(r_1)$. Como consecuencia de la ortogonalidad de los polinomios de Legendre, cada miembro de esta serie tiene que satisfacer por separado la Ec.2.5.

Con esta condición quedan definidas las funciones $f_n(r_1)$ y pueden determinarse fácilmente. Además, de la simetría alrededor del eje O_1O_2 , la solución tiene que ser simétrica para las dos partículas, esto se logra simplemente sumando a la solución con origen en la primera partícula, una serie similar tomando el centro de la segunda partícula como origen, considerando solo los primeros tres miembros de ambas series tenemos:

$$\psi = A \left[\begin{aligned} & \frac{\exp(-\kappa r_1)}{r_1} + \frac{\exp(-\kappa r_2)}{r_2} + \\ & + \lambda_1 \left\{ \cos \theta_1 \left(1 + \frac{1}{\kappa r_1} \right) \frac{\exp(-\kappa r_1)}{r_1} + \cos \theta_2 \left(1 + \frac{1}{\kappa r_2} \right) \frac{\exp(-\kappa r_2)}{r_2} \right\} + \dots \\ & + \frac{\lambda_2}{2} \left\{ \begin{aligned} & (3 \cos^2 \theta_1 - 1) \left(1 + \frac{3}{\kappa r_1} + \frac{3}{(\kappa r_1)^2} \right) \frac{\exp(-\kappa r_1)}{r_1} + \\ & + (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \left(1 + \frac{3}{\kappa r_2} + \frac{3}{(\kappa r_2)^2} \right) \frac{\exp(-\kappa r_2)}{r_2} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right] + \dots \quad (2.6)$$

El significado de $r_1, r_2, \theta_1, \theta_2$ puede verse de la Fig.2.2. Cuando las partículas están alejadas entre sí, el campo alrededor de cada esfera está dado por el término $A \exp\left(\frac{-\kappa r}{r}\right)$, y los siguientes términos son cero.

Si se juntan las partículas, λ_1 y λ_2 son constantes que expresan la pérdida de la simetría esférica del campo, cuando una de las partículas se acerca al campo de la otra partícula. Estas deben escogerse de tal manera que ψ_0 sea igual sobre la superficie de ambas esferas. Ahora bien, esto no puede hacerse exactamente, cuando la serie de la Ec.2.6 se corta después del tercer término. Verwey y Overbeek proponen el "Método del

Momento", exigiendo que el potencial no tenga momento dipolar ni cuadrupolar, siendo el momento mas bajo el octopolar y de estas condiciones determinan λ_1, λ_2 .

La carga de las partículas puede determinarse aplicando la ley de Gauss:

$$Q = -\int \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{\theta_1=cte, r_1=R} d\omega_1, \text{ integrando sobre la superficie completa } \omega_1 \text{ de la primera partícula.}$$

De esta manera se puede encontrar la relación que une a la carga Q y el potencial superficial ψ_0 de las partículas:

$$\psi_0 = \frac{Q \left[1 + \frac{e^{-T(S-2)}}{2ST} (1 - e^{-2T}) \left\{ 1 + \lambda_1 \left(1 + \frac{1}{ST} \right) + \lambda_2 \left(1 + \frac{3}{ST} + \frac{3}{(ST)^2} \right) \right\} \right]}{\epsilon R(1+T)\{1-\delta(1+\alpha)\}} \quad (2.7)$$

donde: α y δ son funciones que dependen de los parámetros λ_1 y λ_2 y las variables S y T definidas arriba (véanse las fórmulas 71, 72 y 78 del capítulo X parte III en la Ref.: [1]).

Habiendo obtenido entonces la relación necesaria entre la carga y el potencial, podemos proceder a calcular la energía de interacción. Suponiendo que el potencial superficial permanece constante, la energía de interacción al aproximarse las partículas está dada por la ecuación $V_{\psi_0=cte}(\tau) = (Q_\infty - Q_l) \psi_0$, usando la Ec.2.7 para eliminar Q , encontramos que la energía potencial de interacción está dada por:

$$V_{\psi_0=cte}(\tau) = \psi_0^2 \epsilon R \frac{e^{-T(S-2)}}{S} B, \quad (2.8)$$

en la que:

$$B = \frac{1 + \alpha}{1 + \frac{e^{-T(S-2)}}{2ST} (1 - e^{-2T}) (1 + \alpha)}.$$

Esta energía potencial aparece graficada en la Figura 2.3.

Si por otra parte, se supone que la carga permanece constante durante el acercamiento de las partículas, la energía potencial de interacción resulta:

$$V_{Q=\text{cte}}(\tau) = Q(\psi_r - \psi_\infty) = \psi_0^2 \in R \frac{e^{-T(S-2)}}{S} \gamma, \quad (2.9)$$

en la que:

$$\gamma = \frac{(1 + \alpha)}{1 - \frac{e^{-T(S-2)}}{2ST} \left(\frac{T-1}{T+1} + e^{-2T} \right) (1 + \alpha)}.$$

Derivando las expresiones 2.8 y 2.9 se determina la fuerza de interacción entre las esferas coloidales para el caso lineal. Para comparar con nuestros cálculos, estas derivadas se realizaron empleando el paquete MATHEMATICA de aplicaciones para álgebra simbólica de la Titán, los resultados obtenidos corresponden a las curvas punteadas de la Figura 4.1. En ésta podemos apreciar que para una densidad de carga superficial de 0.018C/m^2 , para esferas desde 5\AA hasta 20\AA para un electrolito 1:1, 0.01M, **VO** se aproxima a la **TPE HNC/MS** para distancias mayores que cinco diámetros iónicos entre las superficies de las esferas.

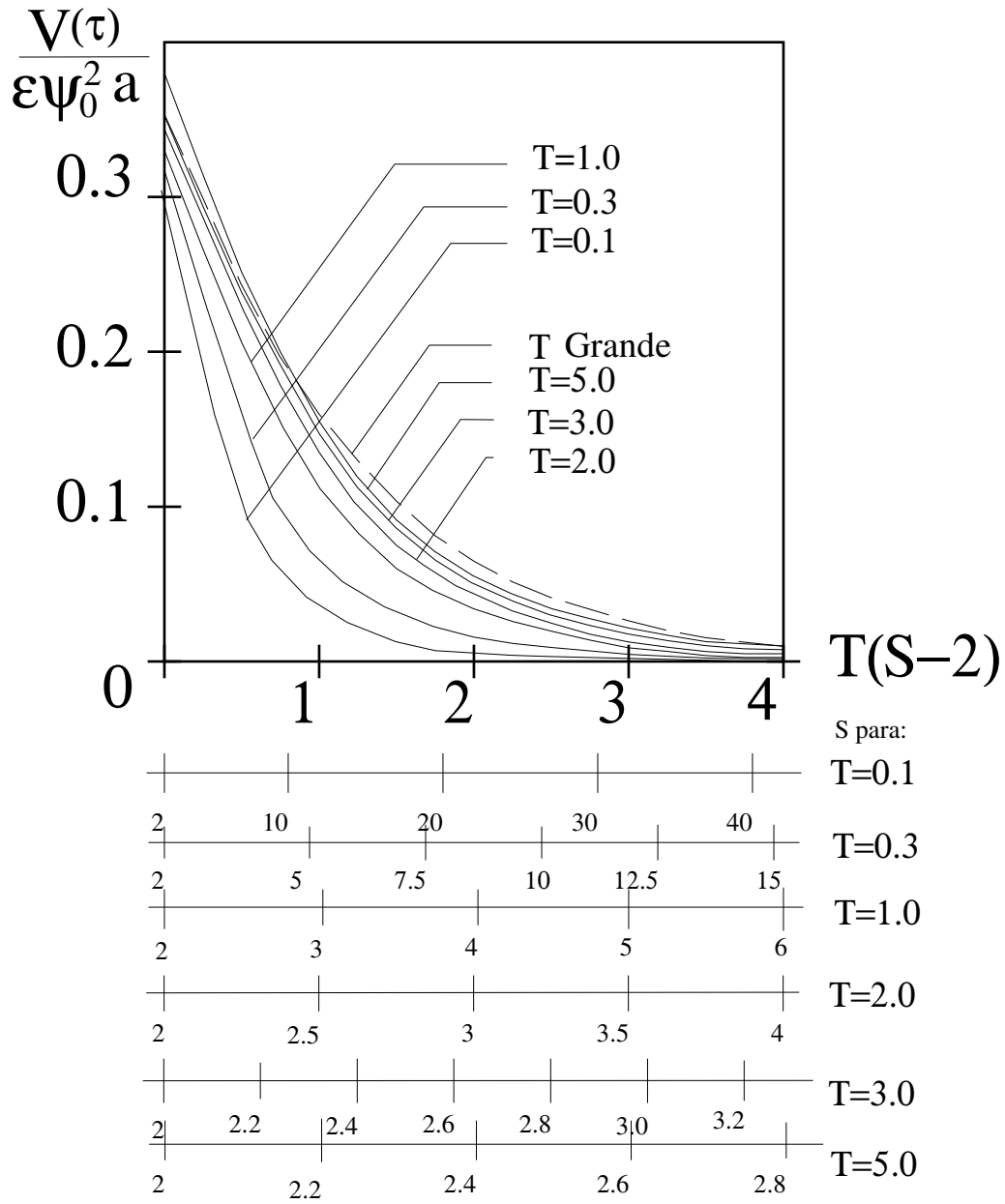


Figura 2.3: El potencial repulsivo $V(\tau)$ entre dos partículas esféricas.

2.3 La Ecuación TPE HNC/MSA para dos esferas coloidales

a densidad de carga eléctrica superficial constante.

En una serie de artículos (Ref.: [11]-[15]), se ha propuesto una extensión a tres puntos de cadena hipertejida en la aproximación esférica media **TPE HNC/MS**. Esta teoría ha sido aplicada a la interacción de placas rígidas cargadas, inmersas en un electrolito de modelo primitivo. La teoría, sin embargo, es general y puede aplicarse a cualquier geometría de las partículas coloidales. En el límite de iones puntuales, la **TPE HNC/MS** se reduce a la versión integral de la ecuación diferencial de Poisson Boltzmann.

Retomando la Ecuación (1.2) de **TPE HNC/MS** obtenida en la Introducción para un electrolito de dos especies iónicas, alrededor de una "mancuerna" formada por dos esferas cargadas de radio R y una distancia entre centros de τ :

$$g_{\alpha i}(\xi_1, \eta_1; \tau) = \exp \left\{ -\beta u_{\alpha i}(\xi_1, \eta_1) - \frac{\beta e^2 z_i}{\epsilon} \int s^{-1} \rho_{\alpha i}(\xi_3, \eta_3; \tau) dv_3 \right\} \quad (2.10)$$

donde $i=1,2$. Aquí ξ_1, η_1 son las coordenadas esferoidales del ion 1 de la especie i , $u_{\alpha i}(\xi_1, \eta_1)$ es el potencial de interacción directo entre el ion 1 y la mancuerna (de especie α), s es la distancia entre el ion 1 y el ion 3, $g_{\alpha i}(\xi, \eta; \tau) (\equiv h_{\alpha i}(\xi, \eta; \tau) + 1)$ es la función de distribución de una partícula de los iones de la especie i alrededor de la mancuerna y

$$\rho_{\alpha i}(\xi_3, \eta_3; \tau) = \sum_{m=1}^2 z_m \rho_m h_{\alpha m}(\xi_3, \eta_3; \tau) \quad (2.11)$$

Las esferas tienen sus centros localizados sobre el eje z en $-\tau/2$ y $\tau/2$. La geometría se muestra en la Fig.

2.4, en la que $\alpha \equiv 2(R+a/2)/\tau$.

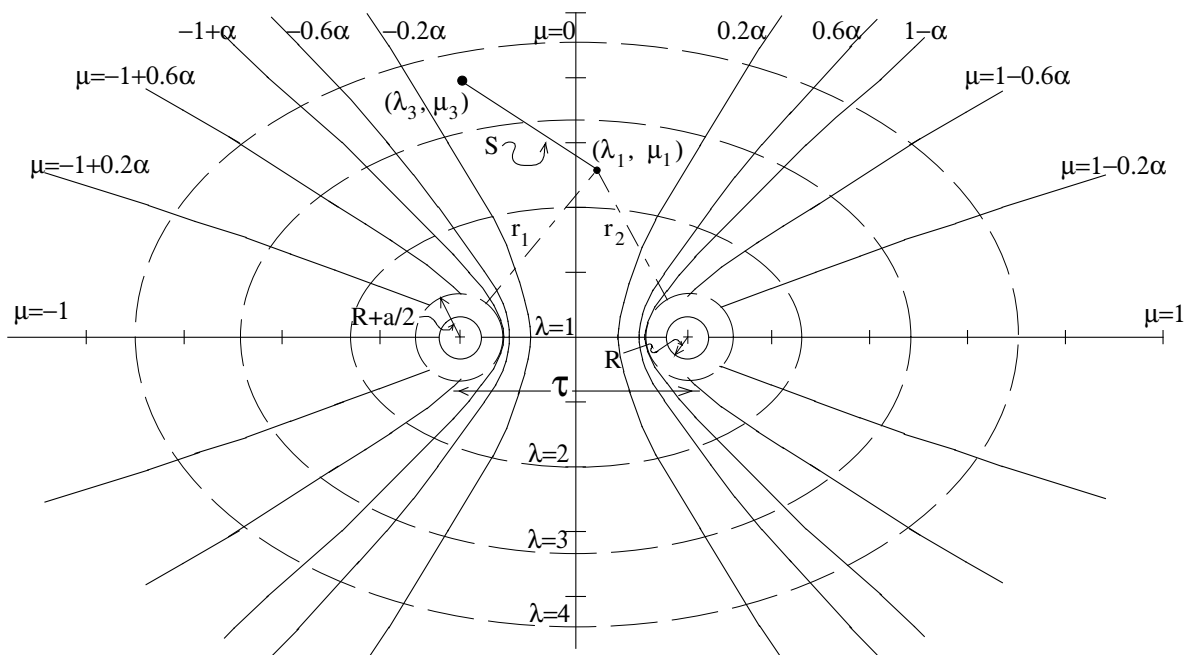


Figura 2.4: Geometría de las dos esferas a densidad de carga superficial constante interactuando.

En coordenadas esféricas la diferencial de volumen es

$$dv_3 = \frac{\tau^3}{8} (\sinh^3 \xi_3 \sin \eta_3 + \sinh \xi_3 \sin^3 \eta_3) d\xi_3 d\eta_3 d\varphi_3 \quad (2.12)$$

El cuadrado de la distancia s entre los iones 1 y 3, (tomando en cuenta la simetría axial del problema) es

$$s^2 = (x_3 - x_1)^2 + (z_3 - z_1)^2$$

En coordenadas esféricas esta cantidad está dada por

$$s^2 = \frac{\tau^2}{4} \{ (\sinh^2 \xi_3 \sin^2 \eta_3) - (2 \sinh \xi_3 \sin \eta_3 \sinh \xi_1 \sin \eta_1) \cos \varphi_3 + \\ + (\cosh \xi_3 \cos \eta_3 - \cosh \xi_1 \cos \eta_1)^2 + (\sinh^2 \xi_1 \sin^2 \eta_1) \} \quad (2.13)$$

Identificando las funciones A , B , C , D , respetando el orden en el que aparecen en esta última ecuación s^2 se expresa como

$$s^2 = \tau^2/4 \{ A - D \cos \varphi_3 + C + B \}$$

Diferenciando a ambos lados de esta expresión, cambiando solo $d\varphi_3$,

$$s ds = \frac{\tau^2}{4} \{ \sinh \xi_3 \sin \eta_3 \sinh \xi_1 \sin \eta_1 \} \sin \varphi_3 d\varphi_3.$$

Por lo tanto, podemos escribir la diferencial sobre $d\varphi_3$ en función de la distancia entre los iones 1 y 3, como

$$d\varphi_3 = \frac{8s ds}{D \tau^2 \sin \varphi_3}.$$

Definiendo $F = \frac{A + B + C}{D}$ y de la Ec.2.13

$$d\varphi_3 = \frac{8s ds}{D \tau^2 \sqrt{1 - \left[F - \frac{4s^2}{D \tau^2} \right]^2}}$$

(2.14)

De manera que sustituyendo la Ec.2.14 en la Ec.2.10:

$$g_{ad}(\xi_1, \eta_1; \tau) = \exp \left\{ -\beta u_{ad}(\xi_1, \eta_1) - \frac{\tau \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_0^\infty d\xi_3 \int_0^\pi d\eta_3 \rho_{ad}(\xi_3, \eta_3; \tau) \times \right. \\ \left. \times (\sinh^3 \xi_3 \sin \eta_3 + \sinh \xi_3 \sin^3 \eta_3) \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{2ds}{D \sqrt{1 - \left[F - \frac{4s^2}{D\tau^2} \right]^2}} \right\}, \quad (2.15)$$

$$\text{tal que } s_{\min}^2 = \frac{\tau^2}{4} [A - D + C + B] \text{ y } s_{\max}^2 = \frac{\tau^2}{4} [A + D + C + B].$$

La integral,
$$I \equiv \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{2ds}{D\tau^2 \sqrt{1 - \left[F - \frac{4s^2}{D\tau^2} \right]^2}}$$

realizando el cambio de variable $x^2 = \frac{4s^2}{D\tau^2}$ y dado que entonces $ds = \frac{\sqrt{D}\tau}{2} dx$, resulta

$$I = \frac{1}{\sqrt{D}\tau} \int_{\frac{2s_{\min}}{\sqrt{D}\tau}}^{\frac{2s_{\max}}{\sqrt{D}\tau}} \frac{dx}{\sqrt{(x^2 - x_1^2)(x_4^2 - x^2)}},$$

con: $x_1^2 = F + 1$ y $x_4^2 = F - 1$. Que se puede escribir como

$$I = \frac{1}{\sqrt{D}\tau x_1} \int_{\frac{2s_{\min}}{\sqrt{D}\tau x_4}}^{\frac{2s_{\max}}{\sqrt{D}\tau x_4}} \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)(k^2 u^2 - 1)}}, \text{ donde: } u = \frac{x}{x_4}, \quad k = \frac{x_4}{x_1}.$$

Esta es una integral elíptica

$$I = \frac{1}{\tau \sqrt{D(F+1)}} \int_1^{1/k} \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)(k^2 u^2 - 1)}} = \frac{1}{\tau \sqrt{D(F+1)}} \mathbf{K}'(k), \quad (2.16)$$

$$\mathbf{K}'(k) = \int_1^{1/k} \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)(k^2u^2-1)}}$$

donde: $k = \sqrt{\frac{F-1}{F+1}}$.

Pero $\mathbf{K}'(k) = \mathbf{F}\left(\frac{\pi}{2}, k'\right)$, con $k' = \sqrt{1-k^2}$, $k^2 < 1$ y $\mathbf{F}\left(\frac{\pi}{2}, k'\right)$, la integral elíptica

completa del primer tipo (Ref.: [16])⁴.

Sustituyendo la Ec.2.16 en la Ecuación 2.15, tenemos

$$g_{ai}(\xi_1, \eta_1; \tau) = \exp\left\{-\beta u_{ai}(\xi_1, \eta_1) - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_0^\pi d\xi_3 \int_0^\pi d\eta_3 \rho_{ai} \mathbf{A}(\xi_3, \eta_3; \tau)\right\}, \quad (2.17)$$

en la que

$$\mathbf{A}(\xi_3, \eta_3; \tau) = \frac{(\sinh^3 \xi_3 \sin \eta_3 + \sinh \xi_3 \sin^3 \eta_3) \mathbf{F}\left(\frac{\pi}{2}, k'\right)}{\sqrt{[\sinh \xi_3 \sin \eta_3 + \sinh \xi_1 \sin \eta_1]^2 + [\cosh \xi_3 \cos \eta_3 - \cosh \xi_1 \cos \eta_1]^2}}. \quad (2.18)$$

Por otro lado el potencial electrostático directo, en coordenadas esferoidales está dado por

$$u_{ai}^{el} = \frac{ez_i Q}{\epsilon} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] = \frac{ez_i Q}{\epsilon \tau} \frac{\cosh \xi_1}{\cosh^2 \xi_1 - \cos^2 \eta_1}, \quad (2.19)$$

y en términos de la densidad de carga superficial

$$-\beta u_{ai}^{el} = -\frac{4\pi R^2 \beta e z_i \sigma}{\epsilon \tau} \frac{\cosh \xi_1}{\cosh^2 \xi_1 - \cos^2 \eta_1}. \quad (2.20)$$

⁴Para evaluar esta integral elíptica completa hemos empleado la aproximación polinomial de C. Hastings, Jr. "Approximations for Digital Computers" *Princeton Univ. Press*, véase también (Ref.: [24] página 591, fórmula 17.3.34).

Sustituyendo en la Ec.2.15 ésta expresión, la función de distribución de iones alrededor de la mancuerna de esferas coloidales queda como

$$g_{ai}(\xi_1, \eta_1; \tau) = \exp \left\{ \begin{aligned} & - \frac{4\pi R^2 \beta e z_i \sigma}{\epsilon \tau} \frac{\cosh \xi_1}{\cosh^2 \xi_1 - \cos^2 \eta_1} + \\ & - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_0^\infty d\xi_3 \int_0^\pi d\eta_3 \rho_{ai} A(\xi_3, \eta_3; \tau) \end{aligned} \right\}. \quad (2.21)$$

A continuación, de la condición de electroneutralidad, vamos a deducir las ecuaciones para la densidad de carga eléctrica superficial sobre las esferas σ y sustituyendo esta última en la Ec.2.21, encontraremos la expresión para la distribución del potencial electrostático promedio en la solución electrolítica $\psi(\xi_1, \eta_1)$.

Como la dispersión coloidal es eléctricamente neutra, la carga total depositada sobre las esferas coloidales, debe ser igual al negativo de la carga total que permanece distribuida en el volumen del electrolito

$$2Q = -e \int \rho_{ai}(\xi_3, \eta_3; \tau), \quad (2.22)$$

en la que sustituyendo dv_3 de la Ec.2.12 y considerando la distribución uniforme de carga eléctrica sobre cada esfera $Q=4 \pi R^2 \sigma$, tenemos

$$\sigma = - \frac{e \tau^3}{16R^2} \int_0^\infty d\xi_3 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\eta_3 \rho_{ai}(\xi_3, \eta_3; \tau) (\sinh^3 \xi_3 \sin \eta_3 + \sinh \xi_3 \sin^3 \eta_3), \quad (2.23)$$

donde se ha considerado la simetría respecto del plano intermedio entre las esferas coloidales para la integral sobre η_3 .

Recordando que $g_{ai}(\xi_1, \eta_1; \tau) = \exp[-e z_i \beta \psi(\xi_1, \eta_1; \tau)]$, sustituyendo la Ec.2.23 en la Ec.2.21 y despejando $\psi(\xi_1, \eta_1; \tau)$ obtenemos

$$\begin{aligned} \psi(\xi_1, \eta_1; \tau) = & - \frac{\pi \tau^2 e}{2\epsilon} \int_0^\infty d\xi_3 \int_0^\pi d\eta_3 \rho_{ai}(\xi_3, \eta_3; \tau) \times \\ & \times \left[\frac{2}{\pi} \mathbf{A}(\xi_3, \eta_3; \tau) - \frac{\cosh \xi_1}{\cosh^2 \xi_1 - \cos^2 \eta_1} (\sinh^3 \xi_3 \sin \eta_3 + \sinh \xi_3 \sin^3 \eta_3) \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Debido a que las coordenadas esféricas prolatas empleadas ξ , η , ϕ no resultan del todo adecuadas para generar la malla de discretización del problema, ya que aunque poseen la simetría adecuada al problema estas coordenadas no describen correctamente la frontera de las esferas coloidales, utilizaremos entonces un sistema coordenado que simplifique la definición de dichas fronteras. Imponer las condiciones de frontera en las coordenadas ξ , η , ϕ era un problema particularmente difícil, pues ocasionaba que para ajustar los puntos de las mallas próximos a dichas fronteras se invirtiese una buena cantidad de tiempo ajustándolos "manualmente" con ayuda de una microcomputadora. La lentitud de tal procedimiento originó la búsqueda de un mapeo que simplificara el proceso de generación de la malla. Este fue sugerido casi de manera natural por la frecuente aparición de los términos $\cosh\xi$ y $\cos\eta$ en las ecuaciones. De esta manera, el dominio elipsoidal en las coordenadas ξ y η , pasó a ser un trapecoide en las coordenadas λ y μ . Esta simplificación de la malla que se obtiene al hacer los cambios de variable $\lambda = \cosh\xi$ y $\mu = \cos\eta$ se aprecia con mayor claridad en la Figura 3.2.

La regla de transformación de coordenadas es entonces

$$x = \frac{\tau}{2}(\lambda^2 - 1)^{1/2}(1 - \mu^2)^{1/2} \cos \phi, y = \frac{\tau}{2}(\lambda^2 - 1)^{1/2}(1 - \mu^2)^{1/2} \sin \phi, z = \frac{\tau}{2} \lambda \mu$$

y los factores de escala correspondientes son

$$h_\lambda = \frac{\tau(\lambda^2 - \mu^2)^{1/2}}{2(\lambda^2 - 1)^{1/2}}, h_\mu = \frac{\tau(\lambda^2 - \mu^2)^{1/2}}{2(1 - \mu^2)^{1/2}}, h_\phi = \frac{\tau}{2}(\lambda^2 - 1)^{1/2}(1 - \mu^2)^{1/2}$$

De modo que reescribiendo los resultados anteriores en términos de las coordenadas λ y μ tenemos

$$g_{\alpha d}(\lambda_1, \mu_1; \tau) = \exp \left\{ \frac{-16\pi\beta\sigma e z_i R^2}{\epsilon \tau} \frac{\lambda_1}{\lambda_1^2 - \mu_1^2} - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 \frac{d\mu_3 \rho_{\alpha d}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau)}{\sqrt{(\lambda_3^2 - 1)(1 - \mu_3^2)}} \right\},$$

en la que $\rho_{\alpha d}(\lambda_3, \mu_3; \tau)$ y $\mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau)$ corresponden a las funciones definidas arriba pero realizando los cambios de variable correspondientes, y el denominador que aparece en la integral resulta de los factores de escala de la Jacobiana de la transformación, al realizar el cambio de variables en la integración.

$$\text{Redefiniendo } \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \quad \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) = \frac{\mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau)}{\sqrt{(\lambda_3^2 - 1)(1 - \mu_3^2)}}$$

tenemos entonces que⁵

$$\mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) = \frac{(\lambda_3^2 - 1)(1 - \mu_3^2) \mathbf{F}(\pi/2, k')}{\left\{ \left[\sqrt{(\lambda_3^2 - 1)(1 - \mu_3^2)} + \sqrt{(\lambda_1^2 - 1)(1 - \mu_1^2)} \right]^2 + [\lambda_3 \mu_3 - \lambda_1 \mu_1]^2 \right\}^{1/2}}, \quad (2.25)$$

la ecuación para $g_{oi}(\lambda_1, \mu_1; \tau)$ resulta ser

$$g_{oi}(\lambda_1, \mu_1; \tau) = \exp \left\{ - \frac{16\pi\beta\sigma e z_i R^2}{\epsilon \tau} \frac{\lambda_1}{(\lambda_1^2 - \mu_1^2)} - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \rho_{oi}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \right\}. \quad (2.26a)$$

De igual forma la densidad superficial de carga eléctrica y el potencial electrostático promedio alrededor de la mancuerna son

$$\sigma = \frac{-e\tau^3}{16R^2} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_0^1 d\mu_3 (\lambda_3^2 - \mu_3^2) \rho_{oi}(\lambda_3, \mu_3; \tau), \quad (2.27)$$

⁵ Nota: \mathbf{A} también es función de λ_1, μ_1 .

y:

$$\psi(\lambda_1, \mu_1; \tau) = \frac{\pi \tau^2 e}{2\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \rho_{\text{ad}}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \times \left[\frac{2}{\pi} \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) - \frac{\lambda_1(\lambda_3^2 - \mu_3^2)}{\lambda_1^2 - \mu_1^2} \right]. \quad (2.28)$$

La Ec.2.26 es la versión integral de la ecuación diferencial *no lineal* de Poisson-Boltzmann para un electrolito de iones puntuales, alrededor de dos partículas rígidas esféricas cargadas para el caso de densidad de carga constante. La ecuación de **PB** usual Ec.2.4 puede obtenerse aplicando el laplaciano sobre la Ec.2.28.

De manera similar, se puede obtener la **TPE HNC/MSA** en coordenadas dipolares biesféricas (véase la Ec.3.21), para el caso de potencial superficial constante, el desarrollo correspondiente aparece en el Apéndice

1. Esta ecuación para este caso es

$$g_{\alpha}(t_1, u_1; \tau) = \exp \left\{ - \frac{\beta \psi_0 e z_i R}{\epsilon} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] + \right. \\ \left. - \frac{2 \left(\frac{\tau^2}{4} - R^2 \right) \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_{-t_0}^{t_0} dt \int_0^\pi du_3 \rho_{\text{ad}}(t_3, u_3; \tau) \mathbf{C}(t_3, u_3; \tau) \right\}. \quad (2.26b)$$

Donde

$$\frac{1}{r_1} = \sqrt{\frac{\cosh t_1 - \cos u_1}{\tau^2 / 4 (\cosh t_1 - \cos u_1) + (\tau^2 / 4 - R^2) (\cosh t_1 + \cos u_1) + \tau \sqrt{\tau^2 / 4 - R^2} \sinh t_1}},$$

$$y \quad \frac{1}{r_2} = \sqrt{\frac{\cosh t_1 - \cos u_1}{\tau^2 / 4 (\cosh t_1 - \cos u_1) + (\tau^2 / 4 - R^2) (\cosh t_1 + \cos u_1) - \tau \sqrt{\tau^2 / 4 - R^2} \sinh t_1}},$$

$$C(t_3, u_3; \tau) = \frac{\sin u_3 \mathbf{F}\left(\frac{\pi}{2}, k'\right)}{(\cosh t_3 - \cos u_3)^3 \sqrt{\left[\frac{\sin u_3}{\cosh t_3 - \cos u_3} + \frac{\sin u_1}{\cosh t_1 - \cos u_1}\right]^2 + \left[\frac{\sinh t_3}{\cosh t_3 - \cos u_3} - \frac{\sinh t_1}{\cosh t_1 - \cos u_1}\right]^2}}$$

$$y \quad k' = \sqrt{\frac{4 \sin u_3 \sin u_1 (\cosh t_3 - \cos u_3) (\cosh t_1 - \cos u_1)}{L + M}}.$$

Con

$$L = [\sin u_3 (\cosh t_1 - \cos u_1) + \sin u_1 (\cosh t_3 - \cos u_3)]^2 \quad y \quad M = [\sinh t_3 (\cosh t_1 - \cos u_1) + \sinh t_1 (\cosh t_3 - \cos u_3)]^2$$

Como ya hemos mencionado los resultados de **VO** tienen una validez muy limitada, tanto para el caso de esferas pequeñas como para el caso de esferas grandes. Además de que están pensados sólo para el caso de potencial constante sobre la superficie de las esferas, las aproximaciones empleadas sólo son adecuadas para **interacciones débiles entre las partículas coloidales**. Esto es, para partículas coloidales pequeñas con una doble capa extensa a grandes distancias entre las partículas y para partículas coloidales grandes con una doble capa corta a distancias pequeñas entre las partículas. No obstante esto, han sido los únicos cálculos referidos en la literatura hasta antes de nuestro trabajo. Este en cambio, no tiene aproximaciones empleadas aparte de las del modelo mismo. Su generalidad en ese sentido, abarca todas las posibilidades de concentración del electrolito, densidad de carga sobre las partículas coloidales, separación entre centros y tamaño de las mismas. Además, con los programas de cómputo desarrollados empleando métodos numéricos muy eficientes y los

recursos de cómputo disponibles en la actualidad, la obtención de resultados para un sistema específico es cuestión de unas horas o, incluso hasta de minutos, según la complejidad del sistema.

Nosotros empezamos resolviendo el problema de esferas a densidad de carga constante para algunas condiciones sencillas con el fin de familiarizarnos con la generación de mallas apropiadas y para comparar con los resultados de **VO**. Entonces, se nos mencionó que el problema ya estaba resuelto desde 1955 por Hoskin (Ref.: [4]), para el caso de potencial constante para toda la gama de sistemas posibles. Esto nos llevó a estudiar el caso de esferas a potencial constante y verificar la corrección de sus cálculos. Para ello empleamos una versión moderna del método de diferencias finitas, que no requiere una serie de aproximaciones implementadas por Hoskin. Es por ésta razón que no empleamos el método de elemento finito para obtener los resultados para esferas coloidales a potencial superficial constante reportados en éste trabajo. Al comparar los resultados numéricos encontramos que ambos resultados se parecen sólo cuando las condiciones del problema linealizan la ecuación diferencial. Es así como revisando cuidadosamente el algoritmo empleado por Hoskin pudimos determinar que las aproximaciones empleadas por él linealizan la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann, limitando así la validez general de sus resultados numéricos. Esto de alguna manera ya ha de haber sido detectado con anterioridad, pues como mencionamos arriba, los resultados de **VO** han sido los únicos cálculos referidos en la literatura hasta antes de nuestro trabajo.

2.4 Fuerza entre dos esferas a carga constante.

Una vez que el perfil de densidad es conocido, puede obtenerse la fuerza entre las dos esferas coloidales a través de la ecuación de Born-Green-Yvon (Ref.: [11],[14]):

$$\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\vec{r}_{12}} \ln[g_{\gamma\beta}(\vec{r}_{12})] = -\frac{du_{\gamma\beta}(\vec{r}_{12})}{d\vec{r}_{12}} - \sum_{m=1}^{n+1} \rho_m \int \frac{du_{m\gamma}(\vec{r}_{31})}{d\vec{r}_{31}} \cos\theta G_m dv_3 \quad (2.29)$$

en la que: $\cos\theta = \hat{r}_{12} \cdot \hat{r}_{31}$, $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ y $\vec{r}_{31} = \vec{r}_3 - \vec{r}_1$ y $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ son los vectores de posición de las partículas 1, 2 y 3 de las especies γ, β y m respectivamente (Fig.2.4) y $G_m \equiv \frac{g_{\gamma\beta m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{g_{\gamma\beta}(\vec{r}_{12})}$, donde

$g_{\gamma\beta}(\vec{r}_{12})$ y $g_{\gamma\beta m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ son las funciones de distribución de pares y ternas de partículas.

Entonces $\rho_m G_m$ es la densidad de probabilidad de encontrar una tercera partícula en la posición \vec{r}_3 , cuando las partículas 1 y 2 están fijas en las posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 respectivamente (Ref.: [11]). G_m corresponde por lo tanto a nuestra $g_{\alpha i}$ definida en la Ec.2.26, si identificamos en la Ec.2.29 a las partículas 1 y 2 de la especie $\gamma (= \beta)$ como las partículas que forman la mancuerna de especie α .

$$\text{De la Fig.2.5 es claro que } \vec{r}_{12} = (0, \tau) = \vec{\tau}, \vec{r}_{31} = \left(x_3, z_3 + \frac{\tau}{2}\right) = \vec{\nu} \text{ y } \cos\theta = \frac{z_3 + \frac{\tau}{2}}{\nu}.$$

Además considerando que en la Ec.2.29 la especie α consiste de mancuernas a dilución infinita, constituidas por esferas cargadas de radio R , entonces la Ec.2.29 se convierte en

$$\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\tau} \ln[g_{\gamma\gamma}(\tau)] = -\frac{du_{\gamma\gamma}(\tau)}{d\tau} - \sum_{m=1}^n \rho_m \int_{V_3} \frac{du_{m\gamma}(\vec{\nu})}{d\nu} \left(\frac{z_3 + \frac{\tau}{2}}{\nu} \right) G_m dv_3 \quad (2.30)$$

En donde ahora las partículas 1 y 2 son partículas coloidales, de especie γ , y la partícula 3, de especie m es un ión.

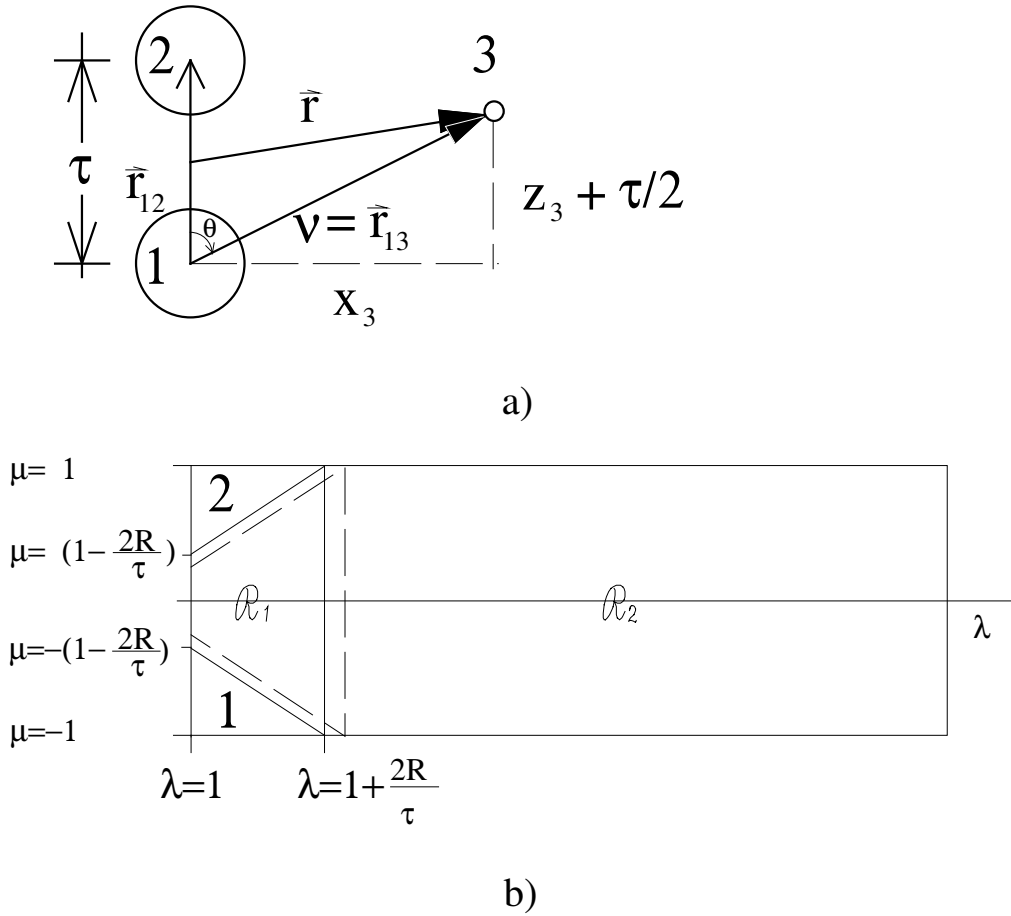


Figura 2.5: Geometría para la determinación de la fuerza entre las dos esferas coloidales con densidad superficial de carga eléctrica σ constante, interactuando. En a) se muestra una parametrización en coordenadas esféricas (ν, θ) mientras que en b) aparece un mapeo en coordenadas (λ, μ) en el que la geometría se simplifica a un trapecio, las esferas coloidales (1 y 2) están representadas en este mapeo por los triángulos 1 y 2, las líneas punteadas indican la zona de máximo acercamiento de los iones puntuales (3).

Pero el miembro izquierdo de esta última ecuación no es otra cosa que la derivada del potencial electrostático de la fuerza promedio entre las esferas coloidales. Esto es, la fuerza $F_{\gamma\gamma}(\tau)$ entre las dos esferas sumergidas en la solución iónica y separadas una distancia τ , en términos de su interacción electrostática directa y de su interacción a través de la distribución de iones alrededor de las mismas, está dado por

$$F_{\gamma\gamma}(\tau) = -\frac{du_{\gamma\gamma}(\tau)}{d\tau} - \sum_{m=1}^n \rho_m \int_{V_3} \frac{du_{m\gamma}(\nu)}{d\nu} \left(\frac{z_3 + \frac{\tau}{2}}{\nu} \right) G_m d\nu_3 \tag{2.31}$$

El potencial de interacción entre las dos esferas $u_{\gamma\gamma}(\tau)$ y el potencial de interacción entre una esfera y un ion $u_{m\gamma}(\nu)$ pueden separarse en una parte de corto alcance $u_{\gamma\gamma}^*(\tau)$ y $u_{m\gamma}^*(\nu)$, más una parte electrostática $u_{\gamma\gamma}^{el}(\tau)$ y $u_{m\gamma}^{el}(\nu)$:

$$u_{\gamma\gamma}^*(\tau) = \begin{cases} 0; \tau \geq 2R \\ \infty; \tau < 2R \end{cases}$$

$$u_{m\gamma}^*(\nu) = \begin{cases} 0; \nu \geq R + \frac{a}{2} \\ \infty; \nu < R + \frac{a}{2} \end{cases}$$

$$u_{\gamma\gamma}^{el}(\tau) = \frac{(4\pi\sigma R^2)^2}{\epsilon \tau} + C$$

$$u_{m\gamma}^{el}(\nu) = \frac{4\pi\sigma R^2 e z_m}{\epsilon \nu} + C$$

$u_{m\gamma}^*(\nu)$ pone de manifiesto la corrección de Stern a través de una distancia de máximo acercamiento de los iones a las esferas de $R+a/2$, siendo a el diámetro iónico, y ℓ es una constante arbitraria que fija el potencial de referencia.

De modo que las fuerzas de corto alcance y electrostáticas están dadas por

$$\begin{aligned}
 -\frac{du_{\gamma\gamma}^*(\tau)}{d\tau} &= \frac{1}{\beta} \delta(\tau - 2R) e^{(\beta u_{\gamma\gamma}^*(\tau))} \\
 -\frac{du_{m\gamma}^*(v)}{dv} &= \frac{1}{\beta} \delta\left(v - R - \frac{a}{2}\right) e^{(\beta u_{m\gamma}^*(v))} \\
 -\frac{du_{\gamma\gamma}^{el}(\tau)}{d\tau} &= \frac{(4\pi\sigma R^2)^2}{\epsilon \tau^2} \\
 -\frac{du_{m\gamma}^{el}(v)}{dv} &= \frac{4\pi\sigma R^2 e z_m}{\epsilon v^2} = \frac{4\pi\sigma R^2 e z_m}{\epsilon \left[\frac{\tau}{2}(\lambda + \mu)\right]^2}
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

sustituyendo los resultados 2.32 en 2.31 tenemos

$$\begin{aligned}
 F_{\gamma\gamma}(\tau) &= \frac{16\pi^2 R^4 \sigma^2}{\epsilon \tau^2} + \\
 &+ \int \frac{1}{\beta} \delta\left(v - R - \frac{a}{2}\right) \exp(\beta u_{m\gamma}^*(v)) G_{\gamma s}(v, \theta; \tau) v^2 \cos \theta \sin \theta dv d\theta d\phi + \\
 &+ \frac{2\pi R^2 \sigma \tau e}{\epsilon} \int_{V_3} \frac{G_{\gamma R}(\lambda, \mu; \tau)}{(\lambda + \mu)^2} \left[\frac{\lambda \mu + 1}{\lambda + \mu} \right] \{(\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi\} \\
 \text{con } G_{\gamma s}(v, \theta; \tau) &= \sum_1^n \rho_m \frac{g_{\gamma m}(v, \theta; \tau)}{g_{\gamma\gamma}(\tau)} \quad \text{y} \quad G_{\gamma R}(\lambda, \mu; \tau) = \sum_1^n z_m \rho_m \frac{g_{\gamma m}(\lambda, \mu; \tau)}{g_{\gamma\gamma}(\tau)}.
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

En la Ec.2.33, en la última integral, la expresión entre paréntesis rectangulares es el $\cos\theta$ y entre corchetes la diferencial de volumen expresadas en coordenadas λ, μ .

La fuerza entre las esferas puede descomponerse entonces como $F(\tau) = f^*(\tau) + f^{el}(\tau)$. Integrando sobre θ y ϕ en $f^*(\tau)$ tenemos

$$f_{m\gamma}^*(\tau) = 2\pi kT \int_0^\pi G_{\gamma s} \left(R + \frac{a}{2}, \theta; \tau \right) \left(R + \frac{a}{2} \right)^2 \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (2.34)$$

que puede llevarse a una integral sobre la coordenada μ de nuestras coordenadas esferoidales prolatas reparametrizadas, de la siguiente manera:

Sobre la superficie de la esfera $v = R + a/2 = \tau/2 (\lambda + \mu)$. Despejando de aquí $\lambda(\mu) = 2/\tau (R + a/2) - \mu$ para todo punto sobre la esfera, sustituyéndola en $\cos \theta = \frac{\lambda(\mu)\mu + 1}{\lambda(\mu) + \mu} = \frac{(b - \mu)\mu + 1}{b}$, con $b = 2/\tau(R + a/2)$ y

diferenciando $-\sin \theta d\theta = (1/b)[(b - \mu) - \mu] d\mu = (1/b)[b - 2\mu] d\mu$, la ecuación de $f_{m\gamma}^*(\tau)$ queda finalmente como

$$f_{m\gamma}^*(\tau) = \frac{\pi \tau^2}{2\beta} \int_{-1}^{-1+b} \left[\rho_{\alpha}(\lambda(\mu), \mu; \tau) + \sum_{m=1}^2 \rho_m [2\mu^3 - 3b\mu^2 - (2 - b^2)\mu + b] d\mu \right] \quad (2.35)$$

donde
$$\rho_{\alpha}(\lambda(\mu), \mu; \tau) = \sum_{m=1}^2 \rho_m h_{\alpha m}(\lambda(\mu), \mu; \tau).$$

Asimismo

$$f^{el}(\tau) = \frac{16\pi^2 R^4 \sigma^2}{\epsilon \tau^2} + \frac{4\pi^2 R^2 \tau e \sigma}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda \int_{-\mu_0(\lambda)}^{\mu_0(\lambda)} d\mu \rho_{el}(\lambda, \mu; \tau) \frac{(\lambda - \mu)(\lambda\mu + 1)}{(\lambda + \mu)^2} \quad (2.36)$$

donde:

$$\mu_0(\lambda) = \begin{cases} \lambda - \frac{2R}{\tau}, 1 \leq \lambda \leq 1 + \frac{2R}{\tau} \\ 1, 1 + \frac{2R}{\tau} < \lambda \end{cases} \quad (2.37)$$

Para analizar la fuerza entre las esferas en función de τ y R , es conveniente definir una presión como $P(\tau) \equiv F(\tau) / (\pi R^2)$. Las integrales que aparecen en esta expresión fueron evaluadas aprovechando las interpolaciones de elemento finito para puntos fuera de los nodos de la malla y usando integración gaussiana para los elementos isoparamétricos, de dieciséis puntos y de Hammer de siete puntos, para los elementos triangulares (Véase la Sec.3.2).

2.5 Fuerza entre dos esferas a potencial constante.

En el caso en que las dos esferas coloidales se encuentran al mismo potencial, puede tanto intuirse físicamente como demostrarse analíticamente⁶, que la fuerza electrostática directa entre las esferas es nula porque no existe un gradiente de potencial entre ellas. Entonces las fuerzas de corto alcance y las electrostáticas quedan como

$$\begin{aligned}
 -\frac{du_{\gamma\gamma}^*(\tau)}{d\tau} &= \frac{1}{\beta} \delta(\tau - 2R) e^{(\beta u_{\gamma\gamma}^*(\tau))} \\
 -\frac{du_{m\gamma}^*(\nu)}{d\nu} &= \frac{1}{\beta} \delta(\nu - R) e^{(\beta u_{m\gamma}^*(\nu))} \\
 -\frac{du_{\gamma\gamma}^{el}(\tau)}{d\tau} &= 0 \\
 -\frac{du_{m\gamma}^{el}(\nu)}{d\nu} &= -\frac{d}{d\nu} \left(\frac{\psi_0 Re z_m}{\epsilon \nu} \right) = \frac{\psi_0 Re z_m}{\epsilon \nu^2}
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

de modo que dividiendo por πR^2 y sustituyendo en la Ec.2.31

$$P_{\gamma\gamma}(\tau) = P_{\gamma\gamma}^*(\tau) + P_{\gamma\gamma}^{el}(\tau) + P_{m\gamma}^*(\tau) + P_{m\gamma}^{el}(\tau)$$

en la que, como ya mencionamos, $P_{\gamma\gamma}^{el}(\tau) = 0$ mientras que la fuerza debida a la interacción de corto alcance entre la esfera y los iones del electrolito $P_{m\gamma}^*(\tau)$ es

$$P_{m\gamma}^*(\tau) = 2kT \int_0^\pi G_{\gamma S}(\nu = R, \theta; \tau) \cos \theta \sin \theta d\theta.$$

Como el potencial superficial sobre la esfera es constante $G_{\gamma S}(R, \theta; \tau) = G(R; \tau)$, tal que $G(R; \tau)$ es una constante independiente de θ , entonces

$$P_{m\gamma}^*(\tau) = 2kTG(R; \tau) \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = 0.$$

$P_{\gamma\gamma}^*$ es 0 ó infinito dependiendo de que $\tau > 2R$ o no.

⁶ Véase el Apéndice 2 para una demostración completa.

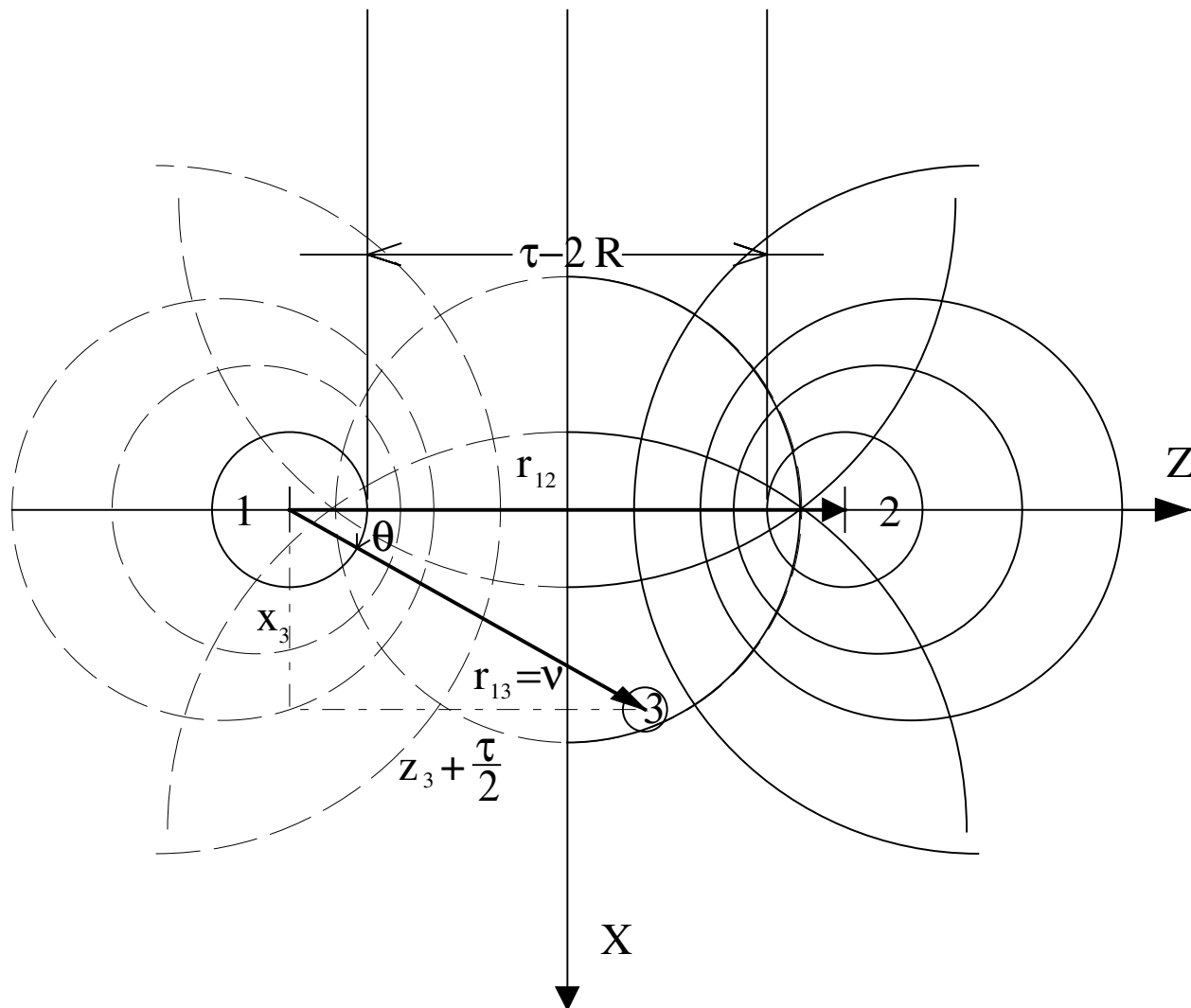


Fig. 2.6: Geometría de las dos esferas coloidales a potencial constante, interactuando.

Para calcular $P_{m\gamma}^{el}(\tau) = \frac{1}{\pi R^2} \int_{V_3} \left[\frac{\psi_0 Re z_m}{\epsilon V^2} \right] \cos \theta G_m dv_3$, en este sistema de esferas coloidales a

potencial superficial constante, empleamos las coordenadas bie esféricas dipolares (definidas en la Ec.3.21, en términos de las coordenadas cartesianas) t, u, v mostradas en la Figura 2.6. Escribiendo $V = \sqrt{x_3^2 + (z_3 + \tau/2)^2}$ y $\cos \theta = (z_3 + \tau/2)/V$ en función de las coordenadas bie esféricas dipolares, llamando $t = \tau/2$ y $K_2 = \cosh^2 t - 1$, $K_+ = \cosh t + \cos u$, $K_- = \cosh t - \cos u$, tenemos:

$$V = \sqrt{\frac{\left((t^2 - R^2) K_+ + \tau \sqrt{(t^2 - R^2) K_2 + t^2 K_-} \right)}{K_-}}$$

y

$$\cos \theta = \frac{\sqrt{(t^2 - R^2) K_2 + t K_-}}{\sqrt{K_-} \sqrt{\left((t^2 - R^2) K_+ + \tau \sqrt{(t^2 - R^2) K_2 + t^2 K_-} \right)}}$$

Finalmente, sustituyendo estas expresiones en $P_{m\gamma}^{el}(\tau)$

$$P_{m\gamma}^{el}(\tau) = \frac{2\psi_0 e z_m}{\epsilon R} \int_{-t_0}^{t_0} \int_0^\pi dt du G_{\gamma s}(u, t; \tau) \times V(u, t; \tau)$$

con

$$V(u, t, \tau) = \frac{\left[\sqrt{(t^2 - R^2) K_2 + t K_-} \right] \sqrt{(t^2 - R^2)^3} \sqrt{1 - \cos^2 u}}{\left[\sqrt{(t^2 - R^2) K_+ + \tau \sqrt{(t^2 - R^2) K_2 + t^2 K_-}} \right]^3 K_-^{5/2}}$$

Debido a que para encontrar la distribución espacial del potencial de este problema empleamos diferencias finitas, las funciones de interpolación de elemento finito de orden cúbico no eran buenas para representar los valores de la función fuera de los nodos (véase comentario al final de la Sec.3.1). Por tal razón, para determinar la integral que aparece arriba en las coordenadas t y u , fue necesario investigar un método numérico que permitiese interpolar con mayor precisión los valores de $G_{\gamma s}(u, t; \tau)$ para los puntos en el interior del dominio de integración.

De esta manera en los dieciséis puntos de cada celda, donde era necesario evaluar la función para determinar la integral empleando integración Gaussiana, se utilizó la fórmula de la Interpolación cuadrática Bivariada de los seis puntos (Ref.: [25], pag. 882, fórmula 25.2.67). Con esta fórmula, conociendo los valores de la función en las cuatro esquinas de la celda más los valores de la función en otros dos nodos de otra celda vecina, se puede determinar el valor de la función en cualquier punto del interior de la celda. Ver Sección 3.3.

Capítulo 3

Los Métodos Numéricos Empleados

3.1 Introducción

Considérese el problema que nos ocupa de la *ecuación integral*, Ec.2.26a, para el caso de carga constante y el de la ecuación diferencial, Ec. 2.4, para el caso de potencial constante. Por la geometría de las dos esferas coloidales inmersas en el electrolito la solución a éste problema involucra tres dimensiones. Para resolver un problema de esta complejidad se requiere tener métodos numéricos muy eficientes que tomen en consideración tanto el tiempo de cómputo disponible, como la memoria de los recursos de cómputo. Esto es, que los métodos converjan en unas cuantas iteraciones y que permitan discretizar el dominio de solución, introduciendo un mínimo de nodos gradualmente espaciados para abarcarlo.

En el caso de las esferas coloidales a densidad de carga constante, para definir el método a emplear, tomamos como punto de partida la aplicación del método de Galerkin de Elemento Finito a un sistema mucho mas sencillo que este (Ref.: [20]), del cual se obtuvieron conclusiones dignas de tomarse en cuenta para nuestro cálculo complejo, como son:

- 1.- Aprovechar al máximo la simetría del problema, para reducir el dominio de solución.
- 2.- Graduar las mallas, para reducir el número de nodos empleado.
- 3.- Emplear polinomios de Interpolación de grados mayores que el lineal.
- 4.- Emplear una combinación de los métodos de Galerkin, con Colocación y resolver el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales resultantes por el método de Newton-Raphson.

Las comparaciones que se han hecho para la eficiencia del método de Elemento Finito con otras técnicas numéricas empleadas para resolver ecuaciones integrales no lineales, que aparecen en las teorías de líquidos (Ref.: [21]), aunque realizadas para el caso unidimensional, demuestran que éste debe ser una buena elección para el problema de dos esferas a densidad de carga constante.

Por otra parte, para el caso de las esferas coloidales a potencial constante, como hemos mencionado anteriormente, Verwey y Overbeek encontraron soluciones aproximadas, para la ecuación de Poisson Boltzmann *linealizada*, para los casos de esferas muy grandes (planos) y esferas pequeñas (Ref.: [1]). Más tarde Hoskin y Levine (Ref.: [4]) intentaron resolver la ecuación de Poisson Boltzmann no lineal, empleando el método de Diferencias Finitas. Sin embargo, debido a las aproximaciones realizadas en sus ecuaciones de diferencias finitas, terminaron resolviendo una forma cuasilineal del problema, como se demuestra en la Ref.: [22]. Nosotros realizamos el cálculo evitando tales aproximaciones y combinándolo adecuadamente con el método de Newton-Raphson. Esta técnica de solución resultó ser sumamente rápida al compararla con la de Elemento Finito, para el caso de carga constante.

Aquí es conveniente mencionar que el método de Elemento Finito proporciona una solución global de la ecuación integral de Poisson-Boltzmann *no lineal*, válida no sólo en los nodos de la discretización, sino también entre los nodos de la malla. Esto es, en todo el dominio de la solución. Esto se logra por medio de la interpolación característica del método de elemento finito para la solución entre los nodos, y a través de la solución "variacional" o por así decirlo "autoconsistente" del problema, que ajusta la solución para que tanto globalmente como localmente se satisfaga la ecuación original.

El método de Diferencias Finitas por el contrario, proporciona sólo soluciones locales, esto es, soluciones a la ecuación diferencial no lineal de Poisson-Boltzmann, que se cumplen solamente en los nodos de la malla. Estas soluciones se extienden a las regiones alrededor de las mismas, sólo a partir de tener mallas suficientemente densas en el dominio de la función. En nuestro caso, para extender la solución local proporcionada por el método, se empleó una técnica conocida como la interpolación bivariada de seis puntos.

De lo anterior se desprende, que convendría tener en el futuro una solución por Elemento Finito al problema de las esferas coloidales a potencial constante inmersas en un electrolito, para asegurar la confiabilidad global de las soluciones en los nodos del dominio discretizado.

A continuación en la sección 3.2 desarrollamos las ecuaciones de Elemento Finito para el caso de esferas coloidales a densidad de carga constante y en la sección 3.3 las ecuaciones de Diferencias Finitas para el caso de esferas coloidales a potencial superficial constante.

3.2 Elemento Finito para el caso de Densidad de Carga Superficial Constante

Pasando los términos del segundo miembro de la Ec.2.24 al primero tenemos

$$g_{\alpha_i}(\lambda_1, \mu_1; \tau) - \exp \left\{ - \frac{16\pi\beta\sigma e z_i R^2}{\epsilon \tau} \frac{\lambda_1}{\lambda_1^2 - \mu_1^2} - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \rho_{\alpha_i}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \right\} = 0 \quad (3.1)$$

Desarrollamos $g_{\alpha_i}(\lambda_1, \mu_1; \tau)$ en términos de una base de funciones, de la siguiente manera

$$g_{\alpha_i}^a(\lambda_1, \mu_1; \tau) = \sum_{m=1}^n g_{\alpha_i}^m(\lambda_m, \mu_m; \tau) \varphi^m(\lambda_1, \mu_1)$$

Donde el superíndice "a" viene de función *aproximada* y $\varphi^m(\lambda_1, \mu_1)$ son las funciones de elemento finito isoparamétricas (triangulares o rectangulares según la celda de que se trate), interpolando la $g_{\alpha_i}(\lambda_1, \mu_1; \tau)$ exacta en el interior de su dominio de definición. Para el caso de este trabajo se emplearon las funciones de Hermite de tercer grado, cuyas expresiones explícitas aparecen definidas más adelante. Las $g_{\alpha_i}^m(\lambda_m, \mu_m; \tau)$ son los valores aproximados de g_{α_i} en el *m-ésimo* nodo.

Sustituyendo dicha aproximación en la Ec.3.1

$$\begin{aligned} & \sum_{m=1}^n g_{\alpha_i}^m(\lambda_m, \mu_m; \tau) \varphi^m(\lambda_1, \mu_1) + \\ & - \exp \left\{ - \frac{16\pi\beta\sigma e z_i R^2}{\epsilon \tau} \frac{\lambda_1}{\lambda_1^2 - \mu_1^2} + \right. \\ & \left. - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \rho_{\alpha_i}^a(\lambda_3, \mu_3; \tau) \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \right\} \\ & = \mathcal{E} \end{aligned} \quad (3.3)$$

con ϵ algún residuo cercano a cero . De la Ec.2.9

$$\rho_{ad}^a(\lambda_3, \mu_3; \tau) = \rho_+ z_+ \left[\sum_{m=1}^n g_{\alpha+}^m \varphi^m(\lambda_3, \mu_3) - 1 \right] + \rho_- z_- \left[\sum_{m=1}^n g_{\alpha-}^m \varphi^m(\lambda_3, \mu_3) - 1 \right] \quad (3.4)$$

Usando la versión de colocación del Método de Residuos Ponderados (Ref.: [23]), las funciones residuales $\mathcal{E}(g_{\alpha i}^a)$ son reducidas a cero en los nodos de los elementos (en otras palabras el error en los cálculos se reduce a cero en los nodos de la malla exclusivamente); i.e.: $\int \mathcal{E}(g_{\alpha i}^a) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d^3 r = 0$, para $j=1, \dots, n$

y donde $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$ es la distribución delta de Dirac, con su argumento desplazado al j -ésimo nodo de la malla. Así

$$\int \left[\sum_{m=1}^n g_{\alpha i}^m(\lambda_m, \mu_m; \tau) \varphi^m(\lambda_1, \mu_1) + \right. \\ \left. - \exp \left\{ - \frac{16\pi\beta\sigma e z_i R^2}{\epsilon \tau} \frac{\lambda_1}{\lambda_1^2 - \mu_1^2} + \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \rho_{ad}^a(\lambda_3, \mu_3; \tau) \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \right\} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] d^3 r \\ = 0$$

de donde tenemos que

$$\sum_{m=1}^n g_{\alpha i}^m(\lambda_m, \mu_m; \tau) \varphi^m(\lambda_j, \mu_j) - \exp \left\{ - \frac{16\pi\beta\sigma e z_i R^2}{\epsilon \tau} \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \rho_{ad}^a(\lambda_3, \mu_3; \tau) \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \right\} = 0$$

En esta última expresión es necesario hacer notar que tanto $\rho_{ad}^a(\lambda_3, \mu_3; \tau)$ como $\mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau)$ dependían también de las coordenadas (λ_1, μ_1) y que para abreviar la notación sólo hemos escrito su dependencia sobre (λ_3, μ_3) (véase por ejemplo la definición de \mathbf{A} , Ec.2.23). De modo que al aplicar la propiedad de "filtrado" de la distribución delta de Dirac, la dependencia de estas funciones sobre (λ_1, μ_1) desaparece, debiéndose evaluar estas en el punto (λ_j, μ_j) .

Sustituyendo $\rho_{\alpha d}$ en la ecuación anterior:

$$\begin{aligned}
 & g_{\alpha i}^j + \\
 & - \exp \left\{ - \frac{16\pi\beta\sigma e z_i R^2}{\epsilon \tau} \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i \rho_+ z_+}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \left[\sum_{m=1}^n g_{\alpha+}^m \varphi^m - 1 \right] \right. \\
 & \left. - \frac{\tau^2 \beta e^2 z_i \rho_- z_-}{\epsilon} \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \left[\sum_{m=1}^n g_{\alpha-}^m \varphi^m - 1 \right] \right\} = 0
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

donde $g_{\alpha i}^j$ es la función de correlación de pares entre las partículas α e i en el punto (λ_j, μ_j) .

Las Ecuaciones 3.5 forman un conjunto de ecuaciones algebraicas, para los coeficientes $g_{\alpha i}^j$, del tipo

$$g_{\alpha i}^j - f(g_{\alpha i}^j) = 0.$$

Empleamos ahora el método de Newton-Raphson para resolverlas iterando sobre un conjunto de ecuaciones lineales. Este consiste esencialmente en realizar un desarrollo en serie de Taylor de la ecuación anterior alrededor del cero y quedándonos, en cada iteración, a primer orden en el desarrollo, como se muestra en las ecuaciones siguientes. Como el valor de $g_{\alpha i}^j$ es una aproximación más o menos correcta, en lugar de que el sistema de ecuaciones algebraicas sea igual a cero, será igual a un Residual $R_j(g^j)$ relativamente pequeño, i.e.,

$$g_{\alpha i}^j - f(g_{\alpha i}^j) = R_j(g_{\alpha i}^j)$$

el cual, por ser pequeño, puede desarrollarse en serie de Taylor, a primer orden en g_j , con g_j^0 el valor de la función de tres partículas en el j -ésimo nodo de la malla durante la iteración 0.

Haciendo el desarrollo obtenemos:

$$\mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j) = \mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^0) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial \mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^0)}{\partial \mathbf{g}_k} (\mathbf{g}_k - \mathbf{g}_k^0) \approx 0 \quad (3.6a)$$

Sea la matriz Jacobiana, durante la iteración 0, $\mathbf{J}_{jk}^0 = \frac{\partial \mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^0)}{\partial \mathbf{g}_k}$.

Entonces, multiplicando por la matriz Jacobiana inversa, la ecuación anterior se convierte en

$$(\mathbf{g}_k - \mathbf{g}_k^0) = -\sum_{k=1}^n [\mathbf{J}_{jk}^0]^{-1} \mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^0)$$

Sin embargo, podemos ahorrarnos el trabajo de invertir la matriz Jacobiana reescribiendo la Ec.3.6a como

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_{jk}^r \Delta \mathbf{g}_k^r = -\mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^r) \quad (3.6b)$$

en donde hemos despreciado $\mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^{r+1})$ pues es más pequeño que $\mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^r)$.

Así, dado que conocemos \mathbf{J}_{jk}^r y $\mathbf{R}_j(\mathbf{g}_j^r)$, la forma de proceder es resolver entonces en la r -ésima iteración este conjunto de ecuaciones lineales para $\Delta \mathbf{g}_k^r = (\mathbf{g}_k^{r+1} - \mathbf{g}_k^r)$. Agregándole a esta diferencia \mathbf{g}_k^r determinamos la \mathbf{g}_k^{r+1} , de la siguiente iteración.

La \mathbf{g}_k^0 , o sea la función de entrada, se determinó aplicando una superposición sencilla de las soluciones a la ecuación de **HNC-MS** para una sola esfera. Para ello se empleó el programa de computo desarrollado para realizar los cálculos de la Ref.: [19], dado el j -ésimo nodo, se consideró el valor de la función de correlación, por pares, para iones alrededor de una esfera (partícula coloidal). Esta función se evalúa para cuando la partícula coloidal se encuentra en $\tau/2$ y $-\tau/2$ en relación al plano $z=0$ y el ión en el j -ésimo nodo. Luego simplemente se multiplican estos valores para obtener la función \mathbf{g}_k^0 , i.e., la aproximación de superposición empleada.

Una vez que se ha obtenido la solución para ciertos valores de los parámetros en la Ec.3.5, con el procedimiento descrito que da lugar a la Ec.3.6b, estimaciones iniciales para una solución a otros valores de los parámetros pueden encontrarse fácilmente por medio de una técnica de continuación a primer orden, similar al del Método de Euler (Ref.: [23]). En este caso escogimos la densidad de carga superficial σ , como el parámetro cambiante. Se generaron estimaciones iniciales para un valor mayor de σ a partir del Jacobiano de convergencia de una solución previa a un valor menor σ_0 por medio de la siguiente expresión

$$J(g_0, \sigma_0) \bullet \Delta g_0 = -\frac{\partial R}{\partial \sigma} (\sigma - \sigma_0)$$

Esta estimación es realizada simultáneamente por el algoritmo que resuelve el sistema de ecuaciones lineales 3.6b, de forma tal que esta estimación de las g 's de entrada para un nuevo valor de σ no consume tiempo de máquina extra.

Calculando los elementos del jacobiano podemos reescribir el sistema de ecuaciones lineales, que se tienen que resolver en cada iteración, como

$$\begin{bmatrix} \delta_{jk_{++}} + \rho_+ z_+^2 E_{jk_+} & \vdots & \rho_- z_- z_+ E_{jk_+} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \rho_+ z_+ z_- E_{jk_-} & \vdots & \delta_{jk_{--}} + \rho_- z_-^2 E_{jk_-} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta g_{1+} \\ \vdots \\ \Delta g_{n+} \\ \Delta g_{1-} \\ \vdots \\ \Delta g_{n-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{1\alpha_+} - \exp(F_{1+}) \\ \vdots \\ g_{n\alpha_+} - \exp(F_{n+}) \\ g_{1\alpha_-} - \exp(F_{1-}) \\ \vdots \\ g_{n\alpha_-} - \exp(F_{n-}) \end{bmatrix}$$

con $E_{jk_{\pm}} = f_{jk} \exp(F_{j\pm})$ y $f_{jk} = \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \varphi^k \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3, \lambda_j, \mu_j; \tau)$

Por otro lado,

$$\mathbf{F}_{j^+} = z_+ c_1 \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \rho_+ z_+^2 c_2 \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \left[\sum_{m=1}^n g_{m\alpha_+} \varphi^m - 1 \right] +$$

$$- \rho_- z_- z_+ c_2 \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \left[\sum_{m=1}^n g_{m\alpha_-} \varphi^m - 1 \right]$$

$$\mathbf{F}_{j^-} = z_- c_1 \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \rho_+ z_+ z_- c_2 \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \left[\sum_{m=1}^n g_{m\alpha_+} \varphi^m - 1 \right] +$$

$$- \rho_- z_-^2 c_2 \int_1^\infty d\lambda_3 \int_{-1}^1 d\mu_3 \mathbf{A}(\lambda_3, \mu_3; \tau) \left[\sum_{m=1}^n g_{m\alpha_-} \varphi^m - 1 \right]$$

y los coeficientes c_1 y c_2 están definidos como $c_1 = -\frac{16\pi\beta\sigma\epsilon R^2}{\epsilon \tau}$ y $c_2 = \frac{\tau^2 \beta \epsilon^2}{\epsilon}$.

Para calcular las integrales en las ecuaciones anteriores necesitamos expresarlas en términos del elemento finito isoparamétrico en el sistema coordinado (λ, μ) , en la Fig.3.1 se muestra la discretización del dominio en estas coordenadas.

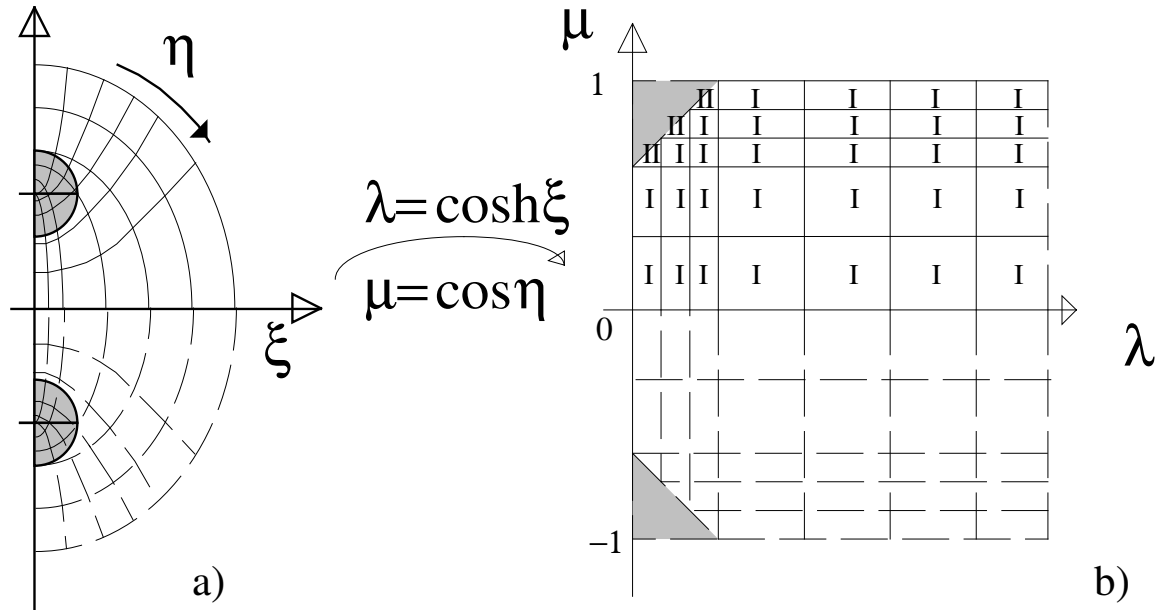
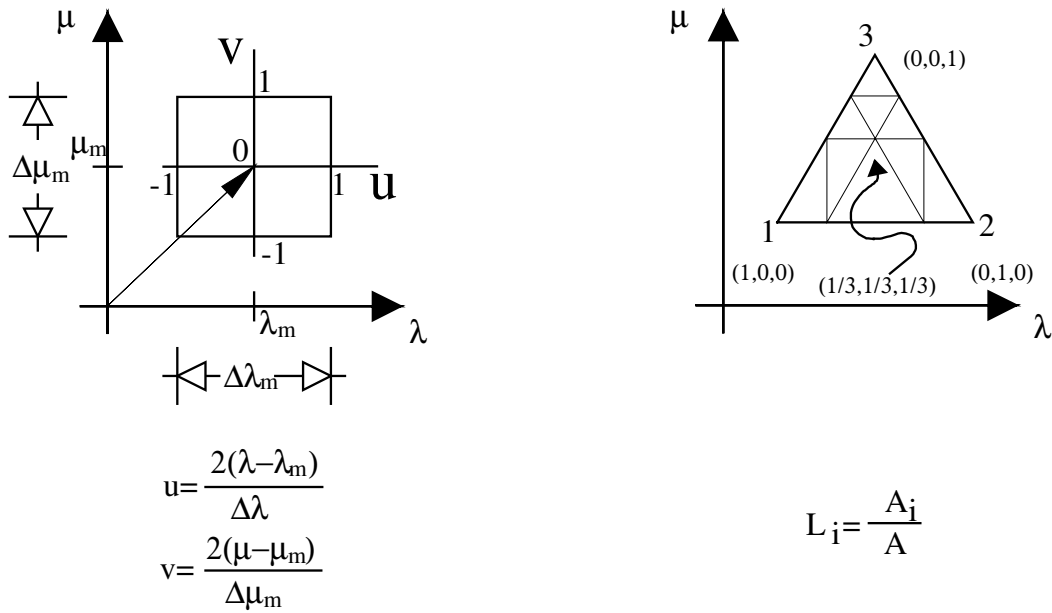


Figura 3.1: a) La malla original en coordenadas esferoidales. b) El esquema muestra la forma en que se ha considerado la malla y las funciones de interpolación, en términos de las nuevas variables λ y μ . La frontera con las esferas (zonas sombreadas) se resolvió empleando elemento finito triangular (II), mientras que el resto del dominio se empleó elemento finito isoparamétrico (I), ambos elementos con funciones de interpolación cúbicas. Los nodos en los que se determinaron los valores de la función de correlación aparecen indicados con líneas continuas.



(a)

(b)

Figura 3.2: Coordenadas naturales de los elementos. a). Tipo I. Elemento Isoparamétrico. Sus coordenadas (u, v) asociadas corren desde -1.0 hasta 1.0. b). Tipo II. Elemento Triangular. Sus coordenadas asociadas (L_1, L_2, L_3) valen cero a lo largo de los lados y 1.0 sobre los vértices, variando linealmente para puntos intermedios.

Se decidió emplear elemento triangular para las celdas que quedaban en la frontera de las esferas (que corresponden a las zonas sombreadas marcadas con II en la Figura 3.1) y elemento isoparamétrico para las celdas que no se encuentran sobre dichas fronteras (marcadas con I).

A continuación presentamos la discretización de las ecuaciones para cada uno de estos tipos de elementos finitos, cuyas coordenadas naturales aparecen definidas en la Figura 3.2.

3.2.1 Discretización de las Ecuaciones para los Elementos Finitos Isoparamétricos.

Como se aprecia en la Figura 3.2, las coordenadas naturales del elemento isoparamétrico u, v están relacionadas con las coordenadas λ, μ de la siguiente manera $u = \frac{2(\lambda - \lambda_m)}{\Delta\lambda_m}$ y $v = \frac{2(\mu - \mu_m)}{\Delta\mu_m}$.

Tal que $\Delta\lambda_m = \lambda_m - \lambda_{m-1}$ y $\Delta\mu_m = \mu_m - \mu_{m-1}$, son las dimensiones de la celda isoparamétrica.

La Jacobiana para esta nueva transformación de coordenadas es:

$$\mathbf{J} = \begin{vmatrix} \frac{\partial\lambda}{\partial u} & \frac{\partial\lambda}{\partial v} \\ \frac{\partial\mu}{\partial u} & \frac{\partial\mu}{\partial v} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\Delta\lambda_m}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta\mu_m}{2} \end{vmatrix} = \frac{\Delta\lambda_m \Delta\mu_m}{4}$$

De donde tenemos que las integrales de nuestro cálculo, para las celdas del Tipo I (isoparamétricas) quedan discretizadas como sumas. Esto es,

$$f_{jk_l} = \frac{1}{4} \sum_k' \Delta\lambda_k \Delta\mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \varphi^k(u, v) \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau)$$

donde la comilla en el signo de suma indica que esta corre sobre las celdas de elementos que comparten el k -ésimo nodo. En tanto que la discretización de las matrices \mathbf{F} está dada por

Y:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{j^+} = & z_+ c_1 \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \frac{\rho_+ z_+^2 c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \sum_{m'} g_{m' \alpha_+} \varphi^{m'}(u, v) \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) + \\ & + \frac{\rho_+ z_+^2 c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) + \\ & - \frac{\rho_- z_- z_+ c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \sum_{m'} g_{m \alpha_-} \varphi^{m'}(u, v) \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) + \\ & + \frac{\rho_- z_- z_+ c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{j^-} = & z_- c_1 \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \frac{\rho_+ z_- z_+ c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \sum_{m'} g_{m' \alpha_+} \varphi^{m'}(u, v) \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) + \\ & + \frac{\rho_+ z_- z_+ c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) + \\ & - \frac{\rho_- z_-^2 c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \sum_{m'} g_{m \alpha_-} \varphi^{m'}(u, v) \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) + \\ & + \frac{\rho_- z_-^2 c_2}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau) \end{aligned}$$

con n el número total de nodos del Tipo I, mientras que m' corre sobre todos los nodos de la k -ésima celda.

Definiendo:

$$\mathbf{S}_{1j_i} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \sum_{m'} g_{m \alpha_+} \varphi^{m'}(u, v) \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau),$$

$$\mathbf{S}_{2j_i} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \sum_{m'} g_{m \alpha_-} \varphi^{m'}(u, v) \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau),$$

$$\mathbf{S}_{3j_i} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \int_{-1}^1 du \int_{-1}^1 dv \mathbf{A}(u, v, u_j, v_j; \tau),$$

las funciones \mathbf{F}_{j+i} y \mathbf{F}_{j-i} pueden escribirse en forma condensada como

$$\mathbf{F}_{j+i} = z_+ c_1 \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \rho_+ z_+^2 c_2 \mathbf{S}_{1j_i} + (\rho_+ z_+^2 + \rho_- z_- z_+) c_2 \mathbf{S}_{3j_i} - \rho_- z_- z_+ c_2 \mathbf{S}_{2j_i}$$

$$\mathbf{F}_{j-i} = z_- c_1 \frac{\lambda_j}{\lambda_j^2 - \mu_j^2} - \rho_+ z_- z_+ c_2 \mathbf{S}_{1j_i} + (\rho_- z_-^2 + \rho_+ z_- z_+) c_2 \mathbf{S}_{3j_i} - \rho_- z_-^2 c_2 \mathbf{S}_{2j_i}$$

En estas coordenadas naturales las funciones de elemento finito isoparamétrico (Ref.: [27]) son

$$\begin{aligned} \varphi^m(u, v) &= \frac{1}{32} (1 + u_m u)(1 + v_m v)[9(u^2 + v^2) - 10]; u_m, v_m = \pm 1 \\ \varphi^m(u, v) &= \frac{9}{32} (1 + u_m u)(1 - v^2)[1 + 9v_m v]; u_m = \pm 1, v_m = \pm \frac{1}{3} \\ \varphi^m(u, v) &= \frac{9}{32} (1 + v_m v)(1 - u^2)[1 + 9u_m u]; u_m = \pm \frac{1}{3}, v_m = \pm 1 \end{aligned} \quad (3.7)$$

La primera es para los nodos de las esquinas y las dos últimas para los nodos laterales y con todas ellas se cumple que evaluadas en el nodo para el cual están definidas su valor es máximo e igual a 1, mientras que si están evaluadas en cualquier otro nodo diferente a aquel para el que están definidas, su valor es mínimo e igual a cero.

Si denotamos $g_{\alpha+}^j(u, v) = \sum_{m'} g_{\alpha+}^{m'} \varphi^{m'}(u, v)$ y $g_{\alpha-}^j(u, v) = \sum_{m'} g_{\alpha-}^{m'} \varphi^{m'}(u, v)$,

entonces podemos escribir las integrales f_{jk_i} , \mathbf{S}_{1j_i} , \mathbf{S}_{2j_i} y \mathbf{S}_{3j_i} , usando la fórmula de la cuadratura

Gaussiana de cuatro puntos, para las integraciones dentro de cada elemento isoparamétrico, como

$$f_{jk_i} = \frac{1}{4} \sum_k \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \sum_{K=1}^4 \sum_{L=1}^4 \omega_{KL} \varphi^k(u_K, v_L) \mathbf{A}(u_K, v_L, u_j, v_j; \tau) \quad (3.8)$$

$$\mathbf{S}_{1j_i} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \sum_{K=1}^4 \sum_{L=1}^4 \omega_{KL} g_{\alpha+}^k(u_K, v_L) \mathbf{A}(u_K, v_L, u_j, v_j; \tau) \quad (3.9-3.11)$$

$$\mathbf{S}_{2j_i} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \sum_{K=1}^4 \sum_{L=1}^4 \omega_{KL} g_{\alpha-}^k(u_K, v_L) \mathbf{A}(u_K, v_L, u_j, v_j; \tau)$$

$$\mathbf{S}_{3j_i} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^n \Delta \lambda_k \Delta \mu_k \sum_{K=1}^4 \sum_{L=1}^4 \omega_{KL} \mathbf{A}(u_K, v_L, u_j, v_j; \tau),$$

Los puntos u_{K,v_L} y los coeficientes ω_{KL} han sido tomados de la Ref.: [24], página 916.

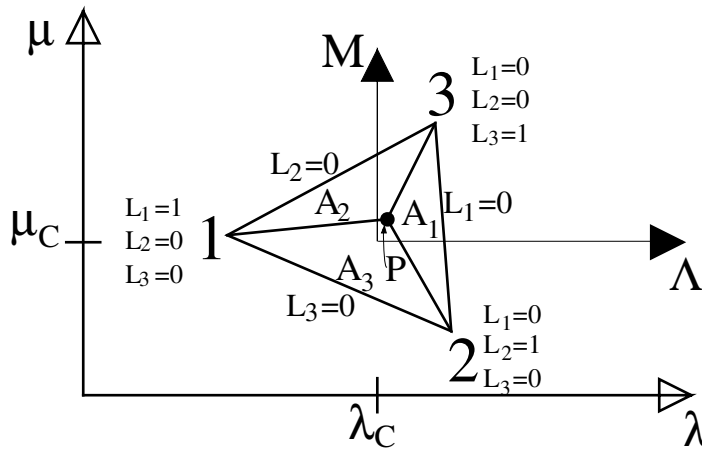


Figura 3.3: Relación entre las coordenadas, para el elemento finito triangular con variación lineal.

3.2.2 Discretización de las Ecuaciones para los Elementos Finitos Triangulares.

De igual manera que como procedimos para el elemento finito isoparamétrico, debemos comenzar estudiando la relación existente entre las coordenadas λ, μ y las coordenadas naturales del elemento triangular L_1, L_2, L_3 . En la Figura 3.2, aparecen las coordenadas del elemento triangular (celdas Tipo II). En la Fig.3.2 conviene hacer notar el reescalamiento de las coordenadas originales necesario para obtener coordenadas naturales, (tanto isoparamétricas como triangulares), cuyos máximos valores están normalizados a la unidad.

En la Figura 3.3⁷, aparece descrita con más detalle la relación entre todos los sistemas coordenados involucrados para la definición de las coordenadas triangulares. En dicha figura, las coordenadas λ, μ representan las coordenadas originales "globales" de nuestro problema. Las coordenadas Λ, M son las coordenadas "locales" del problema, estas determinan la posición relativa de un punto en el interior del triángulo respecto al centroide de la celda triangular, de modo que si se suma a estas coordenadas locales $\Lambda,$

⁷Para simplicidad en la explicación se ha empezado considerando una celda triangular lineal, mas adelante extendemos el tratamiento a la celda cuadrática y finalmente tratamos el caso de la celda triangular cúbica, que fue la celda empleada en este trabajo.

M, las coordenadas globales del centroide λ_C, μ_C , se obtienen las coordenadas globales del punto λ, μ . De modo que las coordenadas locales Λ, M son las coordenadas relativas al centro de masa del triángulo.

Las coordenadas triangulares naturales están definidas como $L_j = \frac{A_j}{A}$.

Aquí $L_1=A_1/A$, $L_2=A_2/A$ y $L_3=A_3/A$, con $A_1 = \text{area}(P23)$, $A_2 = \text{area}(P31)$ y $A_3 = \text{area}(P12)$

tal que el área total A es

$$A=A_1+A_2+A_3$$

$$l=L_1+L_2+L_3,$$

La relación entre las coordenadas locales Λ, M y las coordenadas triangulares L_j del punto P está dada por

$$\begin{aligned}\Lambda &= L_1\Lambda_1 + L_2\Lambda_2 + L_3\Lambda_3 \\ M &= L_1M_1 + L_2M_2 + L_3M_3\end{aligned}\tag{3.12a}$$

donde $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ y M_1, M_2, M_3 son las coordenadas locales de los tres vértices del triángulo en el que se encuentra localizado el punto P .

Puede demostrarse (Ref.: [27]) para el caso de elemento finito triangular lineal, despejando de estas últimas ecuaciones las coordenadas naturales L_1, L_2, L_3 del punto P , que estas corresponden a los valores de la función de interpolación de elemento finito triangular lineal $\varphi_{lineal_j} = L_j$. Esto se pone de manifiesto en la Ec.3.12a que puede interpretarse como un desarrollo de las coordenadas locales Λ, M tomando como base las funciones L_1, L_2, L_3 . Como estas forman una base entonces no solo las coordenadas locales sino también cualquier función puede desarrollarse en términos de ella, así, $g = \sum_{r=1}^3 \varphi_r g_r$ en la que $\varphi_{lineal_j} = L_j$.

Para aproximaciones cuadráticas, se puede escribir:

$$\Lambda=a_1L_1+a_2L_2+a_3L_3+a_4L_1L_2+a_5L_2L_3+a_6L_3L_1\tag{3.12b}$$

$$M=a_1M_1+a_2M_2+a_3M_3+a_4M_1M_2+a_5M_2M_3+a_6M_3M_1$$

Refiriéndonos a la Figura 3.4 en la que existen tres nodos adicionales instalados a la mitad de los lados del triángulo, podemos escribir la Ecuación 3.12b para cada nodo de las esquinas y de los que están a la mitad de cada lado, como

$$\Lambda_1 = a_1 \qquad \Lambda_2 = a_2 \qquad \Lambda_3 = a_3$$

$$\Lambda_4 = \frac{1}{2}a_1 + \frac{1}{2}a_2 + \frac{1}{2}a_4 \qquad \Lambda_5 = \frac{1}{2}a_2 + \frac{1}{2}a_3 + \frac{1}{2}a_5 \qquad \Lambda_6 = \frac{1}{2}a_1 + \frac{1}{2}a_3 + \frac{1}{2}a_6$$

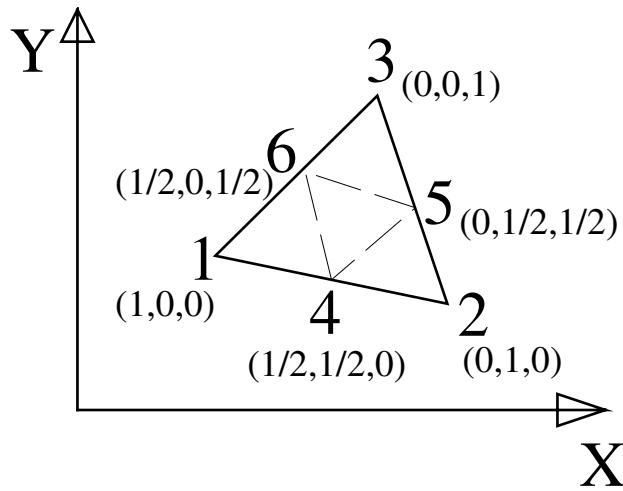


Figura 3.4: Coordenadas naturales de Elemento Triangular (variación cuadrática).

Despejando las constantes y sustituyéndolas en la Ecuación 3.12b resulta: $\Lambda = \sum_{r=1}^6 \varphi_r \Lambda_r$, con:

$$\varphi_1 = (2L_1 - 1)L_1 \qquad \varphi_2 = (2L_2 - 1)L_2 \qquad \varphi_3 = (2L_3 - 1)L_3$$

$$\varphi_4 = 4L_1L_2 \qquad \varphi_5 = 4L_2L_3 \qquad \varphi_6 = 4L_3L_1$$

De manera semejante $M = \sum_{r=1}^6 \varphi_r M_r$ y, consecuentemente, para cualquier función, g , $g = \sum_{r=1}^6 \varphi_r g_r$.

Si bien tanto la base lineal como la cuadrática pueden elegirse para resolver la Ecuación de **TPE HNC/MS**, al reducirse el orden de la interpolación, se debe de incrementar el número de celdas para evitar que se pierda la resolución de la malla. Este incremento en el número de celdas origina un aumento considerable de los

recursos de memoria y sin embargo no permite mejorar tanto la resolución como cuando se considera una base de orden mayor. Nosotros comprobamos que para un mismo número de nodos, es mas eficiente usar una base de orden mayor con pocas celdas, que una base de orden menor con muchas celdas. Por tal razón decidimos emplear elemento finito con interpolación de orden cúbico, el cual describimos a continuación.

Usando la notación indicial y la convención de Einstein de suma sobre índices repetidos, para una variación cúbica (la variación empleada en nuestro cálculo), podemos proceder como sigue (véase Fig.3.5):

$$\Lambda = a_N L_N + b_{NM} L_N L_M + c_{NMQ} L_N L_M L_Q \tag{3.12c}$$

con $N, M, Q=1,2,3$ y $b_{NM}=0$ para $N=M$ y $c_{NMQ}=0$ para $N=M=Q$.

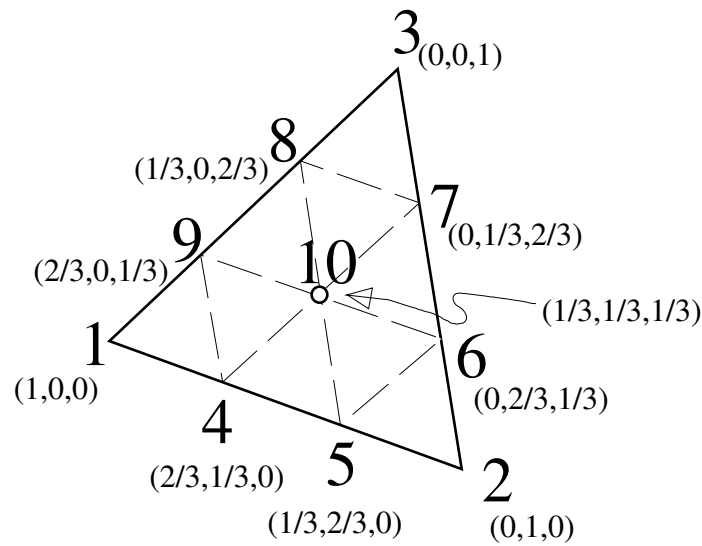


Figura 3.5: Coordenadas naturales de Elemento Triangular (variación cúbica).

En forma similar al caso cuadrático, escribimos la Ecuación 3.12c evaluándola para los tres nodos de las esquinas, seis nodos laterales (igualmente espaciados), y el nodo interior, determinando las diez constantes. Sustituyendo las constantes en la Ec. 3.12b , podemos escribir⁸ $\Lambda = \sum_{r=1}^6 \varphi_r \Lambda_r$ ($r=1,2,\dots,10$).

⁸Estas ecuaciones aparecen equivocadas en la Referencia [27].

De donde las funciones de elemento finito triangular de Tipo II, con variación cúbica, quedan

para nodos en los vértices:
$$\varphi_N = \frac{1}{2} (3L_N - 1)(3L_N - 2)L_N ; (N = 1,2,3)$$

para los nodos laterales:
$$\begin{aligned} \varphi_4 &= \frac{9}{2} L_1 L_2 (3L_1 - 1) & \varphi_5 &= \frac{9}{2} L_1 L_2 (3L_2 - 1) & \varphi_6 &= \frac{9}{2} L_2 L_3 (3L_2 - 1) \\ \varphi_7 &= \frac{9}{2} L_2 L_3 (3L_3 - 1) & \varphi_8 &= \frac{9}{2} L_3 L_1 (3L_3 - 1) & \varphi_9 &= \frac{9}{2} L_3 L_1 (3L_1 - 1) \end{aligned}$$

y para el nodo interior:
$$\varphi_{10} = 27 L_1 L_2 L_3.$$

De modo que la función de distribución de iones se puede escribir, para el elemento finito triangular con variación cúbica, como

$$g_{j\alpha_+}(L_1, L_2, L_3) = \sum_{r=1}^{10} g_{r\alpha_+} \varphi_r(L_1, L_2, L_3)$$

$$g_{j\alpha_-}(L_1, L_2, L_3) = \sum_{r=1}^{10} g_{r\alpha_-} \varphi_r(L_1, L_2, L_3)$$

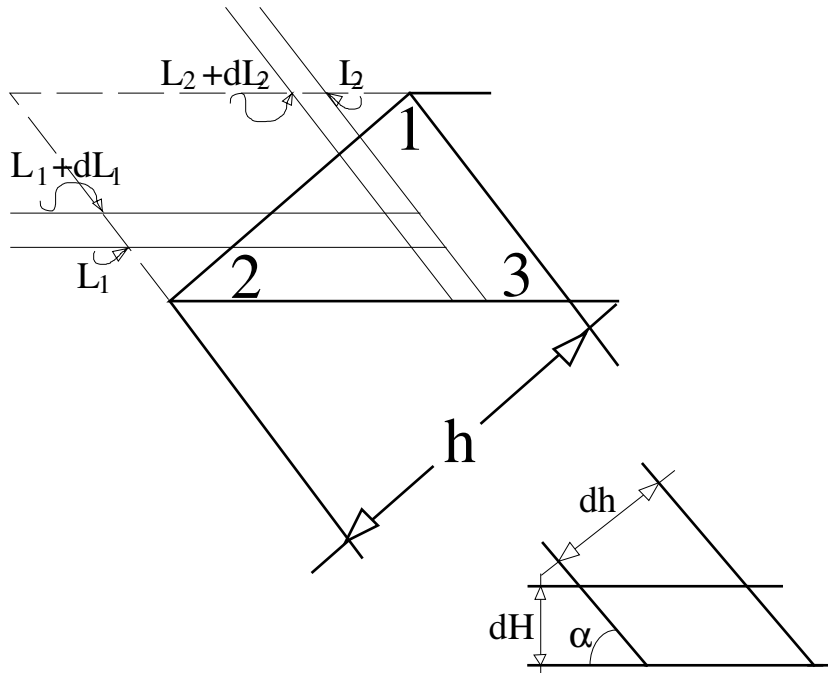


Figura 3.6: Geometría para la integración en coordenadas naturales de Elemento Triangular (variación cúbica).

La aplicación del elemento finito triangular a nuestro problema, involucra el cálculo de integrales de la forma

$$I = \int_A f(L_1, L_2, L_3) dA$$

Refiriéndonos a la Figura 3.6, la diferencial de área dA está dada por

$$dA = \frac{dh dH}{\sin \alpha} = \frac{hdL_2 HdL_1}{\sin \alpha} = 2AdL_1 dL_2$$

los límites de integración para L_1 y L_2 son de 0 a 1 y de 0 a $1-L_1$, respectivamente⁹.

Así

$$I = 2A \int_0^1 \int_0^{1-L_1} f(L_1, L_2, L_3) dL_1 dL_2 .$$

Si la función f tuviera la forma $f(L_1, L_2, L_3) = L_1^m L_2^n L_3^p$ con m, n, p potencias arbitrarias,

entonces la integración podría efectuarse analíticamente por partes, obteniéndose

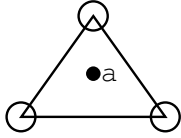
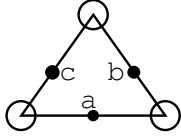
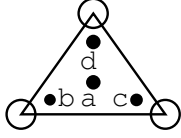
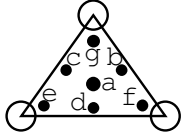
$$I = 2A \frac{n!m!p!}{(n+m+p+2)!} . \quad (3.14)$$

Sin embargo, debido a la imposibilidad de poner el kernel $A(\lambda_3, \mu_3; \tau)$ como un polinomio en L_i , debemos realizar nuestras integraciones por otros medios.

Podríamos usar una vez mas la integración Gaussiana de n -puntos y llegar a una expresión de suma como la obtenida en la sección anterior, pero ahora los límites de integración involucran a la variable misma y es conveniente usar puntos alternativos de muestreo para realizar la segunda integración, al emplear el método de Gauss. Este método, para el caso en que los límites de integración dependen de una de las variables, ha sido diseñado por Radau (Ref.: [24], p893) y empleado con éxito en el contexto de elemento finito en coordenadas naturales triangulares. Sin embargo, su método sólo se aplica para triángulos equiláteros. Nosotros hemos empleado una técnica, desarrollada posteriormente, para cualquier tipo de triángulo por Hammer et al (Ref.: [25]), cuyas series de puntos muestra y pesos están dados en la siguiente tabla.

⁹De esta forma $2A$ representa la jacobiana de la transformación, entre las coordenadas originales λ, μ y las coordenadas naturales de elemento finito triangular.

FÓRMULAS DE INTEGRACIÓN NUMÉRICA PARA TRIÁNGULOS

ORDEN	FIGURA	ERROR	PUNTOS	Coordenadas	PESOS
LINEAL		$R = O(h^2)$	a	1/3, 1/3, 1/3	1
CUADRÁTICO		$R = O(h^3)$	a	1/2, 1/2, 0	1/3
			b	0, 1/2, 1/2	1/3
			c	1/2, 0, 1/2	1/3
CÚBICO		$R = O(h^4)$	a	1/3, 1/3, 1/3	-27/48
			b	3/5, 1/5, 1/5	25/48
			c	1/5, 3/5, 1/5	25/48
			d	1/5, 1/5, 3/5	25/48
			a	1/3, 1/3, 1/3	0.22500
			b	$\alpha_1, \beta_1, \beta_1$	0.13239
			c	$\beta_1, \alpha_1, \beta_1$	0.13239
QUÍNTICO		$R = O(h^6)$	d	$\beta_1, \beta_1, \alpha_1$	0.13239
			e	$\alpha_2, \beta_2, \beta_2$	0.12594
			f	$\beta_2, \alpha_2, \beta_2$	0.12594
			g	$\beta_2, \beta_2, \alpha_2$	0.12594

con: $\alpha_1=0.059716, \beta_1=0.470142, \alpha_2=0.797426, \beta_2=0.1013287$.

Donde se emplea la siguiente expresión para determinar la integral sobre el dominio triangular

$$I' = \int_0^1 \int_0^{1-L_1} f(L_1, L_2, L_3) dL_2 dL_1 \approx 1/2 \sum_{i=1}^n \omega_i f(L_{1i}, L_{2i}, L_{3i})$$

Tal que ω_i representa los pesos correspondientes en el i -ésimo nodo.

Realizamos una comparación para checar las diferencias entre las integraciones de ordenes cúbico y quinto calculadas por este método, con los resultados exactos obtenidos a partir de la fórmula exacta que dedujimos para integración de polinomios sobre dominios triangulares, Ec.3.14. Como nuestras funciones de interpolación son cúbicas, suponiendo que dentro de una **pequeña celda triangular** la función a integrar¹⁰ pudiese ser aproximada por una cuadrática, tenemos entonces que el orden del polinomio que aproxima el integrando es de quinto grado. Esto sugiere el empleo de la regla de Hammer de quinto orden para realizar las integraciones correspondientes.

Para hacer nuestra comparación tomamos la integral del polinomio de quinto orden $L_1^3 L_2^2$ usando las fórmulas de orden cúbico y quinto dadas en la tabla. El resultado, comparado con el obtenido de la evaluación de la Ecuación 3.14 a través de su diferencia relativa porcentual, arrojó los siguientes resultados

$$\Delta\%_{\text{cúbico}}=19.11\% \quad \text{y} \quad \Delta\%_{\text{quintico}}=0\%.$$

Por tal razón se decidió tomar la regla de Hammer de siete puntos (de quinto orden) para realizar las integraciones. De modo que podemos escribir las integrales $f_{jk_{II}}$, $\mathbf{S}_{1j_{II}}$, $\mathbf{S}_{2j_{II}}$ y $\mathbf{S}_{3j_{II}}$, usando la fórmula

de Hammer de siete puntos para las integraciones dentro de cada elemento triangular, como

$$f_{jk_{II}} = \frac{1}{4} \sum_k A_k \sum_{K=1}^7 \omega_K \varphi^k(L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}) \mathbf{A}(L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}, L_{1j}, L_{2j}, L_{3j}; \tau) \quad (3.15)$$

$$\mathbf{S}_{1j_{II}} = \sum_{k=1}^{\tilde{n}} A_k \sum_{K=1}^7 \omega_K g_{k\alpha_1}(L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}) \mathbf{A}(L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}, L_{1j}, L_{2j}, L_{3j}; \tau) \quad (3.16-3.18)$$

$$\mathbf{S}_{2j_{II}} = \sum_{k=1}^{\tilde{n}} A_k \sum_{K=1}^7 \omega_K g_{k\alpha_2}(L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}) \mathbf{A}(L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}, L_{1j}, L_{2j}, L_{3j}; \tau)$$

$$\mathbf{S}_{3j_{II}} = \sum_{k=1}^{\tilde{n}} A_k \sum_{K=1}^7 \omega_K \mathbf{A}(L_{1k}, L_{2k}, L_{3k}, L_{1j}, L_{2j}, L_{3j}; \tau).$$

En estas últimas cuatro ecuaciones, la comilla en el signo de sumatoria indica que la suma sólo se realiza sobre las celdas que comparten al k -ésimo nodo y la \tilde{n} representa el número total de triángulos en la malla.

¹⁰Veanse por ejemplo las Ecs. 3.8, 3.9 y 3.10, para tener una idea de la forma de las integrales de las que estamos hablando.

La Condición de Electroneutralidad nos proporciona un medio para determinar la precisión de nuestro cálculo. Como hemos visto en la deducción de las ecuaciones electrostáticas de la Sección 2.3, la Ec.2.25 define la densidad de carga superficial sobre las esferas en términos de la carga iónica concentrada en el volumen del electrolito. Esta integral, sustituyendo las definiciones de esta sección para el elemento finito isoparámetro y el triangular, queda como

$$\sigma = -\frac{e\tau^3}{32R^2} \left\{ \sum_I \frac{\Delta\lambda_{3I} \Delta\mu_{3I}}{4} \sum_{K=1}^4 \sum_{L=1}^4 \omega_{KL} \rho_{cal}(\lambda_{3K}, \mu_{3L}) (\lambda_{3K}^2 - 1)(1 - \mu_{3L}^2)(\lambda_{3K}^2 - \mu_{3L}^2) \right\} + \quad (3.19)$$

$$+ \left\{ \sum_{II} 2A_{II} \sum_{K=1}^7 \omega_K \rho_{cal}(\lambda_{3K}, \mu_{3K}) (\lambda_{3K}^2 - 1)(1 - \mu_{3K}^2)(\lambda_{3K}^2 - \mu_{3K}^2) \right\}$$

Nosotros proporcionamos como dato de entrada el valor de la densidad de carga superficial sobre las esferas σ , y para verificar la precisión de nuestro cálculo de la función de distribución de iones en el electrolito, con la Ecuación 3.19, comprobamos que se cumpla la electroneutralidad de la dispersión coloidal. La diferencia porcentual entre la σ de entrada y la σ determinada por electroneutralidad, son una medida de la precisión del cálculo. Dicha diferencia porcentual obtenida con el valor de convergencia de la función de distribución de iones en el electrolito se encuentra alrededor de

$$ErrorRelativoPorcentual(\sigma) = \left[\frac{\sigma_{dato} - \sigma_{calc}}{\sigma_{dato}} \times 100 \right] \approx 5 \times 10^{-5},$$

lo cual representa una precisión de siete cifras significativas.

Los nodos de la malla se numeran de una forma poco convencional, buscando que nodos próximos tengan una numeración más o menos secuencial. Esto simplifica la estructura de la matriz del sistema de ecuaciones, convirtiéndola en una matriz bandada lo que facilita su solución. En la Fig.3.7 aparece un ejemplo de este tipo de numeración. Aunque las ecuaciones no son simétricas respecto del eje $\mu=0$, éstas pueden reescribirse de forma tal que solo se emplee la parte superior de la malla.

Los nodos de la malla se empiezan a numerar desde la capa superior de celdas, de derecha a izquierda. En cada intersección se numera primero el nodo de la intersección y después el nodo que se encuentra por debajo de éste. Después se numeran los nodos que están arriba de las intersecciones de la siguiente línea de celdas. Una vez que se han numerado todos los nodos del dominio, se numeran los nodos sobre la frontera de la esfera y por último los nodos sobre la frontera al infinito.

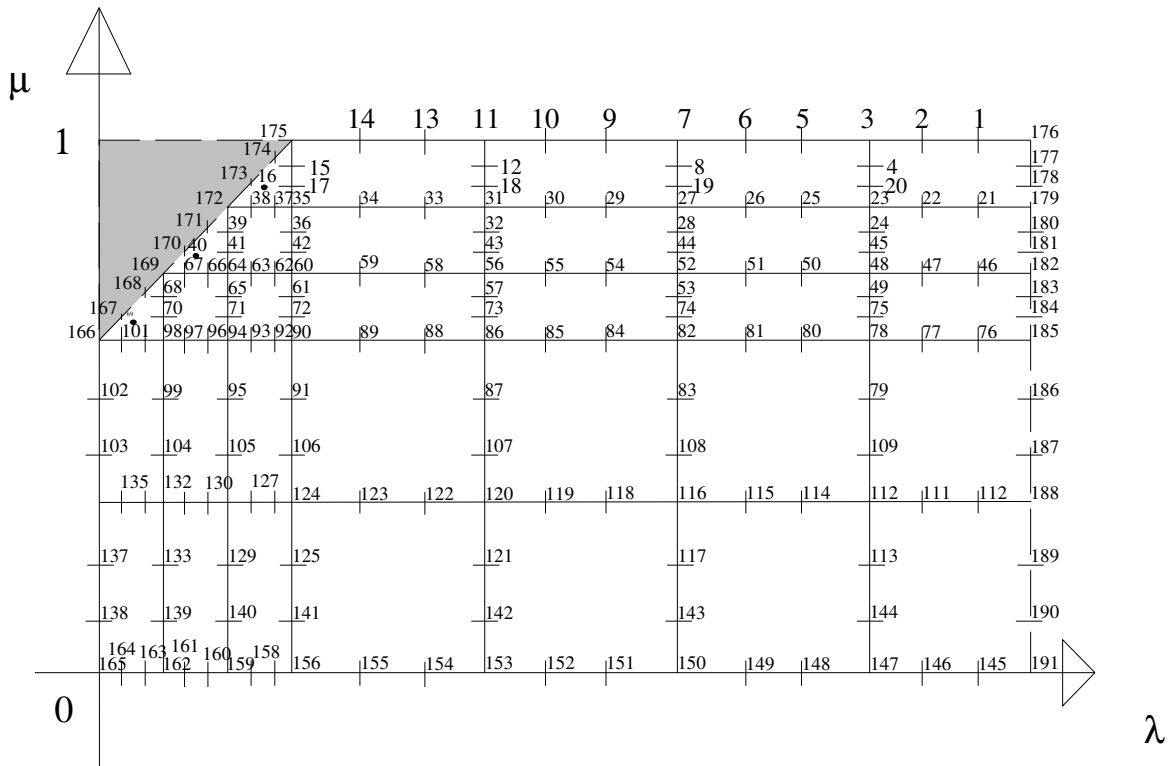


Figura 3.7: Un ejemplo de malla numerada.

3.3 Diferencias Finitas para el caso de Potencial Superficial Constante.

La ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal (**PB**) permite determinar la distribución espacial del potencial electrostático promedio alrededor de una partícula central. En nuestro caso la partícula central es una mancuerna formada por dos partículas coloidales esféricas de radio R , a potencial superficial constante ψ_0 , separadas una distancia τ , e inmersas en un electrolito de iones con carga $\pm ze$ y concentración de iones por cm^3 ρ , en el que el solvente es considerado como un medio uniforme de constante dieléctrica ϵ (Fig.3.8).

Usando el radio de Debye κ^{-1} y $ze/(kT)$ para reducir las unidades de longitud y potencial respectivamente, la Ecuación 2.4 se puede reescribir como:

$$\nabla'^2 \phi = \sinh \phi. \quad (3.20)$$

Donde $\phi = ze\psi/kT$ y la comilla en el operador laplaciano significa que las coordenadas están medidas en unidades de $1/\kappa$. En lo que sigue, todas las distancias cuya notación incluya una comilla están reducidas por κ , e.g., $R' = \kappa R$. Además, definimos otra cantidad adimensional dada por $s = \tau/R = \tau'/R'$.

El potencial ψ se anula a una distancia infinitamente grande de las partículas y, por lo tanto, ϕ tenderá también a cero a distancia infinita.

Podemos considerar que el potencial es constante sobre toda la superficie de las partículas y es independiente de la separación entre las partículas, dependiendo solamente del tipo y concentración del electrolito. Esto puede ocurrir siempre que los iones que forman la carga superficial sobre las esferas sean idénticos a los iones cristalinos de las partículas coloidales y también que no exista ni absorción de contraiones ni carga "intrínseca". Esto es, siempre que las esferas no se encuentren previamente cargadas.

Este caso ocurre frecuentemente, y aún, si existe una absorción específica, hay evidencia teórica (Ref.: [1]) de que el potencial superficial es aún aproximadamente uniforme siempre y cuando la separación τ' no sea demasiado pequeña. Por lo tanto, en ésta sección la condición a la frontera restante elegida es la de potencial constante (i.e. $\phi = \text{constante} = \Phi$, en Ec.3.20) sobre las superficies de las partículas.

Se va a resolver la Ecuación 3.20 en la región exterior a las dos esferas iguales de radio R' , donde la distancia entre los centros es sR' .

Las condiciones a la frontera pueden tomarse en cuenta con mayor sencillez considerando la ecuación en coordenadas dipolares biesféricas (Ref.: [26] página 115), donde

$$x' = \frac{c \sinh t}{\cosh t - \cos u}, \quad y' = \frac{c \sin u \cos v}{\cosh t - \cos u}, \quad z' = \frac{c \sin u \sin v}{\cosh t - \cos u}. \quad (3.21)$$

En estas coordenadas las dos esferas iguales pueden definirse por $t = \pm t_0$, siendo $c = \text{csch}(t_0)$ el radio de cada una y la distancia entre los centros $2c \coth(t_0)$. Así, si R' y s son conocidas, c y t_0 pueden determinarse unívocamente por $4c^2 = R'^2(s^2 - 4)$, $2c \cosh t_0 = s$.

Con esto la transformación a coordenadas dipolares biesféricas queda completamente definida. La región exterior a las esferas está definida en el dominio $-t_0 \leq t \leq t_0$, $0 \leq u \leq \pi$, $0 \leq v \leq 2\pi$.

La solución de (3.20) es axialmente simétrica alrededor del eje x' y por lo tanto independiente de v .

La Ec.(3.20) se convierte en

$$\frac{(\cosh t - \cos u)^3}{c^2 \sin u} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\sin u}{\cosh t - \cos u} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\sin u}{\cosh t - \cos u} \frac{\partial \phi}{\partial u} \right) \right\} = \sinh \phi, \quad (3.22)$$

junto con $\phi=0$ en $t=u=0$ (la condición de frontera al infinito) y $\phi=\Phi$ sobre $t = \pm t_0$ (el potencial sobre la superficie de las esferas).

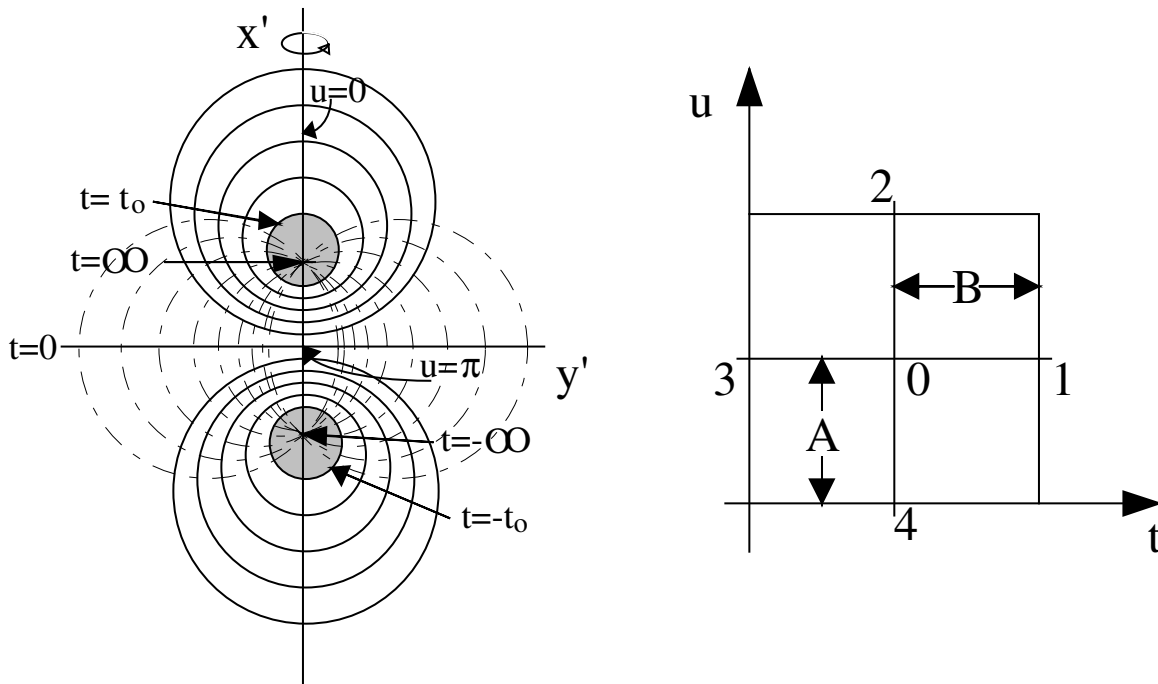


Figura 3.8: Refinamiento de la malla de diferencias finitas y numeración local de los nodos.

ϕ es una función par de u y t , por lo que la ecuación solo debe considerarse en la región $0 \leq u \leq \pi$, $0 \leq t \leq t_0$, con las condiciones a la frontera adicionales

$$\frac{\partial \phi}{\partial u} = 0 \text{ sobre } u = 0, \quad u = \pi, \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \text{ sobre } t = 0.$$

La ecuación de diferencias correspondiente a la ecuación de **PB** anterior se obtiene expresando las derivadas en términos de diferencias finitas. La región $0 \leq u \leq \pi$, $0 \leq t \leq t_0$, es cubierta por un arreglo bidimensional uniforme de puntos ("malla") ubicados sobre la intersección de las líneas $t=m B$ y $u=nA$ (Figura 3.9).

Primeramente construimos las diferencias centradas correspondientes a la primera y segundas derivadas. Para ello supóngase que desarrollamos una función $y(x)$ en un polinomio de Taylor de segundo orden alrededor del punto x_i , evaluando en x_{i+1} y x_{i-1} , y suponiendo $y \in C^3[x_{i-1}, x_{i+1}]$, tenemos

$$y(x_{i+1}) = y(x_i + h) = y(x_i) + hy'(x_i) + \frac{h^2}{2} y''(x_i) + \frac{h^3}{6} y'''(\xi_i^+)$$

para algún punto ξ_i^+ , tal que $x_i < \xi_i^+ < x_{i+1}$, y

$$y(x_{i-1}) = y(x_i - h) = y(x_i) - hy'(x_i) + \frac{h^2}{2} y''(x_i) - \frac{h^3}{6} y'''(\xi_i^-)$$

para algún punto ξ_i^- , tal que $x_{i-1} < \xi_i^- < x_i$. Si sumamos estas ecuaciones los términos que involucran $y(x_i)$ y $y''(x_i)$ se eliminan y una manipulación algebraica sencilla da

$$y'(x_i) = \frac{1}{2h} (y(x_i + h) - y(x_i - h)) - \frac{1}{2h} \frac{h^3}{6} (y'''(\xi_i^+) + y'''(\xi_i^-)).$$

El Teorema del Valor Intermedio puede usarse para simplificar esto aún más

$$y'(x_i) = \frac{1}{2h} (y(x_i + h) - y(x_i - h)) - \frac{h^2}{6} (y'''(\xi_i))$$

para algún punto ξ_i , tal que $x_{i-1} < \xi_i < x_{i+1}$. Esta última fórmula es conocida como la fórmula de diferencias centradas para $y'(x)$.

De igual manera desarrollando una función $y(x)$ en un polinomio de Taylor de tercer orden alrededor del punto x_i , evaluando en x_{i+1} y x_{i-1} , y suponiendo $y \in C^4[x_{i-1}, x_{i+1}]$, tenemos

$$y''(x_i) = \frac{1}{h^2} (y(x_{i+1}) - 2y(x_i) + y(x_{i-1})) - \frac{h^2}{12} (y^{iv}(\xi_i))$$

para algún punto ξ_i , tal que $x_{i-1} < \xi_i < x_{i+1}$. Esta última fórmula es conocida como la fórmula de diferencias centradas para $y''(x)$.

Entonces, las primeras derivadas correspondientes son

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial u} \right)_0 = \frac{1}{A} \left[\mu \delta_u \phi_0 - \frac{1}{6} \mu \delta_u^3 \phi_0 + \dots \right],$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_0 = \frac{1}{B} \left[\mu \delta_t \phi_0 - \frac{1}{6} \mu \delta_t^3 \phi_0 + \dots \right],$$

Las segundas derivadas en términos de las respectivas diferencias son:

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial u^2} \right)_0 = \frac{1}{A^2} \left[\mu \delta_u^2 \phi_0 - \frac{1}{12} \delta_u^4 \phi_0 + \dots \right],$$

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \right)_0 = \frac{1}{B^2} \left[\mu \delta_t^2 \phi_0 - \frac{1}{12} \delta_t^4 \phi_0 + \dots \right],$$

donde (véase la Fig. 3.8 para identificar los subíndices con los nodos de cada celda de la malla)

$$\mu \delta_u \phi_0 = 1/2 (y(x_{i+1}) - y(x_{i-1})) = 1/2(\phi_2 - \phi_4),$$

$$\mu \delta_u^2 \phi_0 = y(x_{i+1}) + y(x_{i-1}) - 2y(x_i) = \phi_2 + \phi_4 - 2\phi_0$$

en forma similar:

$$\mu \delta_t \phi_0 = 1/2 (\phi_1 - \phi_3),$$

$$\mu \delta_t^2 \phi_0 = \phi_1 + \phi_3 - 2\phi_0$$

Después de sustituir y dividir por el coeficiente de ϕ_0 , la ecuación en su forma final resulta

$$\begin{aligned} & \frac{A^2}{2(A^2 - B^2)} \left[1 - \frac{B \sinh t}{2(\cosh t - \cos u)} \right] \phi_1 + \frac{B^2}{2(A^2 - B^2)} \left[1 + \frac{A \operatorname{csc} u (\cos u \cosh t - 1)}{2(\cosh t - \cos u)} \right] \phi_2 + \\ & + \frac{A^2}{2(A^2 - B^2)} \left[1 + \frac{B \sinh t}{2(\cosh t - \cos u)} \right] \phi_3 + \frac{B^2}{2(A^2 - B^2)} \left[1 - \frac{A \operatorname{csc} u (\cos u \cosh t - 1)}{2(\cosh t - \cos u)} \right] \phi_4 + \\ & + \Delta_0 = \phi_0 + \frac{A^2 B^2 c^2 \sinh \phi_0}{2(A^2 + B^2)(\cosh t - \cos u)^2} \end{aligned}$$

donde Δ_0 incluye las diferencias finitas de orden mayor que 2.

De esta manera la ecuación anterior puede escribirse por simplicidad como

$$a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + a_3 \phi_3 + a_4 \phi_4 - \phi_0 - 2 a_0 c^2 \sinh \phi_0 + \Delta_0 = 0, \quad (3.23)$$

donde a_0, a_1, a_2, a_3 y a_4 están definidas a partir de nuestra ecuación anterior, identificando términos.

Esta ecuación define la relación entre todos los puntos sobre la malla cubriendo la región $0 \leq u \leq \pi$, $0 \leq t \leq t_0$, y las condiciones a la frontera pueden reescribirse también como aparece en la Figura 3.9.

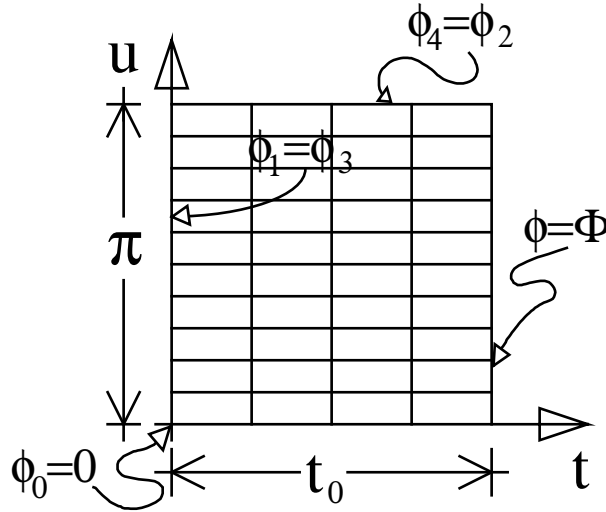


Figura 3.9: Malla y condiciones de Frontera empleadas para resolver la Ec.(3.23).

Nosotros hemos numerado los nodos de la malla de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo, de modo que si el renglón j crece hacia arriba y la columna i hacia la derecha, el l -ésimo nodo en la intersección (i, j) será $l=(n-j+1)m-i$ y sus vecinos $l+m, l+1, l-m$ y $l-1$ en las intersecciones $(i, j-1), (i-1, j), (i, j+1)$ y $(i+1, j)$ respectivamente.

De donde, llamando w a la función de entrada, la Ecuación (3.23) se escribe como

$$R_l = w_l + 2a_{0_l} c^2 \sinh w_l - a_{4_l} w_{l+m} - a_{3_l} w_{l+1} - a_{2_l} w_{l-m} - a_{1_l} w_{l-1}, \quad (3.24)$$

en la que hemos llamado R_l al residuo Δ_0 en la intersección (i, j) . Para l desde 1 hasta l_{total} , con $l_{\text{total}}=m(n+1)$ el número total de nodos de la malla. Las condiciones a la frontera quedan:

para los nodos sobre la frontera en $t=0$: Si $\text{modulo}(l,m)=0$ entonces $w_{l+1}=w_{l-1}$,

para los nodos próximos a la esfera en $t=t_0$: Si $\text{modulo}(l,m)=1$ entonces $w_{l-1}=w_0$,

para los nodos próximos a la frontera en $u=0$: Si $l \geq (mn+1)$ entonces $w_{l+m} = w_{l-m}$,

para los nodos próximos a la frontera en $u = 2\pi$: Si $l \leq m$ entonces $w_{l-m} = w_{l+m}$,

y para los nodos vecinos al punto en infinito: Si $l=l_{\text{total}}-1$, $w_{l+1} = 0$ y si $l=l_{\text{total}}-m$ $w_{l+m}=0$.

Analizando el conjunto de ecuaciones en (3.24), observamos que se trata de un sistema de ecuaciones algebraicas, el cual puede ser resuelto empleando el método de Newton-Raphson.

Si suponemos que R_l es un pequeño residuo, se le puede desarrollar en serie de Taylor de modo que

$$R_l(w_l^{(1)}) = R_l(w_l^{(0)}) + \sum_{k=1}^{l_{\text{max}}} \frac{\partial R_l(w_l^{(0)})}{\partial w_k} (w_k^{(1)} - w_k^{(0)}) \approx 0, \quad (3.25)$$

donde los superíndices (0) y (1) representan dos iteraciones sucesivas.

Definiendo la matriz jacobiana como $\mathbf{J}_{l,k}^{(r)} = \frac{\partial R_l(w_l^{(r)})}{\partial w_k}$ resulta

$$\mathbf{J}_{l,k}^{(0)} = \delta_{l,k} + 2a_{0l} c^2 \cosh w_l^{(0)} \delta_{l,k} - 4a_{4l} \delta_{l+m,k} - a_{3l} \delta_{l+1,k} - a_{2l} \delta_{l-m,k} - a_{1l} \delta_{l-1,k}$$

con $\delta_{l,k}$, $\delta_{l+m,k}$, $\delta_{l+1,k}$, $\delta_{l-m,k}$, $\delta_{l-1,k}$, las deltas de Kroenecker de l,k , $l+m,k$, $l-m,k$ y $l-1,k$, respectivamente.

Multiplicando en la Ec.3.25 por la matriz jacobiana inversa

$$\Delta w_l^{(0)} = -\sum_{k=1}^{l_{\text{total}}} [\mathbf{J}_{l,k}^{(0)}]^{-1} R_l(w_l^{(0)}) \quad \text{con: } \Delta w_1^{(0)} = w_1^{(1)} - w_1^{(0)} .$$

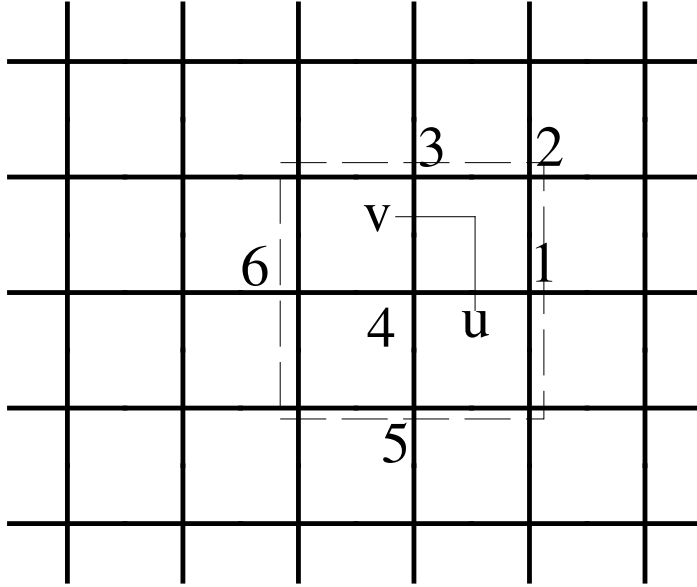
Pero es más sencillo resolver el sistema de ecuaciones sin invertir la jacobiana, por lo que mejor usamos

$$\sum_{k=1}^{l_{\text{total}}} \mathbf{J}_{l,k}^{(r)} \Delta w_l^{(r)} = -R_l(w_l^{(0)}). \quad (3.26)$$

Resolvemos entonces (3.26) iterativamente para $\Delta w_1^{(r)}$ hasta que $\|\Delta \vec{w}^{(r)}\| \approx 0$.

De esta manera, la matriz jacobiana, que se modifica en cada iteración, mueve al vector $\Delta w_1^{(r)}$ en la dirección que cancela el residuo R_l y como no hemos hecho ninguna aproximación sobre las w_1 , el carácter no lineal de la Ecuación 3.23 se mantiene. Además el sistema de Ecuaciones 3.26 se resuelve simultáneamente y no nodo por nodo como en la técnica de relajación empleada por Hoskin (Ref.: [22]).

Para determinar los valores del potencial en puntos distintos de los nodos de la malla se empleó la técnica de interpolación bivariada de seis puntos. A la malla empleada se le asocia una nueva malla tal que la celda de interés de esta nueva malla incluye la celda en que se encuentra el punto (u,v) donde queremos interpolar la función $g(u,v)$ y una celda vecina localizada en el renglón inferior, en la columna justo a la izquierda de dicha celda.



Numerando los nodos como se muestra en el esquema la interpolación queda como

$$g(u, v) = \frac{v(v-1)}{2} g(u_5, v_5) + \frac{u(u-1)}{2} g(u_6, v_6) + (1+uv-u^2-v^2)g(u_4, v_4) + \frac{u(u-2v+1)}{2} g(u_1, v_1) + \frac{v(v-2u+1)}{2} g(u_3, v_3) + uv g(u_2, v_2)$$

para los puntos (u,v) que quedan en las celdas de las fronteras, se emplean las condiciones a la frontera del problema, para proporcionar los valores de $g(u_5, v_5)$ y $g(u_6, v_6)$.

Finalmente para determinar la densidad superficial de carga en la superficie de contacto con los iones, consideramos que ésta viene determinada por la derivada normal del potencial sobre dicha superficie

$$\sigma = -\frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\partial \psi}{\partial n} \Big|_{Sup. Esf.}$$

En este sistema coordenado ésta viene dada por

$$\sigma = -\frac{\epsilon}{4\pi} \left[-\frac{(\cosh t - \cos u)}{\tau/2} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right]_{t_0}$$

Donde en este caso $t=t_0$ representa a la esfera coloidal del lado derecho. La derivada parcial dentro del corchete fue determinada con la fórmula de la diferencia de tres puntos, para el punto inicial de la derivada

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} \Big|_{t=t_0} = \frac{1}{2h_t} [\psi(t_0 - 2h_t) - 4\psi(t_0 - h_t) + 3\psi(t_0)]$$

Capítulo 4

Resultados y Conclusiones

En este capítulo presentamos los resultados para la fuerza entre dos esferas con la misma densidad de carga constante sobre su superficie, obtenidos empleando una técnica de elemento finito, al resolver la versión integral de la ecuación de **PB**. También presentamos resultados para la distribución de contraiones alrededor de las esferas coloidales y del potencial electrostático a la distancia de máximo acercamiento de los iones sobre las esferas en función del ángulo.

Para el caso de dos esferas con potencial constante sobre su superficie, mostramos distribuciones de contraiones alrededor de las esferas coloidales y de la densidad de carga eléctrica superficial sobre las esferas en función del ángulo. Para éste caso, resolvemos con la técnica de diferencias finitas la versión diferencial de la ecuación de **PB**. No reportamos los resultados para la fuerza al resolver este caso por diferencias finitas, debido a la falta de resolución global entre nodos implícita en ésta técnica. Finalmente, presentamos una sección de conclusiones.

4.2 Las Esferas Coloidales a Carga Constante

En esta sección presentamos los resultados obtenidos al resolver la Ecuación Integral de **TPE HNC/MS** para la distribución de iones puntuales alrededor de dos esferas coloidales con distribución superficial de carga constante, inmersas en una solución electrolítica simétrica 1:1, utilizando la técnica de elemento finito descrita en el Capítulo 3. Como se mencionó en el Capítulo 2 Sección 2.3, para iones puntuales la TPE HNC/MS se reduce a la Ecuación de PB.

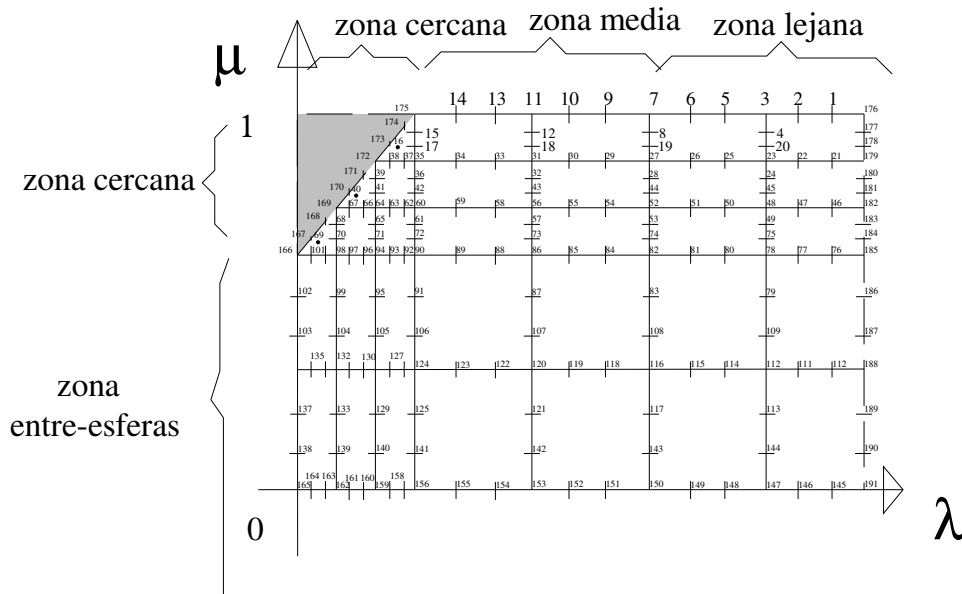


Figura 4.0: Las zonas en las que se ha subdividido el dominio de la solución. En ésta (moviéndonos en la dirección en la que crece λ), la zona cercana consta de tres capas de celdas de elemento finito, la zona media de dos capas de celdas y la zona lejana de dos capas de celdas. Mientras que, moviéndonos en la dirección en la que crece μ , la zona entre-esferas consta de 4 capas y finalmente la zona cercana a las esferas de 3 capas. La numeración de los nodos es la misma que en la Figura 3.7.

La malla graduada de elemento finito que se empleó consta de cuatro regiones que llamamos, por comodidad, la región entre-esferas (con 8 capas de celdas de elemento finito), la región cercana (con 7 capas de celdas de elemento finito en la región triangular), la media (con dos capas) y la lejana (con cuatro capas de celdas de elemento finito), ver Fig.4.0. Aunque el número de capas por región se mantuvo, los tamaños de estas regiones varían, dependiendo de la concentración del electrolito. La región cercana consta de siete

capas de celdas de elemento finito, siendo una de ellas la capa triangular que cubre la superficie de las esferas. De modo que situándonos sobre el eje de simetría, del lado exterior de las esferas, **para la concentración de electrolito de 1M**, comienza la región media con la capa de celdas isoparamétricas que inicia en la dirección de λ sobre la superficie de la esfera, sobre la línea de $\lambda=1+(2R+a)/\tau$ (esto es, partiendo de la distancia de máximo acercamiento de los iones, ver Fig.2.5b), y termina a seis diámetros iónicos de ésta y consta sólo de dos capas de celdas de elemento finito. La región lejana que empieza entonces a seis diámetros iónicos de las esferas se extiende, siempre en la dirección de λ mayor, hasta una distancia de veinte diámetros iónicos y consta de cuatro capas. Hacia la región interior entre las esferas la zona cercana que se encuentra entre $\lambda=1$ y $\lambda=1+(2R+a)/\tau$, constituida por elementos triangulares e isoparamétricos, se consideró siempre que la frontera de las esferas debía quedar definida con suficiente resolución pues es en esa zona próxima a las esferas donde debemos tener la máxima precisión para determinar $g_-(\lambda, \mu; \tau)$. Esto se logra dividiendo la superficie de las esferas en siete partes iguales a lo largo de la dirección μ . Es claro de la Figura 4.0 que si se refina la malla en la zona cercana, de manera natural el refinamiento se extiende a toda la malla, al extender ese refinamiento a las zonas entre-esferas, media y lejana, por lo que no se puede escoger una malla muy refinada en la zona cercana sin incrementar el número total de nodos en forma significativa¹¹. Mientras que en la dirección de μ la región entre-esferas está definida por la zona que parte de la superficie de máximo acercamiento de los iones de una de las esferas, (a lo largo de la línea $\mu=+(1-2R/\tau)$), y llega hasta la superficie de máximo acercamiento de los iones de la otra, (a lo largo de la línea $\mu=+(1-2R/\tau)$). El número de capas dependiendo de la separación de las esferas, desapareciendo cuando las esferas entraban en contacto. Para la mayoría de las separaciones entre esferas consideradas, fue suficiente tomar ocho capas de celdas de elemento finito para esta zona. Por simetría la misma discretización se hace para μ entre 0 y -1 que la empleada en la región desde $\mu=0$ a $\mu=1$. Como la recta que define la frontera de las esferas es una recta de pendiente 1, la discretización en las direcciones de μ y λ es igual para la región entre-esferas.

¹¹ Por ésta razón conviene para futuros cálculos no mezclar distintos tipos de elementos finitos (triangulares e isoparamétricos en nuestro caso), los triangulares son ideales para éste dominio.

Para la concentración de electrolito de 0.01M, la capa de celdas isoparamétricas de la región media, se inicia en la dirección de λ , sobre la línea de $\lambda=1+(2R+a)/\tau$ que define la esfera de máximo acercamiento de los iones y termina a doce diámetros iónicos de ésta. La región lejana que empieza entonces a dieciocho diámetros iónicos de las esferas se extiende hasta una distancia de noventa y cuatro diámetros iónicos. Mientras que en la región entre-esferas, para la mayoría de las separaciones entre esferas consideradas fue suficiente considerar también ocho capas de celdas de elemento finito para esta zona. Como solo empleamos la parte superior del dominio para nuestros cálculos, el número de capas considerado en realidad en ésta región es de cuatro.

Si llamamos **nza** al número de capas en la región entre esferas, **nsc1** al número de capas en la región cercana, **nsc2** al número de capas en la región media y **nsc3** al número de capas en la región lejana, el número total de celdas en la malla viene dado por

$$\text{No.celdas}=\text{nza}(\text{nsc1}+\text{nsc2}+\text{nsc3})+\text{nsc1}(\text{nsc2}+\text{nsc3}+1)+0.5(\text{nsc1}-1)(\text{nsc1}).$$

Y el número total de nodos por

$$\text{No.nodos}=5(\text{nsc1}+\text{nza})(\text{nsc2}+\text{nsc3})+3(3\text{nsc1}+\text{nsc2}+\text{nsc3}+\text{nza})+5\text{nsc1}(\text{nza}+0.5(\text{nsc1}-1)).$$

En total esto representa para el caso considerado **122 celdas** de elemento finito cúbico o sea **668 nodos**. Tomando en cuenta los arreglos vectoriales y matriciales definidos en el programa de computadora, la cantidad de memoria empleada puede estimarse aproximadamente (no se han tomado en cuenta cantidades escalares, ni constantes, ni los arreglos de enteros empleados) como

$$\text{Memoria}=[72\text{No.celdas}+0.5\text{No.nodos}(\text{No.nodos}+1)] \times 128 \text{ Bytes}.$$

Sustituyendo para la malla considerada esto resulta ser **Memoria=29,725,440 Bytes**.

Conviene mencionar aquí que se llegó a esta dosificación de la malla optimizando los recursos de memoria disponibles (32 Megabytes), para los cuales las oscilaciones en la función de distribución asimétrica de tres partículas, debidas a error numérico, desaparecen, y los resultados se mantienen para mallas mas densas a partir de ésta. Este procedimiento de optimización de la malla requería mucho tiempo y cuidado en la elección de la malla apropiada. Este era necesario pues de lo contrario, trabajar con una malla mas densa de lo requerido saturaba la memoria disponible, haciéndose necesario recurrir al disco duro para manejar la

información que no cabía en la memoria¹². Lo cual consume mucho tiempo pues las funciones de entrada-salida en la computadora empleada tienen la mínima prioridad de ejecución, originándose un crecimiento desmedido en el tiempo total de ejecución.

En estas condiciones optimizadas, realizar una corrida para un conjunto de parámetros dado representaba un tiempo de procesamiento de aproximadamente 6 horas, desde la generación de la solución de entrada hasta la convergencia del proceso iterativo. En todos los cálculos, salvo que se señale otra cosa se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: la constante dieléctrica del agua, considerada como un medio continuo uniforme $\epsilon=78.5$, la temperatura $T=298\text{K}$ (25°C), el radio iónico $a=4.25\text{\AA}$. Los parámetros que se modificaron fueron la concentración molar del electrolito ρ , el radio de las esferas coloidales R , la separación τ entre los centros de las esferas, y la densidad de carga superficial σ . En la Figura 2.3 aparece un esquema de la geometría del sistema al que hacemos referencia.

Con objeto de comparar los resultados de la teoría **TPE HNC/MS** con los obtenidos por Verwey y Overbeek en la aproximación *lineal* de la ecuación de **PB**, determinamos la fuerza de interacción entre las esferas coloidales, en función de la separación entre las mismas, para una concentración molar del electrolito de $\rho=0.01\text{M}$, densidad de carga de $\sigma=0.018\text{ C/m}^2$ y para radios de las esferas coloidales de: $R=5, 7, 10$ y 20\AA (Ref.: [33]). Dicha comparación aparece en la gráfica de la Figura 4.1 para 7 y 10\AA . Como se recordará la solución de **VO** en multipolos se ha truncado anulando los momentos dipolar y cuadrupolar. Por tal razón, **VO** deja de ser válida, pues las capas iónicas que constituyen la carga sobre ambas esferas comienzan a traslaparse originando contribuciones correspondientes a dichos multipolos para distancias pequeñas entre esferas. En particular para $\tau-2R < a$ **VO** no presentan solución, nosotros sí. Por lo que dentro de esta región esta ecuación no admite comparación con la teoría de **TPE HNC/MS**, y de ahí que no aparezcan puntos para la solución de **VO** en dicha región. Para $\rho=0.01\text{M}$ y para los radios 5, 7, 10 y 20\AA , κR (κ el inverso del radio de Debye) toma los valores 0.1644, 0.2302, 0.3288 y 0.6577, respectivamente. De acuerdo con Verwey y Overbeek (Ref: [1]) la fuerza determinada por ellos, podía emplearse con seguridad hasta para valores de

¹² Este procedimiento se conoce como paginación.

$\kappa R=1$, y si la interacción es débil (grandes distancias), aún hasta de $\kappa R=10$. Como se verá adelante, ésta apreciación es demasiado optimista.

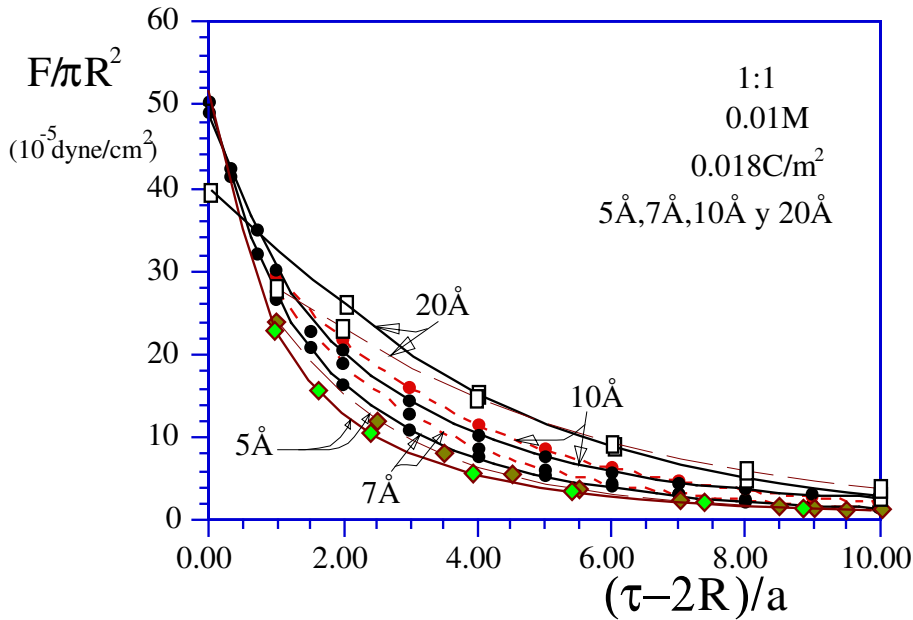


Figura 4.1 La fuerza entre dos esferas con la misma densidad de carga superficial constante $\sigma=0.018 \text{ C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, en función de la distancia entre ellas. Las curvas mostradas son para radios de las esferas de 5 Å, 7 Å, 10 Å y 20 Å. La línea sólida es el resultado para **TPE HNC/MS** y la línea punteada corresponde al resultado *lineal* de **PB**, propuesto por Verwey y Overbeek, (**VO**).

En la Figura 4.1, se aprecia que mientras más grande es el valor de $\kappa(\tau-2R)$, esto es, mientras las esferas se encuentran más separadas y también cuando κR es más pequeña, mejora la aproximación lineal de **VO** respecto a **TPE HNC/MS**, coincidiendo prácticamente ambas teorías. Sin embargo, para distancias cortas, aún para densidades de carga tan pequeñas como 0.018 C/m^2 , la validez de la solución lineal para valores hasta de $\kappa R=1$, es cuestionable. Por ejemplo, para $\tau-2R=a$ y $\kappa R=0.6577$ ($R=20 \text{ Å}$, Ref.: [33]) la fuerza obtenida por **VO** está 17% por debajo de la de **TPE HNC/MS**.

Como mencionamos anteriormente la causa de estas diferencias, puede ser la cancelación de los términos dipolar y cuadrupolar en la aproximación. Además de que la estimación de \mathbf{VO} fue hecha para potencial constante sobre las esferas y para poder extender su cálculo al caso de esferas a carga constante suponen un potencial promedio constante sobre su superficie.

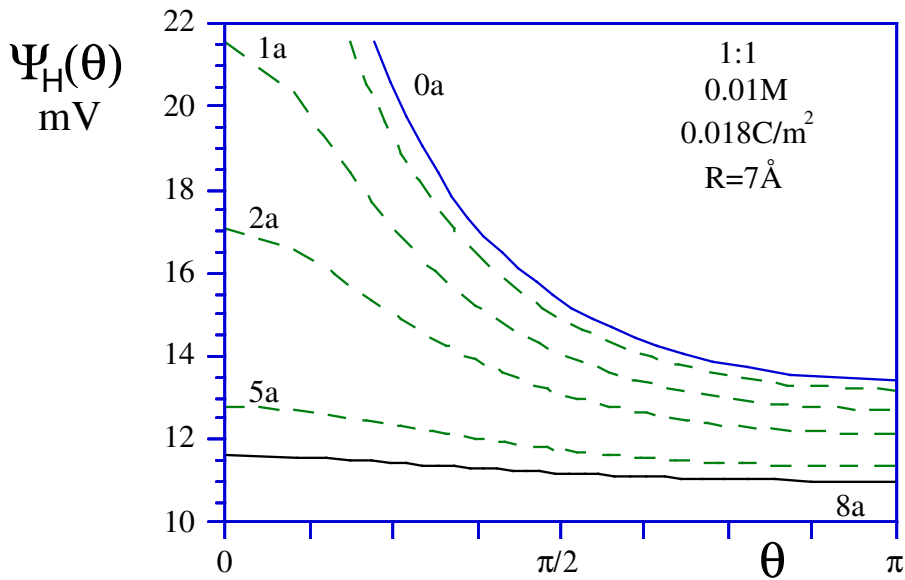


Figura 4.2a Polarización del potencial ψ_H sobre las esferas coloidales, en función del ángulo azimutal θ medido a partir del eje de simetría que las une (Ver Fig.2.5a). Las esferas son de 7Å de radio, con la misma densidad de carga superficial constante $\sigma=0.018\text{C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 0.01M, de iones puntuales. Las diferentes curvas son para distintas separaciones entre las esferas, desde 0a hasta 8a.

En las Figuras 4.2a a 4.3b se aprecia claramente que el potencial sobre la superficie de las esferas, a ésta concentración de 0.01M, para los radios de 7\AA y 10\AA , puede considerarse prácticamente constante sólo para separaciones entre las superficies de las esferas ($\tau\text{-}2R$), mayores a ocho diámetros iónicos. También se puede apreciar en dichas figuras que para separaciones entre las esferas menores o iguales a un diámetro iónico, se tienen las máximas variaciones del potencial sobre la superficie de las esferas coloidales. De donde ésta aproximación adicional, de suponer un potencial promedio constante sobre la superficie de las esferas, debe ser una de las causas importantes del mal desempeño de la fuerza obtenida por **VO**.

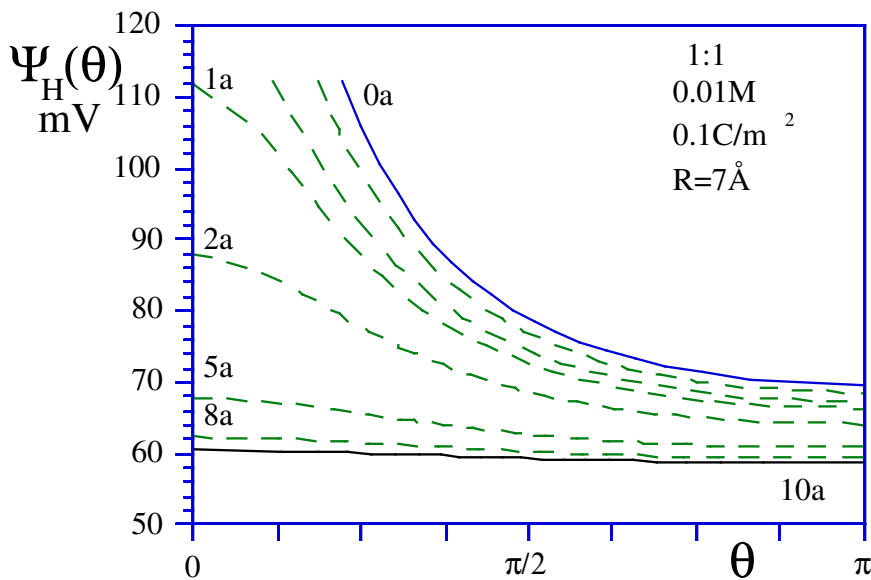


Figura 4.2b Polarización del potencial Ψ_H sobre las esferas coloidales, en función del ángulo azimutal θ , las esferas son de 7\AA de radio, densidad de carga superficial constante $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, en un electrolito 1:1, 0.01M, de iones puntuales. Las curvas son para distancias entre las esferas desde $0a$ hasta $10a$.

Como ya mencionamos, en estas figuras el potencial Ψ_H de las esferas puede considerarse constante sólo para separaciones entre las superficies de las esferas ($\tau\text{-}2R$) mayores a ocho diámetros iónicos, aún para cargas altas sobre las esferas (Figuras 4.2b y 4.3b). En todas estas gráficas podemos observar que, para $\theta=0$, el valor del potencial Ψ_H va de un máximo para $\tau\text{-}2R=a$ hasta prácticamente la mitad de dicho valor para la

máxima separación en todos los casos. Puede observarse que a medida que $\tau-2R$ crece, $\Psi_H(\theta)$ tiende a una línea horizontal, i.e. la polarización de las esferas desaparece en esferas aisladas.

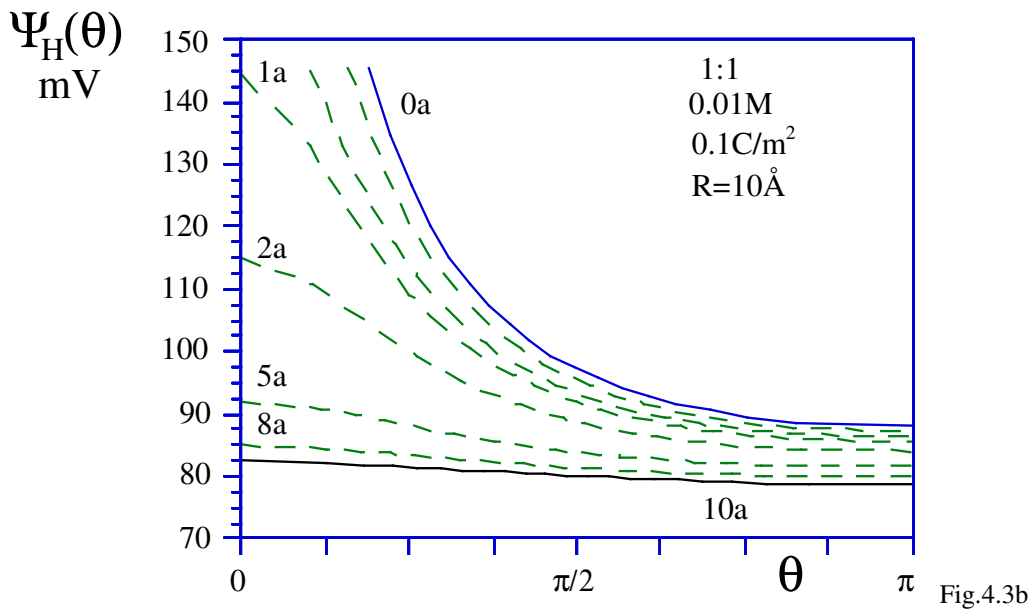
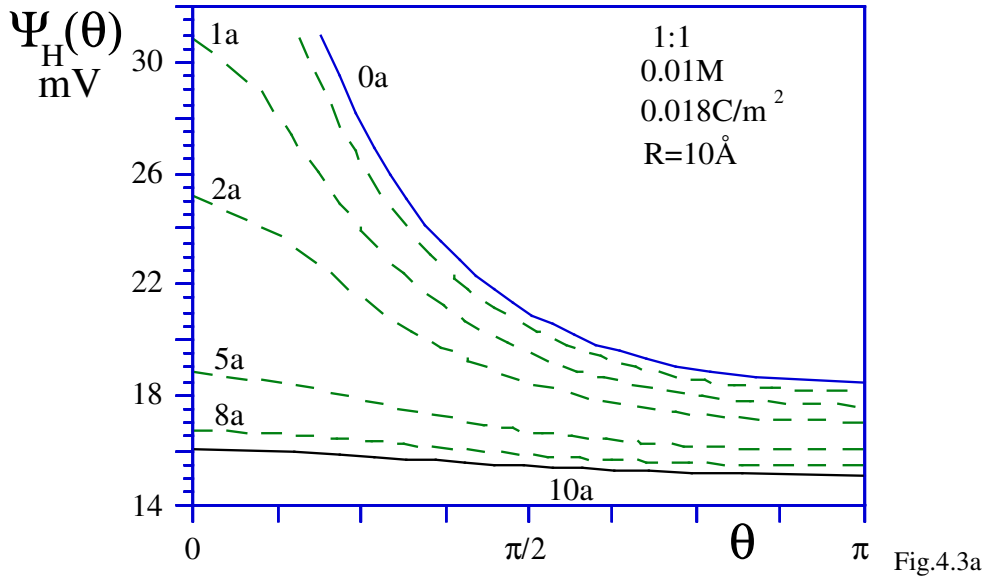


Figura 4.3: Polarización del potencial $\Psi_H(\theta)$ sobre las esferas coloidales de 10\AA de radio, con densidad de carga superficial constante en a) de $\sigma=0.018\text{C/m}^2$ y en b) de $\sigma=0.1\text{C/m}^2$. Inmersas en un electrolito 1:1, 0.01M, de iones puntuales. Para diferentes distancias entre las esferas, las curvas son para distancias entre las esferas desde $0a$ hasta $10a$.

Claramente **TPE HNC/MS** para dos esferas infinitamente distantes debe reducirse a la ecuación **HNC-MS** para una esfera. El valor de ψ_H calculado con **TPE HNC/MS** para separaciones mayores a ocho diámetros iónicos coincide con el valor reportado por González-Tovar, et.al., (Ref.: [19]) de **HNC-MS** para una sola esfera, como esperábamos. De lo anterior podemos concluir que el uso de un potencial ψ_H promedio tomado como constante, en la teoría **VO** (Sección 2.2.3) no es muy adecuada. La aproximación de **VO** será válida sólo si las dobles capas de las esferas interaccionan débilmente. Es interesante notar que tradicionalmente se considera el espesor de la doble capa de una esfera del orden del radio de Debye. Para esta concentración de 0.01M, $\kappa_{\rho=0.01M}^{-1} \approx 8a$. Sin embargo esto no parece ser muy realista, ya que según se aprecia en las Figuras 4.1 y 4.4, a esa separación la fuerza entre las esferas no se anula y disminuye muy lentamente en esa región.

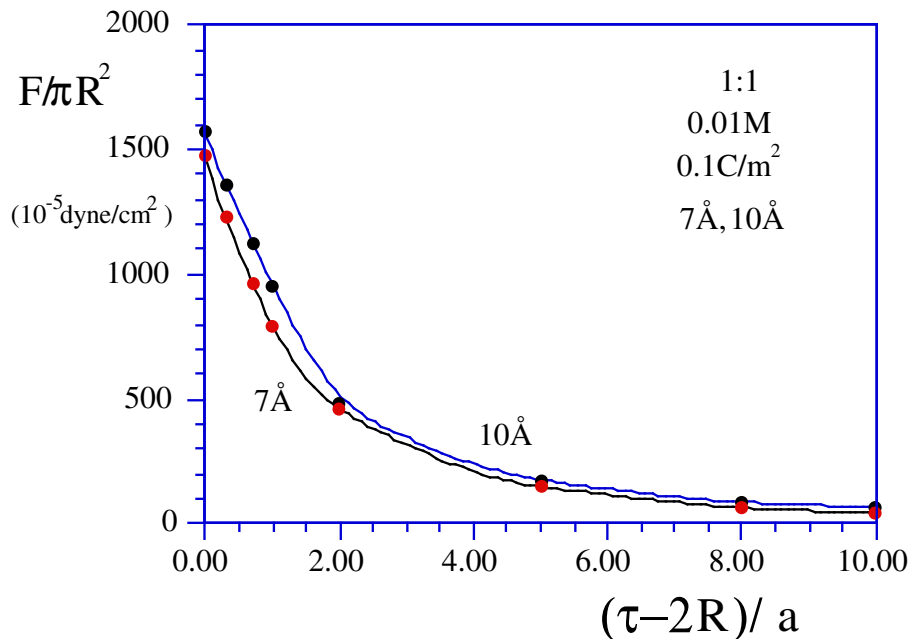
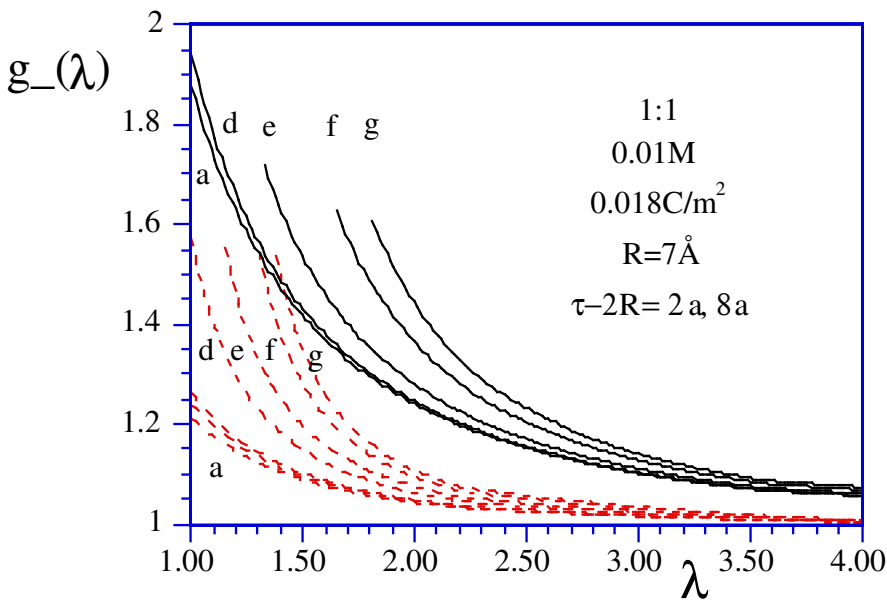


Figura 4.4 La fuerza obtenida con **TPE HNC/MS** entre dos esferas con la misma densidad de carga superficial constante, $\sigma=0.1C/m^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, en función de la distancia entre ellas. Las curvas mostradas son para radios iguales de las esferas de 7Å y 10Å.

Otra observación importante, es que en la Figura 4.1 la fuerza por unidad de área entre esferas de 7Å de radio, llega a superar a la fuerza por unidad de área correspondiente a la de esferas con radios de 10Å. Mientras que para densidad superficial de carga alta, (Fig.4.4), este cruzamiento de las curvas no ocurre. Este efecto es

artificial. Al ser débil la fuerza para densidades superficiales de carga bajas, ésta cambia relativamente poco, tanto con el tamaño de las esferas como con la separación entre ellas, por lo que es el término R^2 del denominador de la expresión para la presión el origen de éste artificio.

Comparando las Figs.4.1 y 4.4 encontramos que si, a las mismas condiciones de radio y concentración de electrolito, se incrementa la densidad superficial de carga sobre las esferas, desde $\sigma=0.018C/m^2$ a $\sigma=0.1C/m^2$, se puede observar un cambio dramático en la intensidad de la fuerza. No obstante que la densidad de carga superficial se ha incrementado aproximadamente sólo en 5.5 veces, en la Figura 4.4 comparando las escalas correspondientes en las Figuras 4.1 y 4.4 es fácil constatar que la fuerza se ha multiplicado casi por un factor de 30 veces.



4.5a Perfil de densidad reducida de contraiones para un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, alrededor de dos esferas de radio 7\AA , con la misma densidad superficial constante $0.018C/m^2$, en función de λ . Las curvas a, b, c, d, e, f y g son para valores de $\mu=0, 0.6\alpha, 0.8\alpha, 1-\alpha, 1-0.6\alpha, 1-0.2\alpha$ y 1, respectivamente. Las curvas continuas son para distancias entre las esferas de $\tau-2R=2a$ y las punteadas para $\tau-2R=5a$.

En las Figuras 4.5a a 4.6b se muestran los perfiles de densidad reducida de contraión para un electrolito 1:1, 0.01M, de iones puntuales alrededor de dos esferas de $R=7\text{\AA}$ ó 10\AA y $\sigma=0.018C/m^2$ ó $0.1C/m^2$. Estas curvas, marcadas con las letras "a" a la "g", son funciones de la coordenada λ que se han obtenido manteniendo fijos distintos valores de la coordenada μ . Los valores de μ a los que corresponden estas curvas son: $\mu=0, 0.6\alpha, 0.8\alpha, 1-\alpha, 1-0.6\alpha, 1-0.2\alpha$ y 1, respectivamente. Tal que $\alpha \equiv 2(R+a/2)/\tau$ es el parámetro

definido anteriormente en la Sección 2.3. Para su comparación aparecen en cada figura, dos grupos de curvas correspondientes a dos distintas separaciones entre las superficies de las esferas. Dichas separaciones son: $\tau-2R=2a$ y $5a$. Para mayor claridad, en el caso $\tau-2R=2a$ no aparecen las curvas para $\mu=0.6\alpha$ y $\mu=0.8\alpha$, sin embargo el comportamiento de todas las curvas es similar a las del caso $\tau-2R=5a$.

Se observa que en general la concentración de contraiones es mayor cuando las esferas están más próximas que cuando se encuentran más alejadas. Haciendo referencia una vez más a la Figura 2.3, los valores de $\lambda=cte$ corresponden a elipses cuyos focos son los centros de las esferas. Asimismo, los valores de $\mu=cte$ corresponden a distintas hipérbolas cuyos focos también son los centros de las esferas. Tenemos entonces en la Figura 4.5a, que los puntos localizados sobre las diferentes curvas de la "a" a la "d", para los que $\lambda=1$ (la elipse degenerada en recta, que une los centros de las esferas), proporcionan el valor del perfil de densidad reducida de los contraiones, $g_{-}(\lambda=1)$, a lo largo de la línea que une ambas esferas. Mientras que toda la curva "g", $\mu=1$, corresponde al perfil a lo largo del mismo eje, pero partiendo de la parte exterior de las esferas y alejándose de ellas a medida que crece el valor de λ .

Los primeros puntos a la izquierda de las curvas "e" y "f" son valores de contacto de la concentración reducida de los contraiones en dos puntos diferentes alrededor de cada una de las esferas. De modo que si nos movemos a lo largo del eje de simetría de las esferas, el perfil de contraiones tiene un mínimo en el punto que se encuentra justo a la mitad de la distancia entre las dos esferas coloidales, $\lambda=1$, $\mu=0$ (en la curva "a"), sube hasta alcanzar un máximo en el punto de contacto con la esfera, $\lambda=1$, $\mu=1-\alpha$ (en la curva "d"), y continuando sobre este eje, pero pasando entonces al lado exterior de las esferas coloidales en $\lambda=1+\alpha$, $\mu=1$ (en la curva "g"), empieza con un valor más pequeño, del que alcanzó al entrar en contacto con las esferas por la parte interior, y de ahí decae monótonicamente a 1 a medida que aumenta λ . Ver Fig.4.5b.

Para apreciar el comportamiento del perfil de densidad reducida de los contraiones alrededor de las esferas coloidales, basta con observar el primer punto sobre las curvas "d", "e", "f" y "g", ya que estos corresponden a los valores de contacto de dicho perfil (Ver Fig.4.5b). Podemos observar que la concentración de contraiones

en el contacto es mayor entre las esferas y disminuye monótonicamente hasta un mínimo en la parte exterior de las mismas. Este cambio en los valores de contacto del perfil de densidad de contraiones casi no es apreciable cuando las esferas se encuentran alejadas ($\tau-2R=5a$), pero resulta muy evidente cuando se encuentran próximas ($\tau-2R=2a$). Esta es una consecuencia de la polarización superficial del potencial electrostático promedio, debida a que hemos considerado la densidad de carga superficial constante. Tomando en cuenta que la distancia radial r_2 , al centro de la esfera del lado derecho (véase Fig. 2.3), es $r_2=(\lambda-\mu)\tau/2$, se puede apreciar de las gráficas de la Figura 4.5a este comportamiento monótono del perfil de densidad para distintas distancias radiales, r_2 . Dicho comportamiento aparece esquematizado en la Fig.4.5c.

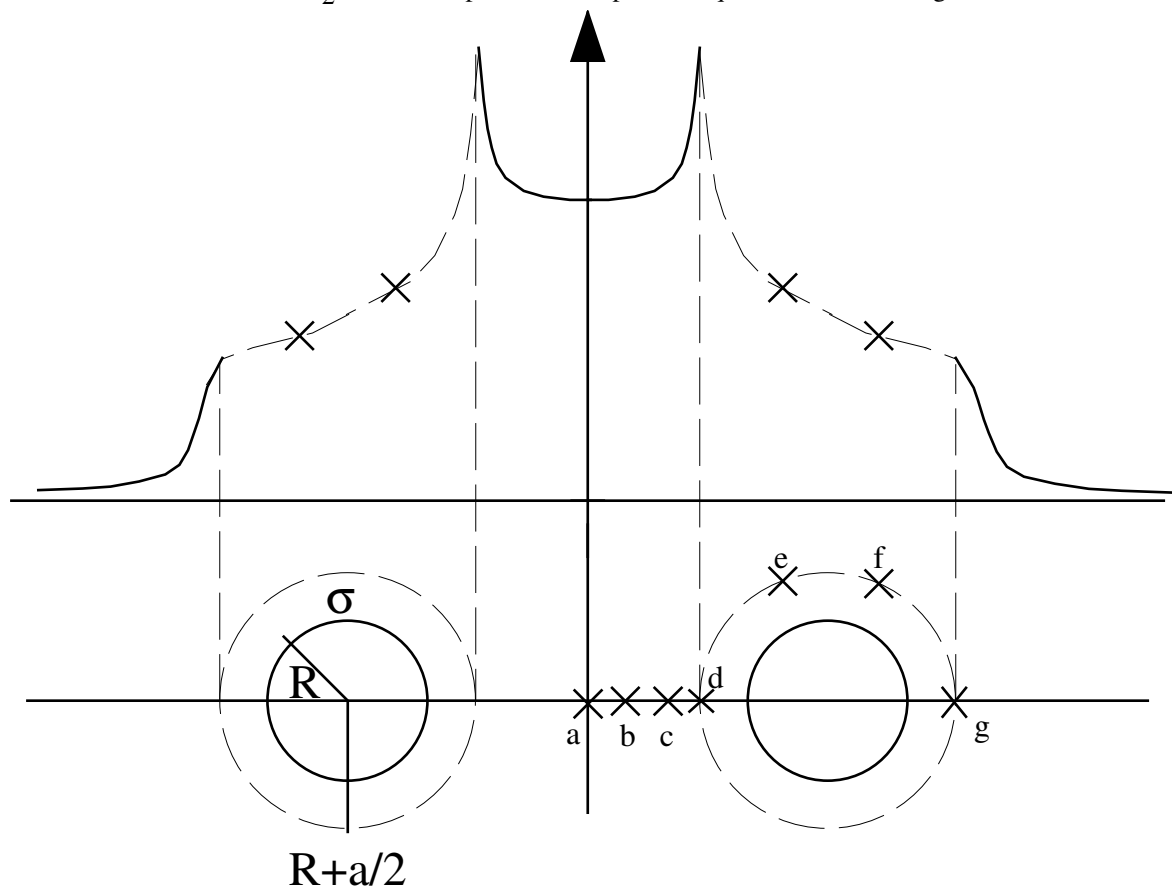


Figura 4.5c Esquema que muestra una vista lateral del perfil de densidad de contraiones.

Para comprender mejor la Fig.4.5a, en la Fig.4.5d, se muestra la gráfica tridimensional del perfil de densidad reducida de contraiones, en coordenadas cartesianas, para un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales alrededor de las dos esferas ($R=7\text{\AA}$, $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, $\tau=2R=5a$).

En ella, alrededor de las esferas, a una distancia $R+a/2$ del centro de cada esfera, el valor de contacto del perfil de densidad de contraiones aparece en forma de picos pronunciados. Las esferas mismas no están mostradas. El perfil de densidad de contacto se ve más alto en la región entre las esferas que del otro lado, a lo largo del eje que pasa por sus centros.

Alejándose de las esferas la concentración decrece monótonicamente desde su valor más alto, en la parte interior, a su mínimo valor en la parte exterior. Esto no se aprecia claramente en la figura, sobre la frontera de las esferas, debido a la falta de resolución gráfica del programa de graficación empleado. En su lugar aparecen picos de distintas alturas, en realidad el contorno es suave.

El color indica el valor de la concentración, siendo la zona de menor concentración la roja y la de mayor concentración la violeta.

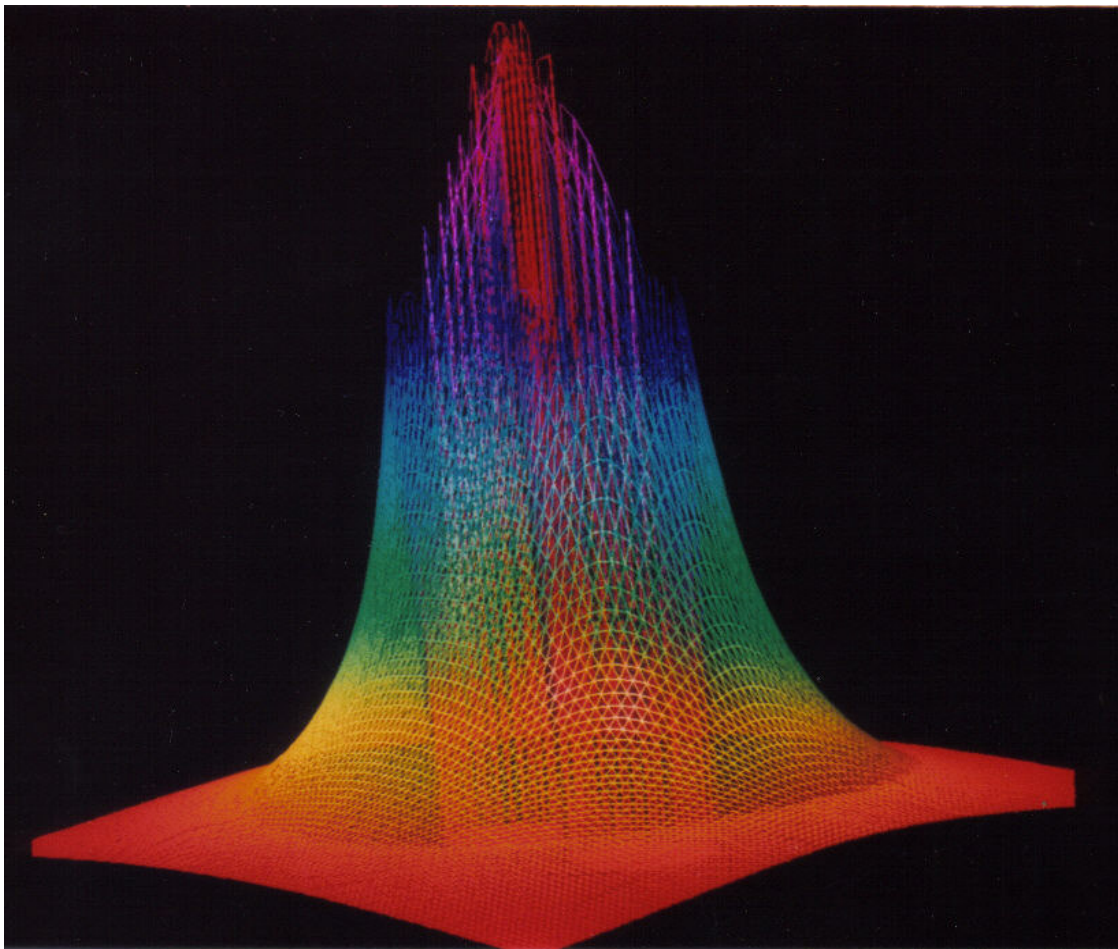


Figura 4.5d Superficie tridimensional del perfil de contraiones para un electrolito de iones puntuales 1:1, 0.01M, alrededor de dos esferas con la misma densidad de carga superficial ($R=7\text{\AA}$, $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, $\tau-2R=2a$).

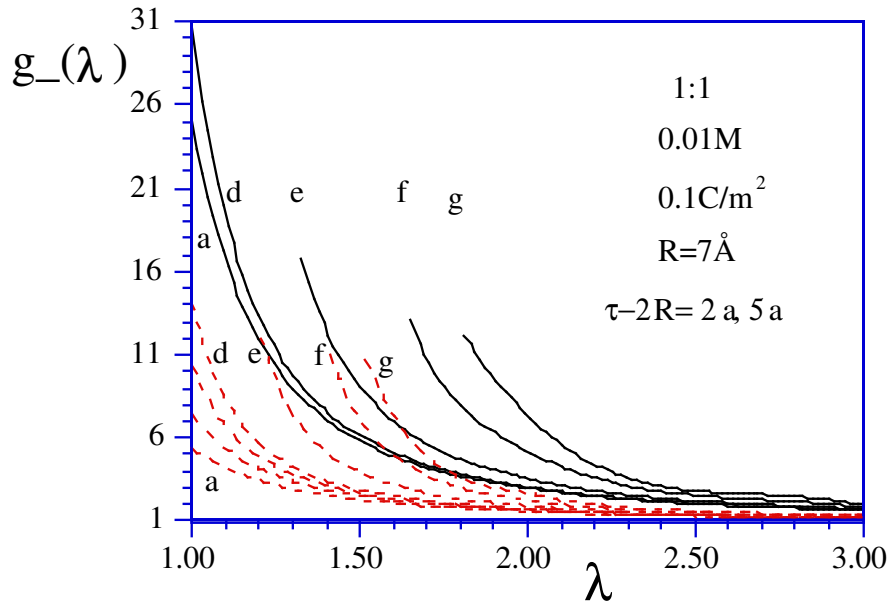


Fig.4.6a

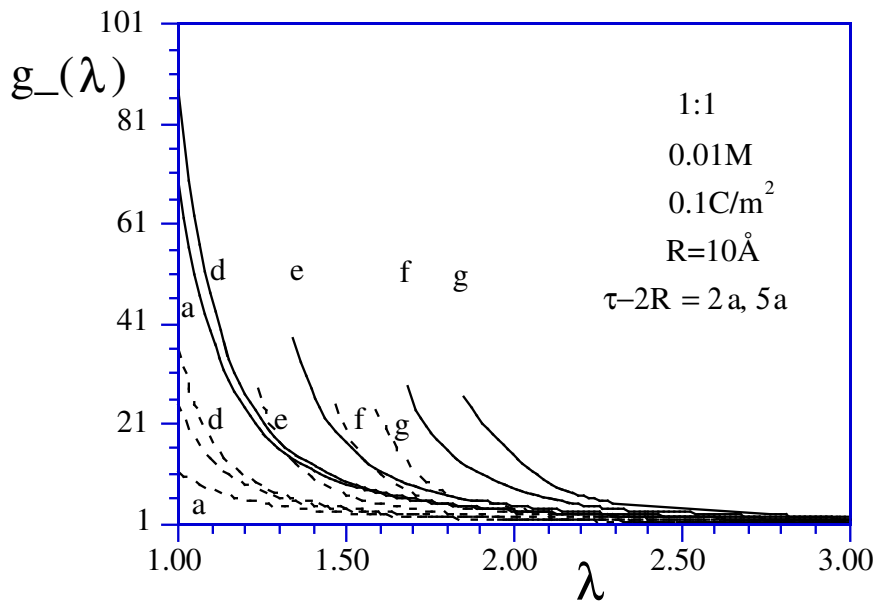


Fig.4.6b

4.6 Densidad reducida de contraiones para un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, en a) alrededor de dos esferas de radio 7\AA y en b) para dos esferas de radio 10\AA , a densidad superficial constante, $0.1C/m^2$, en función de λ . Las líneas punteadas corresponden a distancias entre las esferas de $\tau-2R=5a$, mientras que las continuas son para $\tau-2R=2a$.

En la Figura 4.5a podemos observar que el grupo de curvas que corresponde a la separación más corta ($\tau-2R=2a$) posee valores del perfil de densidad de los contraiones $g_-(\lambda)$ mayores a los del grupo de curvas pertenecientes a la separación $\tau-2R=8a$. De tal forma que el valor máximo para ambos casos está dado por el primer punto sobre las curvas "d" (correspondientes al valor del perfil en el contacto con las esferas, sobre el eje, por el lado interior). El valor de estos puntos es aproximadamente de 1.95 y 1.57 para las líneas sólida y punteada, respectivamente. Los valores máximos de $g_-(\lambda)$ en las curvas "d", "e", "f" y "g", para $\tau-2R=2a$, disminuyen desde 1.95 en "d" ($\mu=1-\alpha$) hasta 1.6 en "g" ($\mu=1$). Mientras que sus análogos, para $\tau-2R=8a$, se mantienen prácticamente constantes, disminuyendo desde 1.57 en "d" hasta 1.53 en "g". En la Figura 4.6a se aprecia un comportamiento similar, sólo que como para ese sistema la densidad de carga sobre las esferas es mayor, dicho comportamiento se ve amplificado, cayendo desde casi 30 en "d" hasta 12 en "g", para $\tau-2R=2a$, y manteniéndose casi constante de 14 en "d" hasta casi 11 en "g", para $\tau-2R=5a$. Este mismo comportamiento se repite en la Figura 4.6b, en donde la diferencia con la Fig.4.6a es que las esferas coloidales son más grandes ($R=10\text{\AA}$). En este caso, la $g_-(\lambda)$ varía desde 86 en "d" hasta casi 27 en "g", para $\tau-2R=2a$, y desde 36 en "d" hasta 26 en "g", para $\tau-2R=5a$.

Como hemos empleado la relación existente entre la g_- y el potencial ψ_H para obtener las Figuras 4.2a a 4.3b, el comportamiento del perfil de densidad de los contraiones $g_-(\lambda)$ evidencia el observado para la polarización del potencial $\psi_H(\theta)$. Así, el hecho de que para separaciones pequeñas ψ_H dependa fuertemente de θ , mientras que para separaciones grandes se mantenga casi constante, corresponde con el comportamiento observado para la $g_-(\lambda)$ para los distintos valores del ángulo μ . De esta manera, la polarización del potencial ψ_H es consecuencia del cambio del valor de contacto del perfil de densidad de los contraiones $g_-(\lambda)$.

En la serie de Figuras 4.5a a 4.6b es preciso aclarar que aunque parece ser que para separaciones pequeñas de las esferas, la $g_-(\lambda)$ tiene un alcance mayor que para separaciones grandes, esto no es así. La razón por la que se da este efecto se debe a que la coordenada λ determina distintas distancias ($r_2=(\lambda-\mu)\tau/2$) para distintos valores de separación (τ). Así, por ejemplo, en la Figura 4.5a, para una separación entre las esferas de $\tau-2R=8a$, considerando la curva "g" ($\mu=1$), el valor $\lambda=4$ corresponde a una distancia del centro de la esfera

de $r_2=(4-1) \cdot 6a \approx 18a$, mientras que para $\tau-2R=2a$, la distancia correspondiente a $\lambda=4$ es $r_2=(4-1) \cdot 3a \approx 9a$ ($R=7\text{\AA}=1.65a \approx 2a$).

De las Figuras 4.5a a 4.6b, tenemos entonces que mientras más próximas están las esferas coloidales mayor es la concentración de contraiones entre ellas y (de las Figuras 4.1 y 4.4) mayor la fuerza de repulsión.

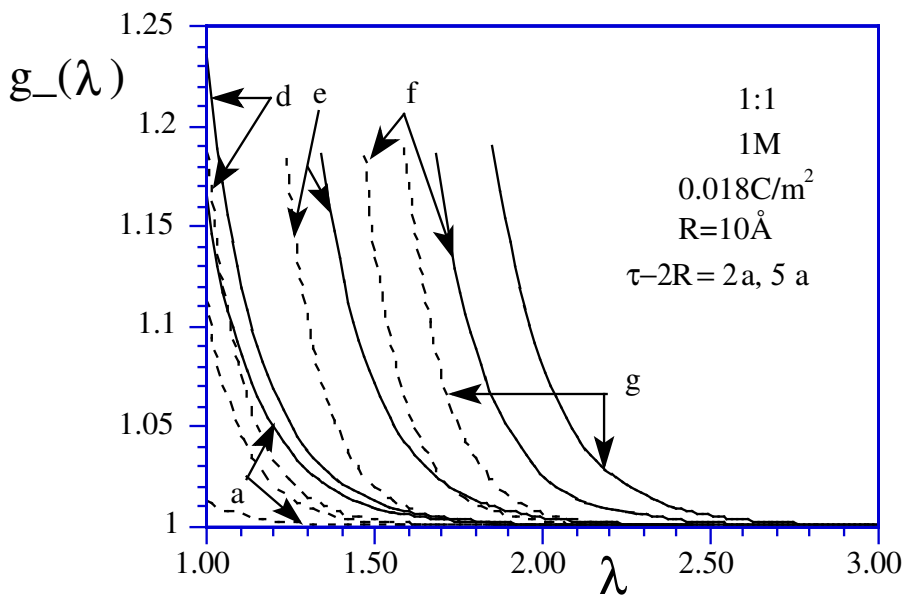
Como ya mencionamos anteriormente si a las mismas condiciones de radio y concentración de electrolito se incrementa la densidad superficial de carga sobre las esferas de $\sigma=0.018\text{C/m}^2$ a $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, aunque la densidad de carga superficial se ha incrementado aproximadamente solo en 5.5 veces, la fuerza se ha multiplicado casi por un factor de 30 veces. Ya que $(5.5)^2=30.25$, podemos pensar que lo único que ha pasado es que la fuerza electrostática entre las esferas coloidales inmersas en el electrolito se encuentra escalada por la carga sobre las mismas. Sin embargo, como se puede apreciar en las Figuras 4.7 y 4.8, para el mismo cambio en densidad de carga superficial (de $\sigma=0.018\text{C/m}^2$ a $\sigma=0.1\text{C/m}^2$) para una concentración de electrolito igual a 1M, este simple escalamiento de la fuerza con la carga sobre las esferas coloidales no se satisface, pues la fuerza en lugar de crecer por el factor de 30, solo lo hace por un factor de 5.

Tenemos entonces que aparentemente no existe una relación directa entre la densidad de carga superficial sobre las esferas y la fuerza entre las mismas. De existir una relación tal ésta deberá de manifestarse de igual manera independientemente de la concentración del electrolito, para los mismos cambios de densidad superficial de carga eléctrica. Una posible relación de la fuerza entre las esferas coloidales con alguna otra variable conectada con la densidad superficial de carga sobre las esferas coloidales y la concentración de electrolito en la que se encuentran inmersas, sería quizás a través de la densidad reducida de contraiones alrededor de las esferas $g_-(\lambda)$.

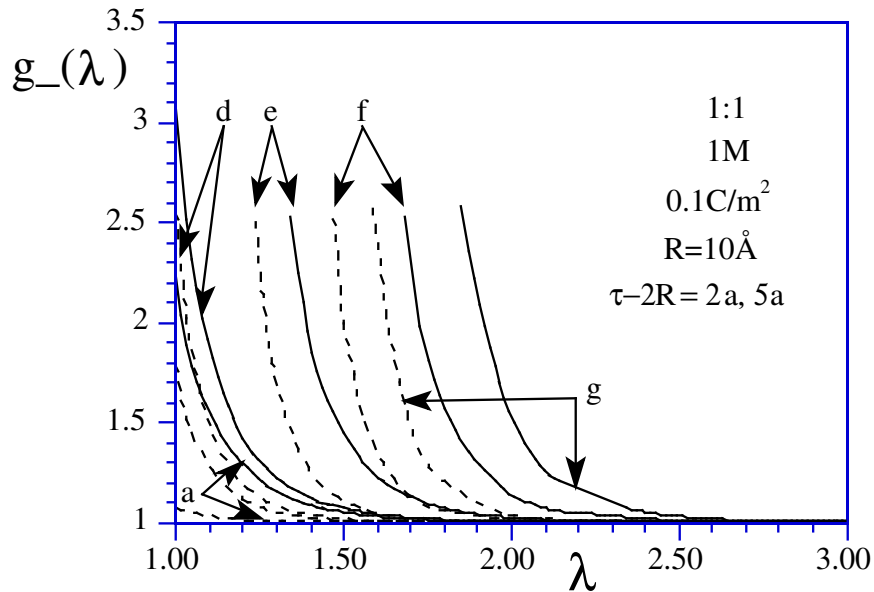
Si comparamos las gráficas de la densidad reducida de contraiones para el caso en que la concentración es 0.01M y las densidades superficiales de carga son $\sigma=0.018\text{C/m}^2$ y $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, Figuras 4.5a a 4.6b, tenemos que los valores de $g_-(\lambda)$ correspondientes a $\sigma=0.1\text{C/m}^2$ son casi 15 veces mas grandes que los de $\sigma=0.018\text{C/m}^2$. Esto es casi la mitad del factor en que la fuerza entre las esferas coloidales se multiplicó.

Veamos entonces que ocurre para el caso de concentración 1M. Las gráficas de la densidad reducida de contraiones para las densidades superficiales de carga $\sigma=0.018C/m^2$ y $\sigma=0.1C/m^2$, aparecen en las Figuras 4.7 y 4.8. Aquí los valores de la densidad reducida de contraión, correspondientes a $\sigma=0.1C/m^2$, son casi 2.5 veces más grandes que los de $\sigma=0.018C/m^2$. Esto es, al igual que en el caso del electrolito a concentración 0.01M, un factor casi de la mitad del valor en que la fuerza entre las esferas se multiplicó.

Podemos pensar entonces que **el efecto de escalamiento de la fuerza, se encuentra en realidad en la concentración local de contraiones alrededor de las esferas**. Esto parece ser cierto independientemente de la distancia entre las esferas.



4.7 Perfil de densidad reducida de contraiones para un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, alrededor de dos esferas de radio 10Å con la misma densidad superficial constante, 0.018C/m², en función de λ . Las curvas continuas y quebradas son para distancias entre las esferas de $\tau-2R=2a$ y $\tau-2R=5a$, respectivamente.



4.8 Perfil de densidad reducida de contraiones para un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, alrededor de dos esferas de radio 10\AA con la misma densidad superficial constante $0.1C/m^2$ en función de λ . Las curvas continuas y quebradas corresponden respectivamente a distancias entre las esferas de $\tau-2R=2a$ y $\tau-2R=5a$.

Así, la fuerza repulsiva entre las esferas coloidales parece originarse por la repulsión entre las capas de contraiones que se encuentran alrededor de las esferas. Este resultado contradice la suposición muy extendida en la literatura, de que la repulsión se debe básicamente a la carga sobre la esfera y aquella en la que se piensa que los contraiones son factor de unión entre las esferas.

Por otra parte, si comparamos las gráficas de fuerza, tenemos que, para las concentraciones de electrolito de 0.01M, la fuerza cae monótonicamente, desde su valor máximo en el punto de contacto entre las esferas, hasta cero para $\tau \rightarrow \infty$, siendo su intensidad menor y su alcance mayor, que para los casos de concentraciones de electrolito de 1M. Las gráficas en este último caso, cuando las dos esferas se aproximan a un diámetro iónico de distancia muestran un cambio de comportamiento muy pronunciado. Creciendo de manera lineal prácticamente, desde esta separación hasta el punto de contacto entre las esferas y al moverse en la otra dirección (partiendo desde el punto en que las esferas se encuentran a un diámetro de distancia), decayendo

rápidamente de manera asintótica a cero a medida que las esferas se retiran. Esta discontinuidad pone de manifiesto el fuerte efecto de apantallamiento de carga, existente en el electrolito de alta concentración.

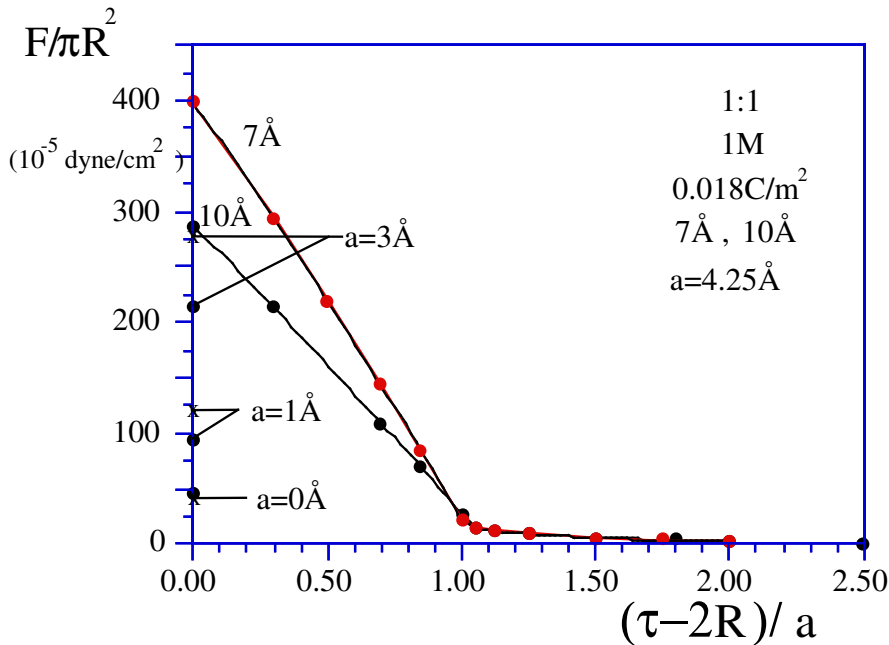


Figura 4.9 La fuerza entre dos esferas con la misma densidad de carga superficial constante $\sigma=0.018\text{C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, en función de la distancia entre ellas. Las curvas mostradas son para radios de las esferas de 7 \AA y 10 \AA . Aparecen también en ésta figura los valores de la fuerza en el contacto entre las esferas coloidales obtenida al reducir el diámetro iónico, a , de 4.25 \AA a 3 \AA , 1 \AA y 0 \AA . En cada caso el punto superior corresponde a esferas de radio $R=10 \text{ \AA}$ y el inferior a esferas de radio $R=7 \text{ \AA}$.

Para el caso de un electrolito a 1M se calcularon las fuerzas entre las esferas coloidales en el punto de contacto de las esferas ($\tau-2R=0$), para distintos radios iónicos ($a=4.5, 3.0, 1.0$ y 0.0 \AA). Se encontró que a medida que el radio iónico tiende a cero las fuerzas en el contacto se reducen. Suavizándose entonces la discontinuidad existente en $\tau-2R=a$ hasta desaparecer para radio iónico igual a cero. Este es un efecto del

modelo de iones puntuales con corrección de Stern, utilizado aquí. Pues, para distancias de $\tau - 2R \leq a$, en la expresión para la fuerza aparece un término de esfera dura *coloide-ión-coloide*.

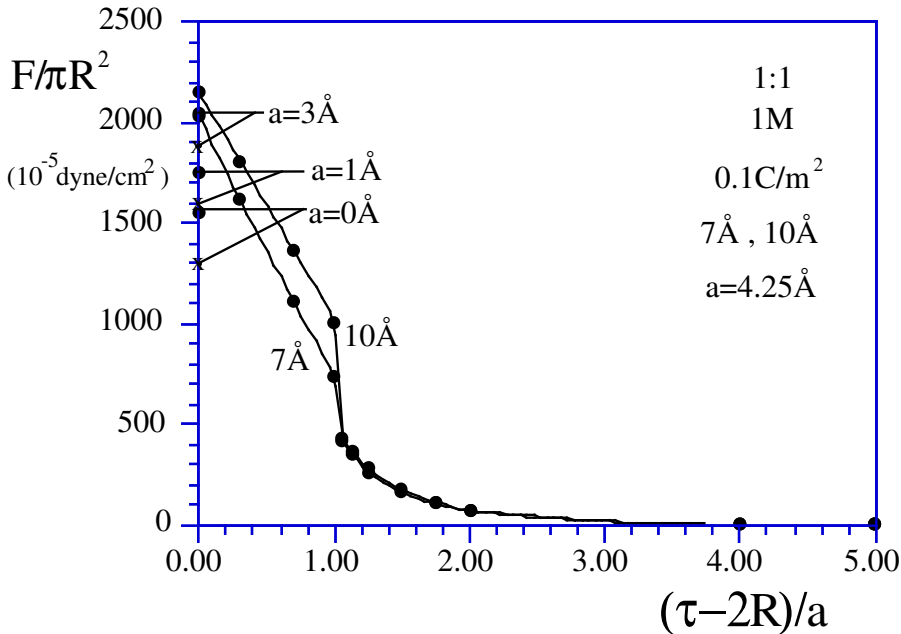


Figura 4.10 La fuerza entre dos esferas con la misma densidad de carga superficial constante $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, en función de la distancia entre ellas. Las curvas mostradas son para radios de las esferas de 7\AA y 10\AA . Aparecen también en ésta figura los valores de la fuerza en el contacto entre las esferas coloidales obtenida al reducir el diámetro iónico, a , de 4.25\AA a 3\AA , 1\AA y 0\AA . En cada caso el punto superior corresponde a esferas de radio $R=7\text{\AA}$ y el inferior a esferas de radio $R=10\text{\AA}$, justo al revés que en la figura anterior.

Este término es muy repulsivo. Es claro de este resultado que para pequeñas distancias entre las esferas será importante tomar en cuenta el efecto de tamaño de los iones. Una forma de comprobar ésta afirmación es comparando las fuerzas que se obtienen para contraiones de diámetro cero en las Figuras 4.9 y 4.10, con las fuerzas entre las esferas coloidales en contacto a bajas concentraciones. Se observa que en éste caso ambas fuerzas para concentraciones diferentes coinciden, lo cuál significa que para separaciones menores de un diámetro iónico las fuerzas dominantes siempre serán las de corto alcance.

En las Figuras 4.7 y 4.8, podemos observar el mismo comportamiento mencionado anteriormente, cuando discutimos los resultados para el comportamiento del perfil de densidad reducida de los contraiones alrededor de las esferas coloidales a la concentración de 0.01M. Para evidenciar el efecto de polarización, basta con observar el punto donde comienzan las curvas "d", "e", "f" y "g". Como hemos mencionado anteriormente, estos corresponden a los valores de contacto de dicho perfil con las esferas coloidales.

Podemos observar de esta manera, que la concentración de contacto de los contraiones es mayor entre las esferas (primer punto de la curva "d") y disminuye a un mínimo muy rápidamente (primer punto de la curva "e"), de modo que es prácticamente uniforme en el resto de las mismas (primer punto de las curvas "f" y "g"). Este mínimo corresponde al valor de contacto de la g_{∞} para separaciones grandes entre las esferas, el cual es prácticamente el mismo para los distintos valores de μ . Esto muestra la fuerte asociación de los contraiones a las partículas coloidales cuando la concentración del electrolito es alta. Pues a estas concentraciones, la carga sobre la otra esfera coloidal está prácticamente escudada y siempre tenemos contraiones que contraresten la carga sobre la esfera que estamos considerando. Como dicha carga está distribuida uniformemente sobre las esferas la polarización de los contraiones también tiende a uniformizarse, haciéndose de esta manera más efectivo el escudamiento sobre las esferas coloidales.

Para esta concentración de electrolito de 1M, el radio de Debye es del orden de $1a$, i.e. la doble capa es muy delgada. Por ejemplo si consideramos la Figura 4.7, con $\mu=1$ para esferas coloidales de radio $R=10\text{\AA}\approx 5/2a$ separadas una distancia $\tau-2R=2a$, el alcance de la doble capa podríamos tomarlo hasta un valor de $\lambda=5/2$. Esto representa una distancia desde el centro de las esferas hacia afuera de $r_2=3/2\cdot 7/2a\approx 5a$. Restando el radio de la esfera tenemos que el espesor de la doble capa es de $2.5a$ para esta concentración del electrolito.

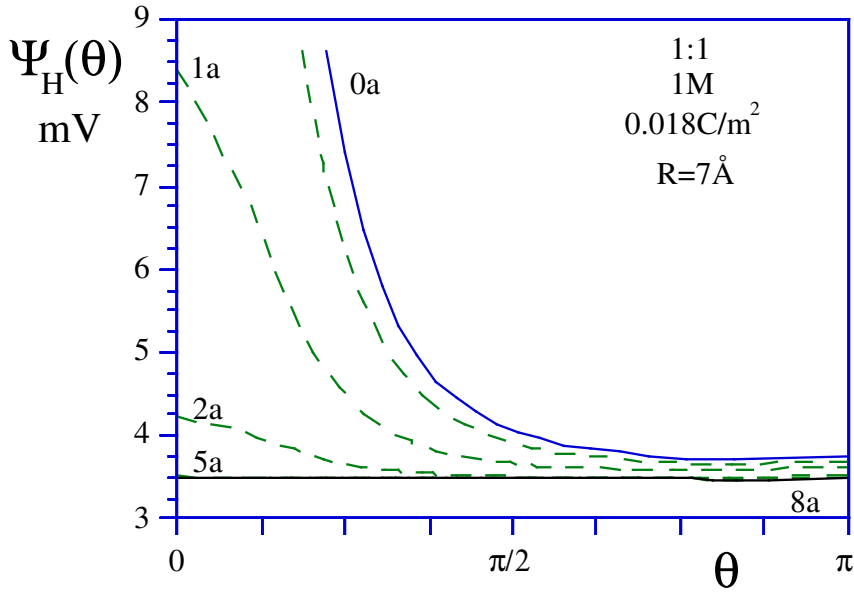


Figura 4.11a La polarización del potencial $\psi_H(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para dos esferas de 7Å de radio con la misma densidad de carga superficial constante $\sigma=0.018\text{C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, las curvas sólidas representan los extremos correspondientes al punto de contacto entre ellas $0a$ y la separación más alejada en este caso $8a$.

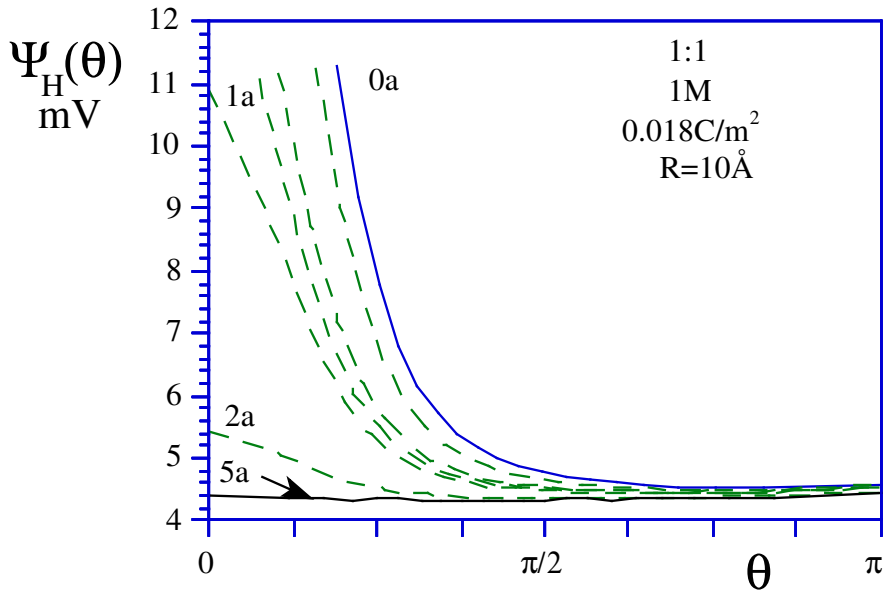


Figura 4.11b Polarización del potencial $\psi_H(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para dos esferas de 10Å de radio con densidad de carga superficial constante $\sigma=0.018\text{C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, desde $0a$ hasta $8a$.

El cambio brusco de la densidad reducida de contacto con las esferas de los contraiones al pasar de la zona entre las esferas a la parte exterior, origina una polarización del potencial electrostático promedio muy brusca. De forma tal que fuera de la zona entre las esferas, para ángulos mayores de 70° ($\theta=3\pi/8$), este potencial electrostático promedio sea prácticamente constante. Esto es cierto aún para $\tau-2R=0$, en cuyo caso el valor de contacto de $\Psi_H(\theta)$ es constante para ángulos mayores a 90° .

El valor constante del potencial electrostático promedio empieza a abarcar la totalidad de las esferas ($0 \leq \theta \leq \pi$) cuando se rebasa la separación de las esferas correspondiente al alcance de la doble capa que estimamos de $2.5a$ y coincide con el calculado a través de la teoría de **HNC-MS** para una sola esfera a densidad de carga superficial constante (Ref.: [19]).

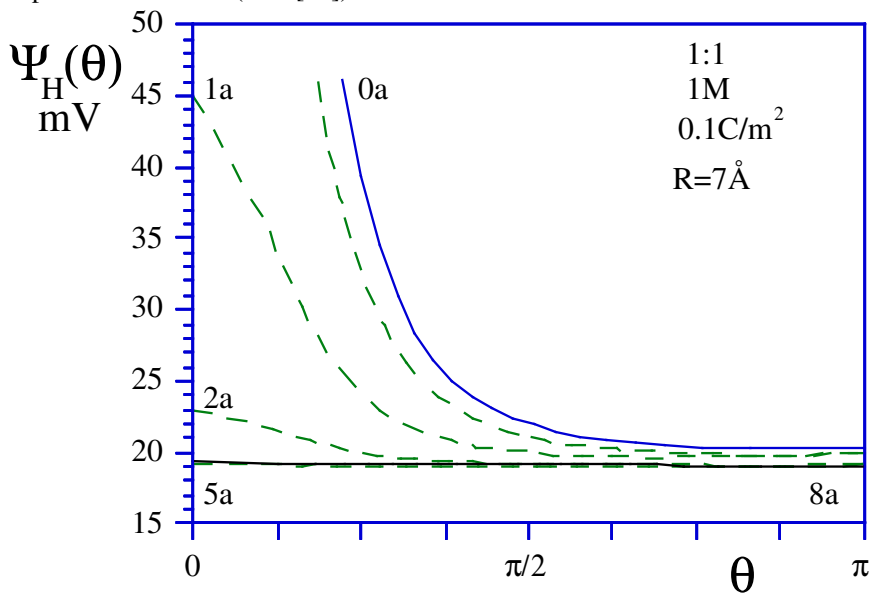


Figura 4.12a Polarización del potencial superficial $\psi(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para dos esferas de 7\AA de radio con densidad de carga superficial constante $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, desde $0a$ hasta $8a$.

En efecto, para el caso de concentración alta, a separaciones de las esferas tales que $\tau-2R \geq 2.5a$ el potencial promedio sobre la superficie de las esferas es constante sobre toda la superficie de las esferas. Esto se pone de

manifiesto en las Figuras 4.11a a 4.12b, que muestran la dependencia del potencial electrostático promedio en función del ángulo azimutal θ , medido a partir del eje que une las esferas.

En dichas figuras se puede apreciar mejor el apantallamiento de carga, ya que aún cuando las esferas están en contacto (representada esta situación en la gráfica por $0a$) se aprecia que el potencial decrece asintóticamente hasta un valor prácticamente constante, para ángulos mayores de 90° . Mientras que, como puede observarse en las Figuras 4.2a a 4.3b, ese valor asintótico sobre la superficie de las esferas, nunca se alcanza a bajas concentraciones de electrolito cuando las esferas están en contacto.

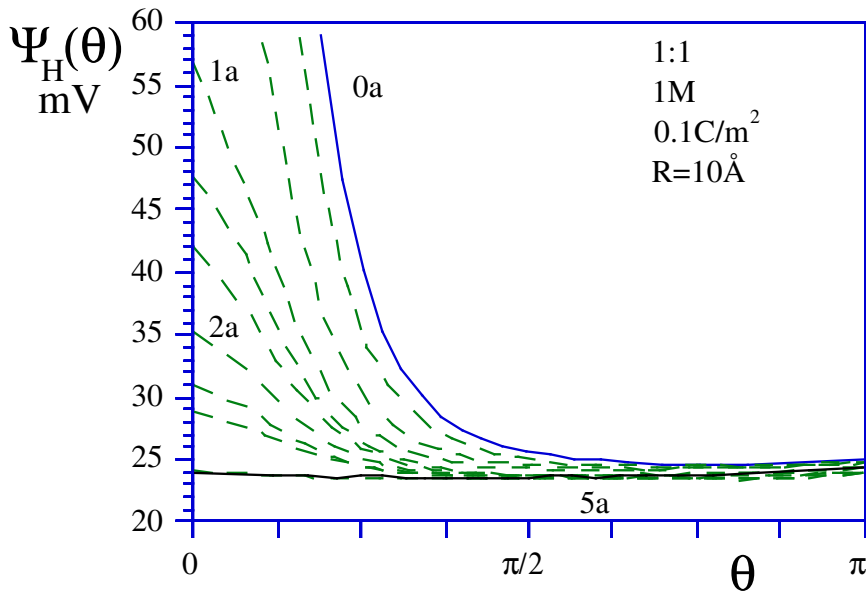


Figura 4.12b La polarización del potencial $\Psi_H(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para dos esferas de 10\AA de radio con la misma densidad de carga superficial constante $\sigma=0.1\text{C/m}^2$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, las curvas sólidas representan los extremos correspondientes al punto de contacto entre ellas $0a$ y la separación más alejada en este caso $8a$.

A continuación, resumimos los comportamientos observados para los distintos sistemas estudiados en el caso de densidad de carga constante.

Para la fuerza $F(\tau)$ en función de la separación τ , tenemos:

- i) $F(\tau)$ siempre es repulsiva.
- ii) $F(\tau)$ aumenta al aumentar el radio R de las esferas coloidales.
- iii) $F(\tau)$ aumenta al aumentar la densidad de carga superficial σ sobre las esferas.
- iv) $F(\tau)$ aumenta al aumentar la concentración ρ del electrolito, siendo este incremento resultado de las fuerzas de corto alcance. Sin embargo para distancias mayores de un diámetro iónico, la fuerza entre las partículas coloidales es menor para el caso de mayor concentración de electrolito y el alcance de la interacción se reduce.
- v) $F(\tau-2R=0)$, la fuerza en el contacto, aumenta al aumentar el radio iónico a .

Para la densidad reducida de contraiones $g_-(\lambda, \mu, \tau)$:

- i) $g_-(\lambda, \mu, \tau)$ cambia fuertemente al pasar de la zona interior entre las esferas, a la zona exterior de las mismas. Existe entonces una fuerte polarización de contraiones $P(\mu)$ alrededor de las esferas coloidales.
- ii) $P(\mu)$ crece al aumentar el radio de las esferas coloidales.
- iii) $P(\mu)$ crece al aumentar la densidad de carga superficial σ sobre las esferas.
- iv) $P(\mu)$ disminuye al aumentar la concentración ρ del electrolito. No obstante la densidad reducida de contraiones $g_-(\lambda, \mu, \tau)$ sigue cambiando fuertemente al pasar de la zona interior entre las esferas a la zona exterior de las mismas y en general su valor sigue siendo más alto en los puntos de contacto con las esferas.
- v) $P(\mu)$ disminuye al igual que la concentración de contraiones entre y alrededor de las esferas al incrementarse la separación entre las esferas τ .

Para el potencial electrostático promedio en función del ángulo azimutal $\psi(\theta)$, medido este ángulo partiendo del eje que une a las esferas:

- i) $\psi(\theta)$ siempre tiene su máximo valor en $\theta=0$ y el mínimo en $\theta=\pi$.
- ii) $\psi(\theta)$ aumenta al aumentar el radio R de las esferas coloidales.
- iii) $\psi(\theta)$ aumenta al aumentar la densidad de carga superficial σ sobre las esferas.
- iv) $\psi(\theta)$ se reduce al aumentar la concentración ρ del electrolito.
- v) $\psi(\theta)$ tiende asintóticamente al valor del potencial superficial constante que le corresponde ($\psi=10.69\text{mV}$, 15.24mV , 3.47mV , 19.03mV) al aumentar la separación τ entre las esferas.

4.3 Las Esferas Coloidales a Potencial Constante

En esta sección presentamos los resultados obtenidos para el potencial electrostático promedio, al resolver la Ecuación Diferencial de **PB No Lineal**, alrededor de dos esferas coloidales con potencial superficial constante, inmersas en una solución electrolítica simétrica 1:1. El método numérico utilizado es el de diferencias finitas descrito en el Capítulo 3.

La malla uniforme de diferencias finitas que se empleó, a diferencia de la malla graduada de elemento finito, consta de una sola región, formada por 42 capas "radiales" y 42 zonas "angulares". De forma tal que aunque en el espacio (t, u) todas las celdas son iguales, debido a la relación entre las coordenadas cartesianas y las biesféricas dipolares, la malla correspondiente, vista en el espacio cartesiano, se encuentra graduada en realidad. No obstante, en este caso no es posible hacer más densa la malla por regiones de lo que el cambio de coordenadas impone de manera natural. Como las coordenadas se encuentran reducidas por el radio de Debye, la misma malla "standard" funciona para las distintas concentraciones del electrolito.

En total esto representa una malla de 1032 nodos, casi diez veces más nodos de los empleados por Hoskin en su cálculo y casi el doble de los empleados para el caso de elemento finito. Esto es necesario para tener, con una malla uniforme, una buena resolución en la zona cercana a las esferas. Dada la sencillez de las ecuaciones de diferencias finitas, realizar una corrida para un conjunto de parámetros dado, representa un tiempo de procesamiento de aproximadamente 30 minutos desde la generación de la solución de entrada hasta la convergencia del proceso iterativo.

En todos los cálculos se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: la constante dieléctrica del agua considerada como un medio continuo uniforme $\epsilon=78.5$, la temperatura $T=298\text{K}$ (25°C), el radio iónico $a=4.25\text{\AA}$. Los parámetros que se modificaron fueron la concentración molar del electrolito ρ , el radio de las esferas coloidales R , la separación τ entre los centros de las esferas y el potencial ψ_H . En la Figura 2.6 aparece un esquema de la geometría del sistema al que hacemos referencia.

Como nos interesa comparar los resultados obtenidos para el potencial constante con los obtenidos para densidad de carga constante, y como el programa de diferencias finitas no incluye una capa de Stern, tuvimos que realizar algunas modificaciones en los datos de las corridas para potencial constante, para que, aunque existiesen diferencias en sus valores hubiese correspondencia con los datos asignados para el caso de densidad de carga constante con capa de Stern.

Si en la expresión para la $g_-(\lambda)$ (Ec.2.26) se factorizan los factores geométricos como son, la densidad de carga superficial, el radio de las esferas coloidales y la separación entre las mismas, la integral restante es adimensional. De tal forma que las esferas de radio R para las que se consideró que el diámetro iónico era $a=0\text{\AA}$, con una separación entre centros de τ y la densidad de carga σ , eran equivalentes a esferas de radio $R-a/2$, para iones de radio $a/2 \neq 0$, con la misma separación entre centros de τ , pero con la densidad de carga

$$\sigma \left(\frac{R}{R - \frac{a}{2}} \right)^2.$$

Nosotros comprobamos este resultado graficando la concentración de iones en función de λ , para dos sistemas equivalentes a una concentración de electrolito de $\rho=0.01\text{M}$: a) uno de los sistemas era de radio $R=10\text{\AA}$ con iones de diámetro $a=0\text{\AA}$ y densidad de carga $\sigma=0.018\text{C/m}^2$ sobre las esferas, separadas una distancia $\tau=41.25\text{\AA}$, b) otro de radio $R=7.875\text{\AA}$ con iones de diámetro $a=4.25\text{\AA}$ y densidad de carga $\sigma=0.02902494\text{C/m}^2$, para la misma distancia de separación $\tau=41.25\text{\AA}$. Las curvas de concentración de iones, para ambos casos, caían exactamente unas sobre otras, siendo por lo tanto completamente equivalentes los dos sistemas.

Regresando al caso de esferas a potencial constante, para determinar los datos que debíamos emplear para realizar la comparación, partimos del hecho que nuestro problema de densidad de carga constante se reduce a uno de potencial constante cuando las esferas se encuentran suficientemente distantes una de la otra. Luego entonces si para una sola esfera coloidal (Ref.: [19]), consideramos su ψ_H y σ , y usamos ésta σ para nuestro cálculo de $\sigma = \text{cte}$ y ésta ψ_H para nuestro cálculo de $\psi_H = \text{cte}$, tendremos equivalencia en el límite $\tau \rightarrow \infty$. Es importante hacer notar que en el cálculo de $\psi_H = \text{cte}$ el radio de las esferas es $R + a/2$ sin corrección de Stern, mientras que en el de $\sigma = \text{cte}$ el radio de las esferas es R más la corrección de Stern.

Así, nosotros hemos hecho los reescalamientos correspondientes para hacer que los sistemas de carga constante y potencial constante sean equivalentes (en cuanto a la capa de Stern se refiere) y por eso, para simplificar la comparación de los resultados, continuamos mostrando las gráficas en función de los datos (R , τ , $\tau - 2R$ y $a = 4.25 \text{ \AA}$) que corresponderían al caso de densidad de carga constante.

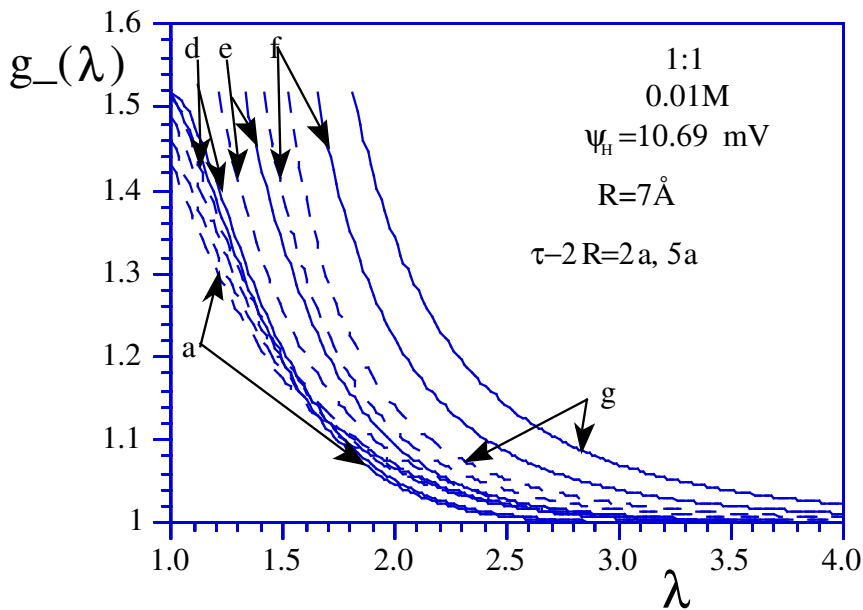


Figura 4.13a

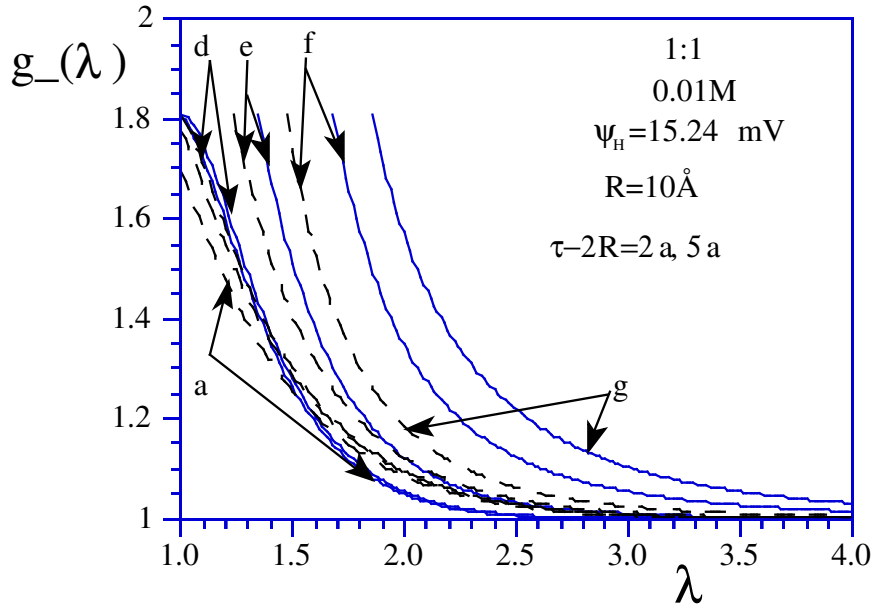


Figura 4.13b

Figura 4.13 a) Perfil de densidad reducida de contracciones para un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales alrededor de dos esferas: a) de radio 7\AA a potencial constante $\psi_H=10.69\text{mV}$, b) de radio 10\AA a potencial constante $\psi_H=15.24\text{mV}$ (equivalente para esta geometría a una densidad de carga de 0.018C/m^2), en función de λ . Las curvas continuas y quebradas corresponden, respectivamente, a distancias entre las esferas de $\tau-2R=2a$ y $\tau-2R=5a$.

En la Figura 4.13b se muestran los perfiles de densidad reducida de contracción para un electrolito 1:1, 0.01M, de iones puntuales alrededor de dos esferas de $R=7\text{\AA}$ (9.125\AA en realidad) y potencial superficial $\psi_H=10.69\text{mV}$ (el potencial ψ_H correspondiente a una sola esfera con densidad superficial de carga $\sigma=0.018\text{C/m}^2$) y de dos esferas de 10\AA a potencial $\psi_H=15.24\text{mV}$. Aunque los resultados se obtuvieron en coordenadas dipolares biesféricas, se les ha transformado para su comparación a coordenadas esferoidales prolatas reparametrizadas. Estas curvas, marcadas con las letras "a" a la "g", son funciones de la coordenada λ que se han obtenido manteniendo fijos distintos valores de la coordenada μ . Al igual que para el caso de densidad de carga superficial constante, los valores de μ a los que corresponden estas curvas son $\mu=0, 0.6\alpha, 0.8\alpha, 1-\alpha, 1-0.6\alpha, 1-0.2\alpha$ y 1 , respectivamente, con $\alpha \equiv 2(R+a/2)/\tau$ el parámetro definido anteriormente en la Sección 2.3. Para su comparación aparecen dos grupos de curvas correspondientes a dos distintas separaciones entre las superficies de las esferas, dichas separaciones son: $\tau-2R=2a$ y $5a$. Para mayor claridad,

en el caso para $\tau-2R=2a$ no aparecen las curvas para $\mu=0.6\alpha$ y $\mu=0.8\alpha$, sin embargo el comportamiento de todas las curvas es similar a las del caso $\tau-2R=5a$.

Se observa que en general la concentración de contraiones, a la mitad de la distancia entre las esferas (curva "a"), es mayor cuando las esferas están más próximas que cuando se encuentran más alejadas. Sin embargo, el valor de contacto de $g_-(\lambda)$ es el mismo para ambas separaciones. También se puede observar que para separaciones grandes (véase Fig. 4.5a) la distribución de contraiones es parecida a la que se obtiene en el caso de densidad superficial constante.

De modo que si nos movemos a lo largo del eje de simetría de las esferas, el perfil de contraiones tiene un mínimo en el punto que se encuentra justo a la mitad de la distancia entre las dos esferas coloidales $\lambda=1$, $\mu=0$ (curva "a"), sube hasta alcanzar un máximo en el punto de contacto con la esfera $\lambda=1$, $\mu=1-\alpha$ (curva "d") (en este caso máximo y mínimo no se encuentran tan distanciados como para el caso de densidad de carga constante), continuando sobre este eje, pero pasando entonces al lado exterior de las esferas coloidales, en $\lambda=1+\alpha$, $\mu=1$ (curva "g"), continua con el mismo valor que alcanzó al entrar en contacto con las esferas por la parte interior y de ahí decae monótonicamente a 1 a medida que aumenta λ (Ver Fig.4.13c).

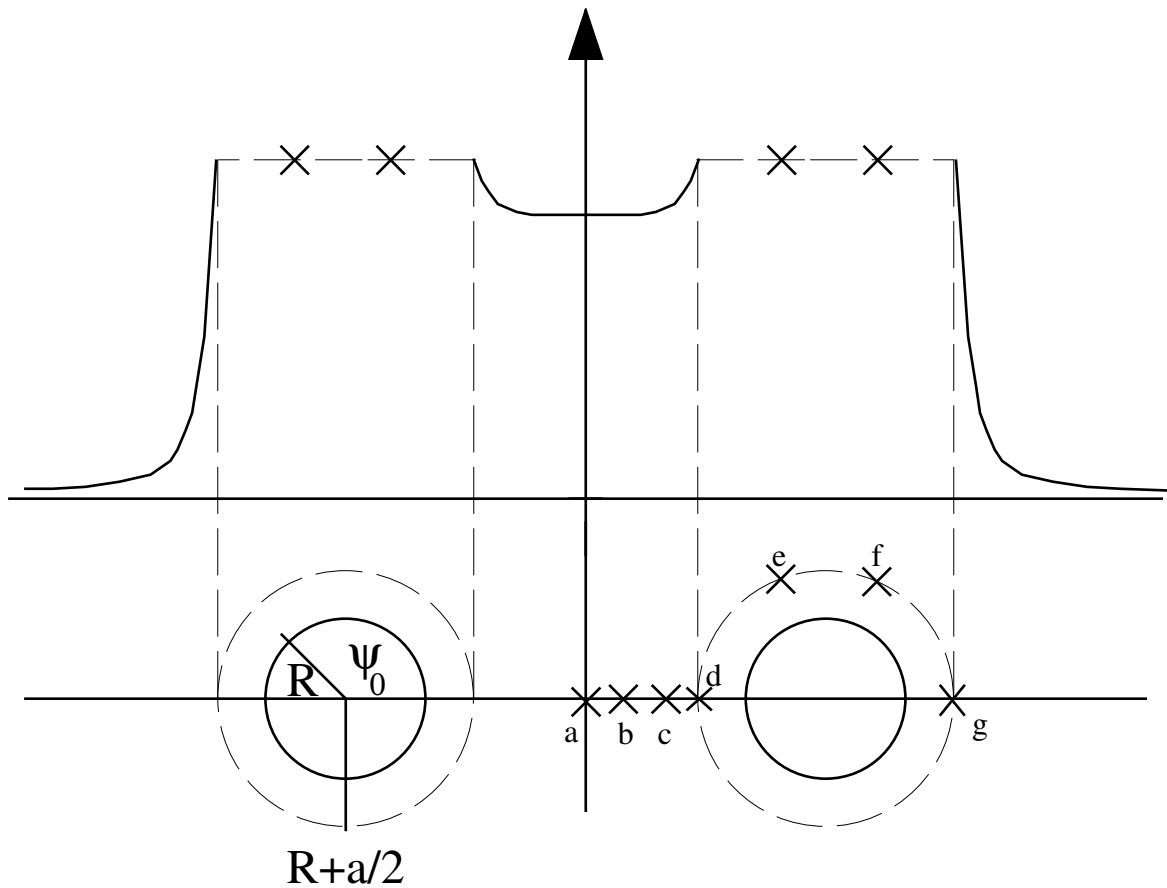
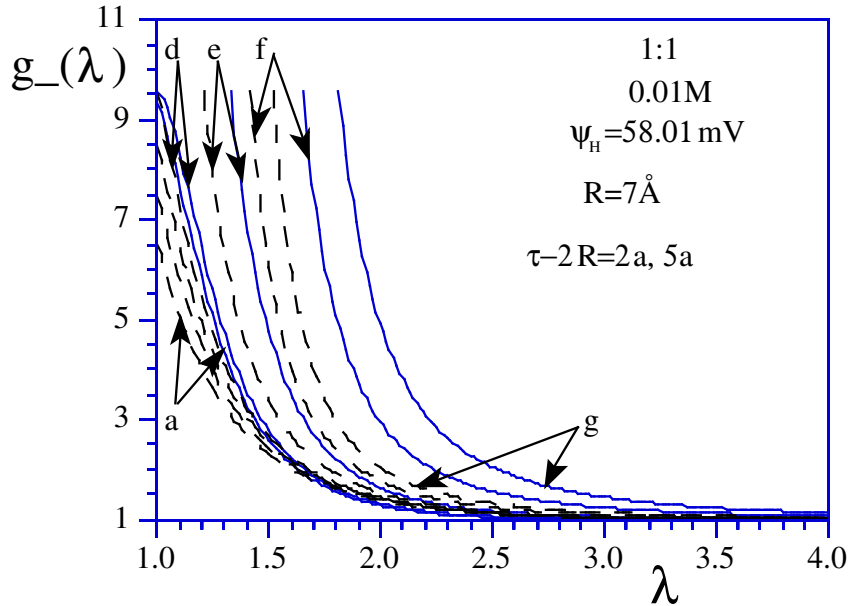


Figura 4.13c Esquema que muestra una vista lateral del perfil de densidad de contraiones.

Podemos apreciar el comportamiento del perfil de densidad reducida de los contraiones alrededor de las esferas coloidales observando el punto donde comienzan las curvas d, e, f, g, ya que estos corresponden a los valores de contacto de dicho perfil. Tenemos entonces que la concentración de contraiones en el contacto es igual sobre la superficie de las esferas. Esto ocurre para cualquier separación de las esferas y es una consecuencia de la nula polarización superficial del potencial electrostático promedio, que hemos considerado constante. Sin embargo, como veremos mas adelante, la densidad de carga superficial sobre las esferas, calculada a partir de la derivada normal del potencial promedio en la dirección normal a las mismas, está cambiando en función del ángulo azimutal θ , i.e., si hay polarización de la carga superficial de las esferas.

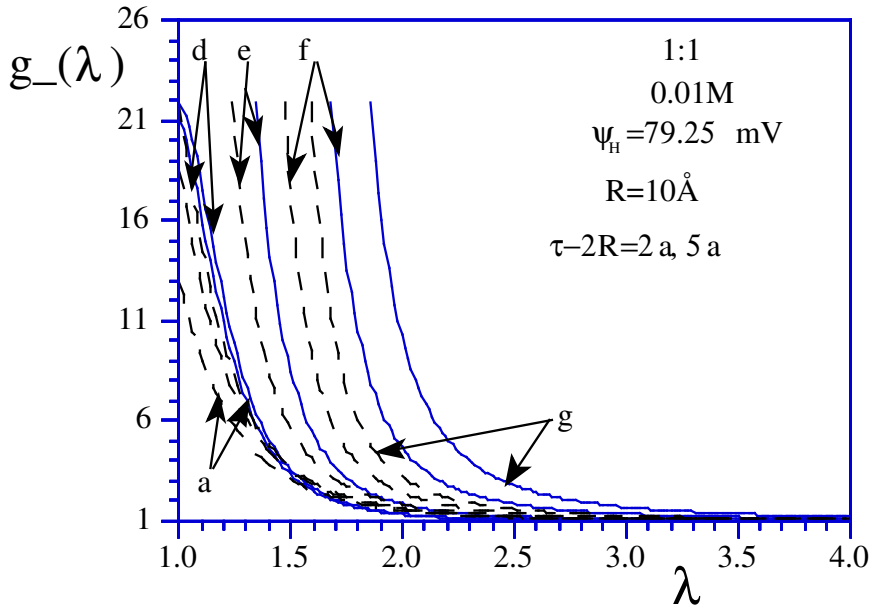
Entonces, para esta concentración de electrolito, $\rho=0.01M$, la concentración de contraiones alrededor de las esferas prácticamente no cambia al aproximarse estas, lo que se debe esencialmente a que hemos mantenido el potencial superficial de las esferas constante.



4.14a Perfil de densidad reducida de contraiones para electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, alrededor de dos esferas de radio 7 \AA , con el mismo potencial constante $\psi_H = 58.01 \text{ mV}$ (equivalente para esta geometría a una densidad de carga de 0.1 C/m^2), en función de λ . Las líneas sólidas corresponden a distancias entre esferas de $\tau - 2R = 2a$ y las punteadas para distancias entre las esferas de $\tau - 2R = 5a$.

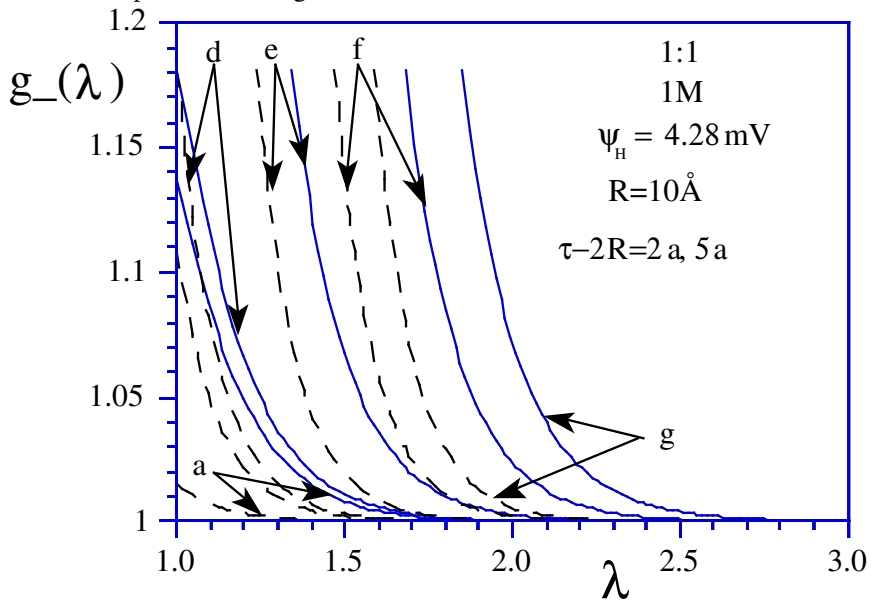
Si a las mismas condiciones de radio y concentración de electrolito se incrementa el potencial superficial a $\psi_H = 58.01 \text{ mV}$ (correspondiente al potencial ψ_H para una densidad superficial de carga sobre las esferas de $\sigma = 0.1 \text{ C/m}^2$), observamos en la Figura 4.14a para $R = 7 \text{ \AA}$, que la concentración de contraiones alrededor de las esferas no cambia tan bruscamente como en el caso de densidad superficial de carga constante. En aquel caso cambió por un factor de 15 al aumentar la densidad de carga sobre las esferas, mientras que en éste de potencial superficial constante cambió por un factor aproximado de 6 veces en relación al de bajo potencial superficial.

De igual modo para las esferas de 10\AA , comparando las Figuras 4.13b y 4.14b, el perfil de densidad aumentó casi 12 veces al aumentar el potencial superficial. Tenemos entonces que la relación de la magnitud de los perfiles para $R=10\text{\AA}$ con respecto a la de $R=7\text{\AA}$ es de aproximadamente 2. Esta proporción entre los perfiles de densidad de contraiones, también se observa para el caso de $\sigma=\text{cte}$, de la sección anterior.

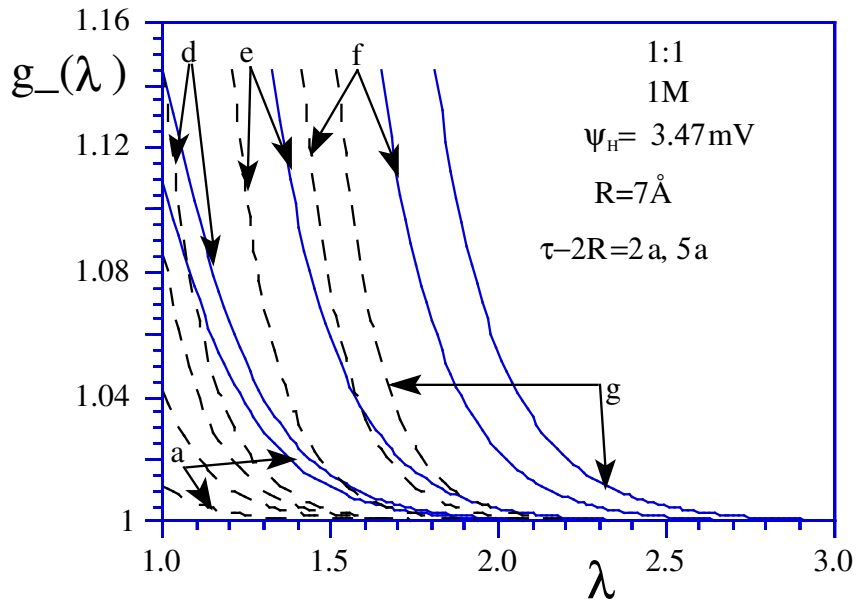


4.14b Perfil de densidad reducida de contraiones para un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, alrededor de dos esferas de radio 10\AA con el mismo potencial constante $\psi_H = 79.25\text{mV}$ (equivalente para esta geometría a una densidad de carga de 0.1C/m^2) en función de λ . Las curvas continuas y quebradas corresponden respectivamente a distancias entre las esferas de $\tau - 2R = 2a$ y $\tau - 2R = 5a$.

Aunque en este caso de potencial superficial constante, no tenemos un método numérico confiable para determinar la fuerza entre las esferas coloidales, con la información anterior podemos darnos una idea intuitiva del comportamiento de la interacción. Aprovechando nuestros resultados para el caso de carga superficial constante y nuestro el análisis de los mismos, concluimos que muy probablemente también en éste caso la fuerza de interacción está regida más bien por la distribución de contraiones alrededor de las esferas. Así, del hecho de que las distribuciones de contraiones para el caso de potencial superficial constante se parecen a las distribuciones para el caso de densidad superficial de carga constante, cuando las esferas están alejadas, podemos concluir que **la fuerza de interacción entre las esferas a potencial superficial constante es más débil que para el caso de densidad de carga superficial constante**. También el hecho de que las densidades relativas de contraiones varían muy poco al cambiar la separación entre las esferas sugiere que, para este caso de potencial superficial constante, la intensidad de la interacción cambia más suavemente, que para $\sigma = \text{cte}$, al aproximarse las esferas. El cambio en la intensidad de la fuerza al aumentar el potencial sobre las esferas probablemente también será menor que el cambio en la intensidad de la fuerza cuando aumenta la densidad superficial de carga.



4.15a Perfil de densidad reducida para electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para dos esferas de radio 10 \AA a un potencial $\psi_H = 4.28 \text{ mV}$ (equivalente a 0.018 C/m^2 de densidad de carga) en función de λ .

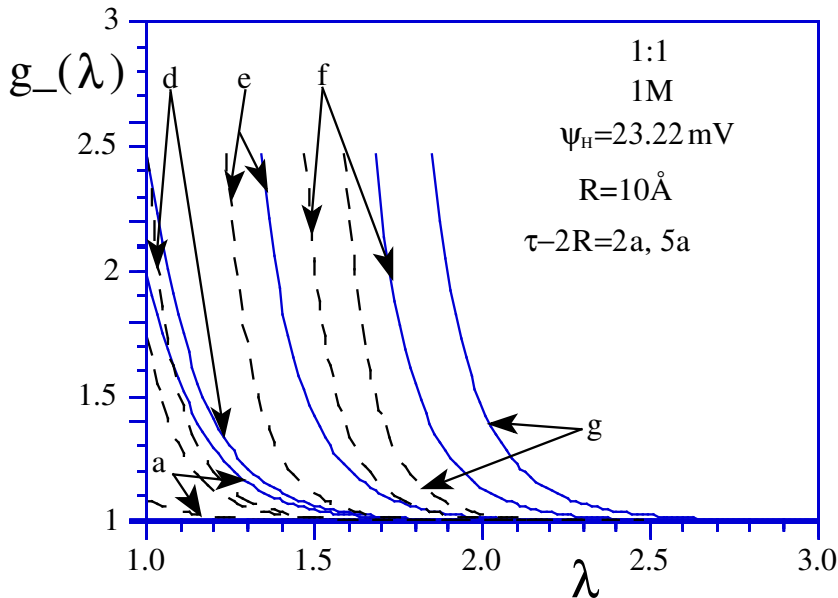


4.15b Perfil de densidad reducida para electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para dos esferas de radio 7Å a un potencial $\psi_H=3.47\text{mV}$ (equivalente a 0.018C/m^2 de densidad de carga) en función de λ .

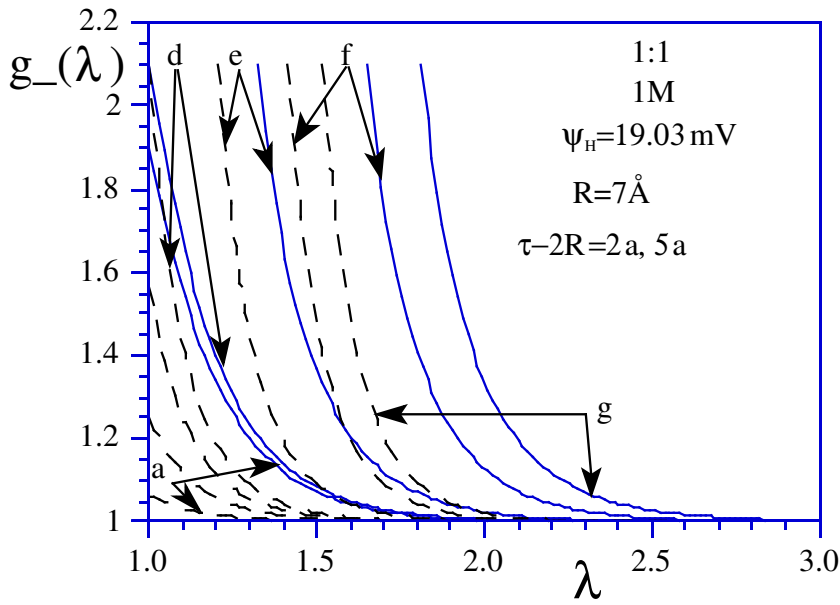
Por otra parte, para los casos de concentraciones de electrolito de 1M, si comparamos las gráficas de las Figuras 4.9 y 4.15a, encontramos que las funciones de distribución de contraiones que corresponden a las mismas separaciones en ambos casos (de densidad superficial de carga constante y de potencial superficial constante) son prácticamente iguales. O sea que para alta concentración de electrolito, las distribuciones de densidad de contraiones alrededor de las esferas, para los casos de densidad superficial de carga y potencial ψ_H constantes, prácticamente coinciden para todas las distancias, salvo en el punto de contacto en la región entre las esferas (para distancias cercanas). De donde el comportamiento de la fuerza de interacción entre las esferas coloidales para el caso de potencial superficial constante, va a ser muy parecido al comportamiento fuertemente apantallado del caso de carga superficial constante para altas concentraciones.

La fuerza de interacción entre las esferas a densidad de carga superficial constante es un poco mayor que la fuerza de interacción entre las esferas a potencial ψ_H constante, debido esto último a la pequeña diferencia introducida por la contribución un poco mayor del perfil de densidad de contraiones en el punto de contacto para la zona entre las esferas.

Comparando las Figuras 4.14 y 4.15 podemos observar que para concentración alta del electrolito, para separaciones grandes entre las esferas, la densidad relativa de contraiones en la región entre las dos esferas tiende mas rápidamente a la del bulto que para concentraciones bajas. Esto evidencia el fuerte apantallamiento al aumentar concentración del electrolito .



4.16a Perfil de densidad reducida de contraiones para un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, alrededor de dos esferas de radio 10\AA con el mismo potencial ψ_H constante 23.22mV (equivalente para esta geometría a una densidad de carga de 0.1C/m^2) en función de λ . Las curvas continuas y quebradas son para distancias entre las esferas de $\tau-2R=2a$ y $\tau-2R=5a$, respectivamente.



4.16b Perfil de densidad reducida de contraiones para un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, alrededor de dos esferas de radio 7\AA con el mismo potencial ψ_H constante 19.03mV (equivalente para esta geometría a una densidad de carga de 0.1C/m^2) en función de λ . Las curvas continuas y quebradas son para distancias entre las esferas de $\tau-2R=2a$ y $\tau-2R=5a$, respectivamente.

Este efecto de la concentración se confirma cuando se comparan las Figuras 4.10 y 4.16a. Aquí es claro que los casos de densidad superficial constante y potencial superficial constante son indistinguibles para concentraciones altas de electrolito y separaciones entre las esferas coloidales tales que $\tau-2R \geq 2a$. Esto es un ejemplo dramático de la neutralización de la interacción entre partículas coloidales por agregación de sal. Si la partícula se puede acercar suficientemente, las fuerzas de corto alcance pueden entrar en acción.

Las Figuras 4.17 a 4.20 muestran cual es la polarización de la densidad de carga superficial sobre las esferas conductoras, necesaria para mantener el potencial ψ_H constante sobre su superficie, en función del ángulo azimutal θ medido a partir del eje que une los centros de las esferas. Los valores de σ en dichas gráficas ya han sido escalados para tomar en cuenta la diferencia de radios originada por la capa de Stern, de la cual hablamos anteriormente en esta sección.

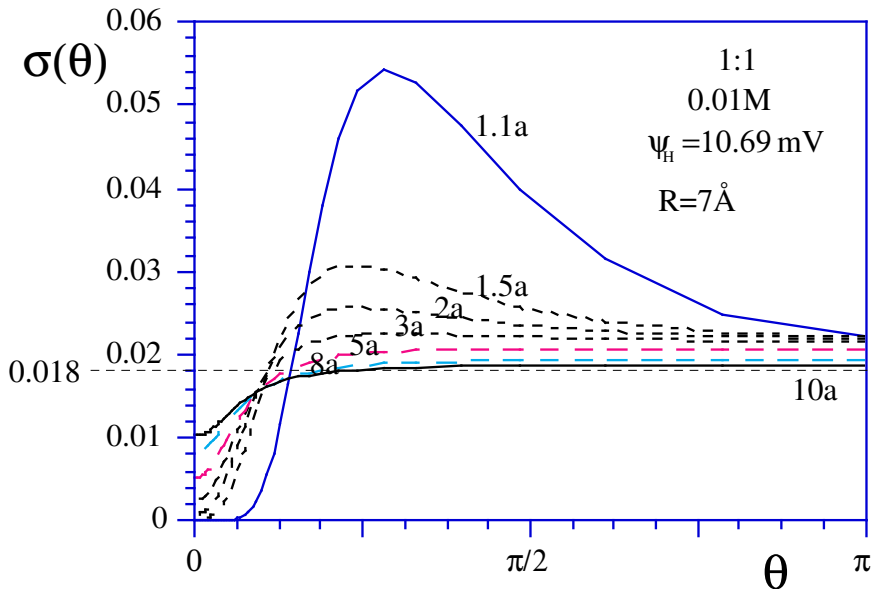


Figura 4.17a La polarización de la densidad de carga superficial $\sigma(\theta)$, sobre las esferas coloidales en función del ángulo azimutal θ , medido a partir del eje de simetría que las une, para dos esferas de 7\AA de radio con el mismo potencial constante $\psi_H=10.69\text{ mV}$, inmersas en un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, las curvas sólidas representan los extremos correspondientes al punto más cercano al contacto entre ellas que se puede manejar numéricamente con estas coordenadas $1.1a$ y la separación más alejada en este caso $10a$.

En ellas se aprecia que, independientemente de la concentración del electrolito, mientras más próximas se encuentran las esferas, la polarización de carga superficial en ellas se acumula a un ángulo de $\pi/4$ cambia abruptamente desde su valor mínimo al máximo entre $\pi/8$ y $\pi/4$, reduciéndose para ángulos mayores y tendiendo en forma asintótica a la densidad superficial de carga con la que se generaron los datos para dichos sistemas (0.018 C/m^2 y 0.1 C/m^2). Por ejemplo, en la Fig.4.17a, la curva de polarización de carga superficial correspondiente a una separación entre las esferas coloidales de diez diámetros iónicos de separación, $10a$, prácticamente es constante a partir de un ángulo de $\pi/8$. Con un valor que difiere muy poco del valor de la

densidad superficial de 0.018C/m^2 del problema de esferas coloidales a densidad superficial de carga constante.

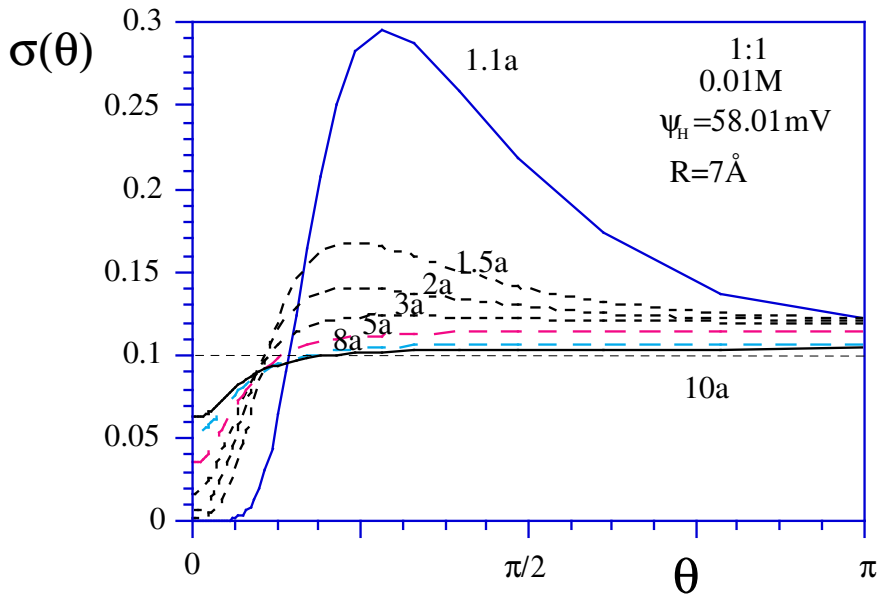


Figura 4.17b La polarización de la densidad de carga superficial $\sigma(\theta)$, sobre las esferas coloidales en función del ángulo azimutal θ , medido a partir del eje de simetría que las une, para dos esferas de 7\AA de radio con el mismo potencial constante $\psi_H = 58.01\text{mV}$, inmersas en un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, las curvas sólidas representan los extremos correspondientes al punto más cercano al contacto entre ellas que se puede manejar numéricamente con estas coordenadas $1.1a$ y la separación más alejada en este caso $10a$.

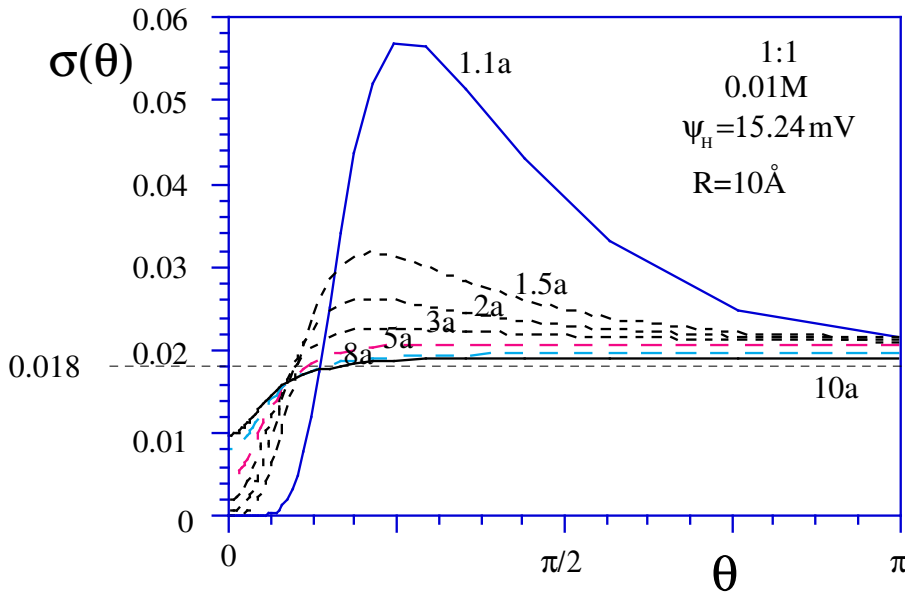


Figura 4.18a

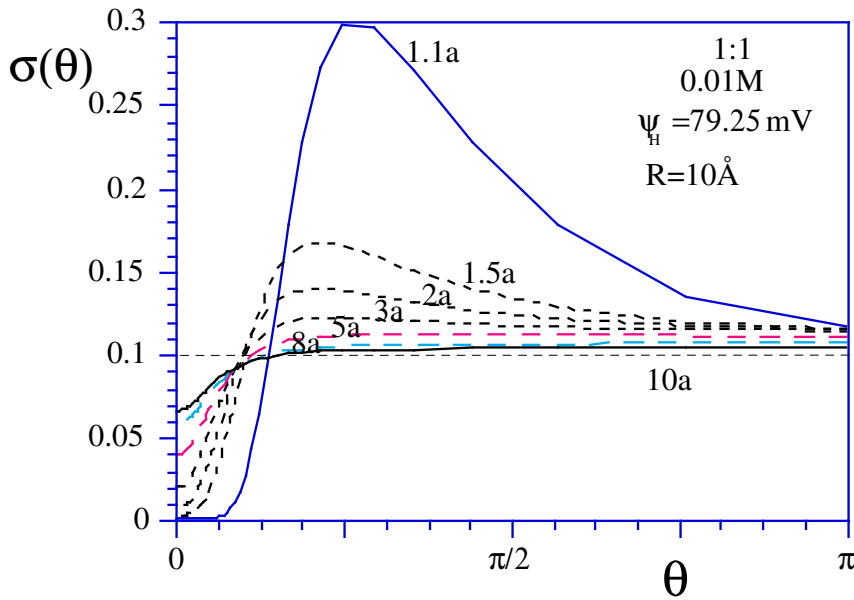


Figura 4.18b

Figura 4.18 La polarización de la densidad de carga superficial $\sigma(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para dos esferas de 10\AA de radio a potencial constante en a) de $\psi_H=15.24\text{mV}$ y en b) de $\psi_H=79.25\text{mV}$ en un electrolito 1:1, 0.01M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas.

Parece esto, como si la presencia de la otra esfera coloidal soplara la distribución de carga sobre la esfera que estamos observando, polarizándola para que el potencial superficial se mantenga constante sobre ambas. Alcanza el valor asintótico de densidad superficial de carga a todas las separaciones, cuando el ángulo es de π , correspondiendo al lado exterior de las esferas. A medida que la distancia entre las esferas coloidales aumenta, el ángulo al que se concentra la carga polarizada, i.e. donde se encuentra localizado el máximo de la densidad de carga, se reduce, hasta que para grandes distancias la distribución superficial de carga sobre las esferas es prácticamente constante sobre las mismas. Esta puede ser la razón por la que la interacción entre ambas sea más débil para este caso, de esferas coloidales a potencial ψ_H constante, puesto que entonces la densidad superficial de carga promedio es más baja y el centro de carga se encuentra más alejado.

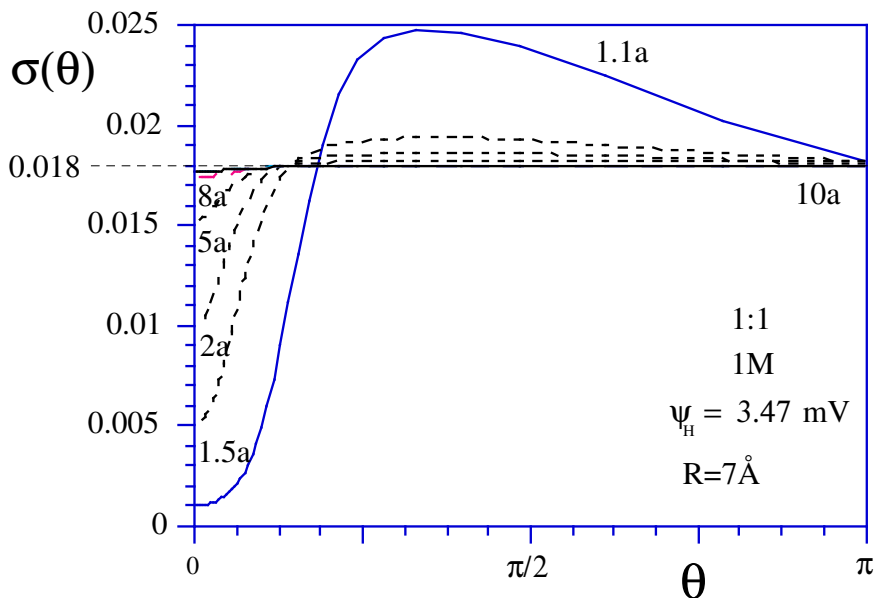


Figura 4.19a La polarización de la densidad de carga superficial $\sigma(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para dos esferas de 7Å de radio con el mismo potencial constante $\psi_H=3.47\text{mV}$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, las curvas sólidas representan los extremos correspondientes al punto más cercano al contacto entre ellas que se puede manejar numéricamente con estas coordenadas $1.1a$ y la separación más alejada en este caso $10a$.

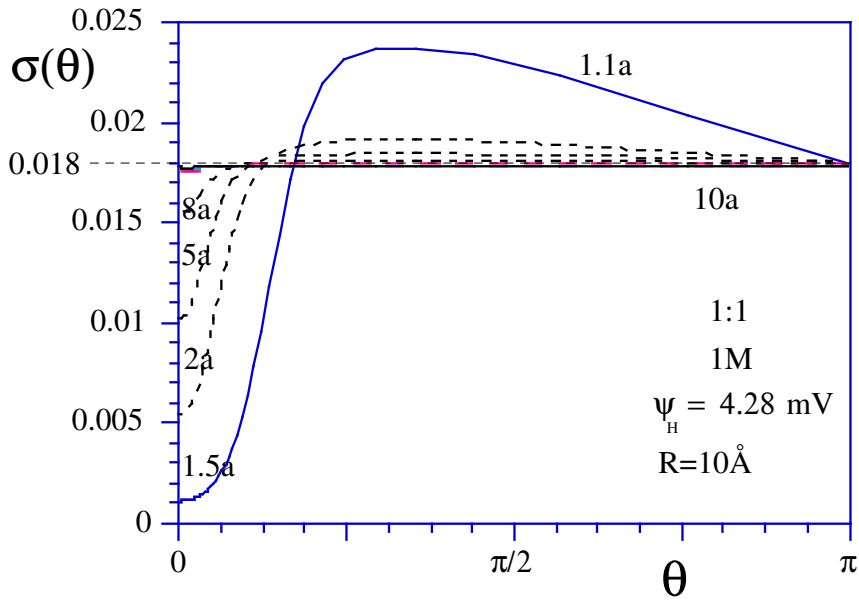


Figura 4.19b La polarización de la densidad de carga superficial $\sigma(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para dos esferas de 10\AA de radio con el mismo potencial constante $\psi_H=4.28\text{mV}$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, para distintas distancias entre ellas, las curvas sólidas representan los extremos correspondientes al punto mas cercano al contacto entre ellas que se puede manejar numéricamente con estas coordenadas 1.1a y la separación más alejada en este caso 10a.

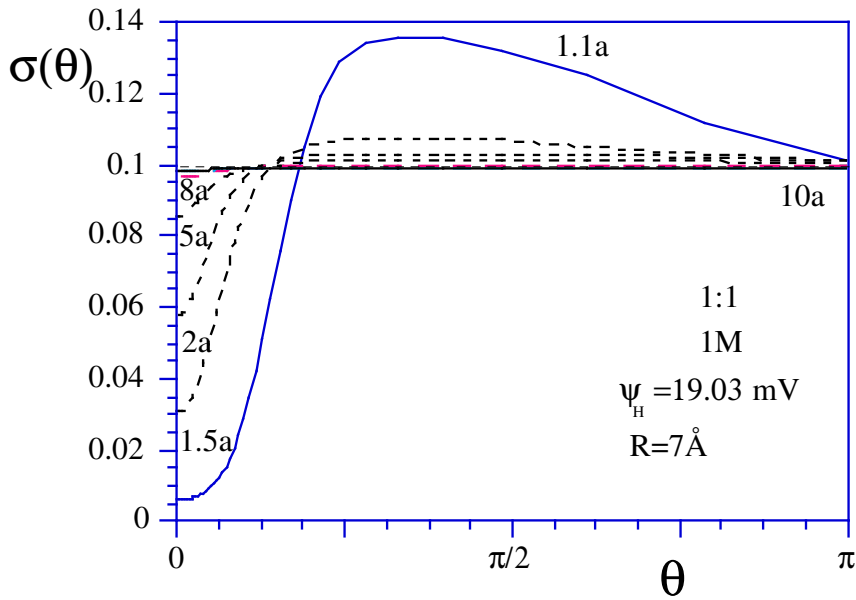


Figura 4.20a

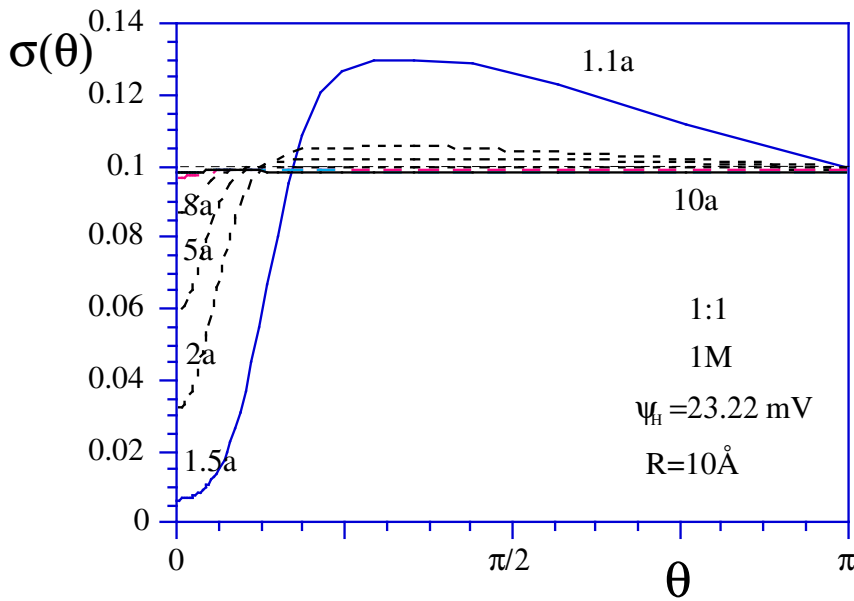


Figura 4.20b)

Figura 4.20 La polarización de densidad de carga superficial $\sigma(\theta)$, sobre las esferas coloidales, para esferas en a) de 7 \AA a potencial constante $\psi_H = 19.03 \text{ mV}$, y en b) de 10 \AA de radio a potencial constante $\psi_H = 23.22 \text{ mV}$, inmersas en un electrolito 1:1, 1M de iones puntuales, a distintas separaciones.

Para concentraciones del electrolito de 1M, podemos observar en las Figs.4.19 a 4.20, que a diferencia con el caso de concentración 0.01M, la densidad de carga superficial no se hace cero entre las esferas, $\sigma(\theta=0) \neq 0$, cuando éstas están muy próximas, (curva para $1.1a$). También podemos comprobar que las curvas son más suaves y tienden a hacerse constantes al alejarse las esferas coloidales, a distancias más cortas que para el caso de concentración baja. Esto es una prueba de que para el caso de concentración alta del electrolito, los iones se acomodan alrededor de la esfera escudándola más eficientemente que cuando la concentración del electrolito es baja.

A continuación, resumimos los comportamientos observados para los distintos sistemas estudiados en el caso de potencial superficial constante.

Para la fuerza $F(\tau)$ en función de la separación τ , tenemos:

- i) $F(\tau)$ siempre es repulsiva.
- ii) $F(\tau)$ aumenta al aumentar el radio R de las esferas coloidales.
- iii) $F(\tau)$ aumenta al aumentar el potencial superficial ψ_H sobre las esferas.
- iv) $F(\tau)$ aumenta, pero el alcance de la interacción se reduce al aumentar la concentración ρ del electrolito.
- v) $F(\tau)$ siempre es menor y cambia más lentamente con τ , que cuando las esferas coloidales poseen densidad de carga superficial constante.

Para la densidad reducida de contraiones $g_-(\lambda, \mu; \tau)$:

- i) $g_-(\lambda, \mu; \tau)$ no cambia al pasar de la zona entre las esferas a la zona exterior de las mismas. No existe entonces una polarización $P(\mu)$ de contraiones alrededor de las esferas coloidales. Sin embargo, existe una concentración de contraiones, mayor que la del bulto, entre las dos esferas.
- ii) $g_-(\lambda, \mu; \tau)$ crece al aumentar el radio de las esferas coloidales.
- iii) $g_-(\lambda, \mu; \tau)$ crece al aumentar el potencial ψ_H sobre las esferas.
- iv) $g_-(\lambda, \mu; \tau)$ disminuye al aumentar la concentración ρ del electrolito.
- v) $g_-(\lambda, \mu; \tau)$ disminuye al incrementarse la separación entre las esferas τ .
- vi) $g_-(\lambda, \mu; \tau)$ para el caso de esferas coloidales a potencial constante y para el caso de esferas coloidales a densidad de carga constante casi coinciden aún para distancias entre ellas bastante pequeñas, ($\tau - 2R \geq 2a$).

Para la polarización de carga $\sigma(\theta)$ sobre las esferas conductoras, en función del ángulo azimutal θ , medido a partir del eje que une las esferas (ver Fig.2.6):

- i) $\sigma(\theta)$ siempre tiene su máximo valor en $\theta = \pi/4$ y el mínimo en $\theta = 0$.
- ii) $\sigma(\theta)$ crece al aumentar el radio R de las esferas coloidales.
- iii) $\sigma(\theta)$ crece al aumentar el potencial ψ_H sobre las esferas.

- iv) $\sigma(\theta)$ se reduce al aumentar la concentración ρ del electrolito.
- v) $\sigma(\theta)$ tiende asintóticamente al valor de densidad de carga eléctrica superficial constante que le corresponde ($0.018C/m^2$ o $0.1C/m^2$) al aumentar la separación τ entre las esferas.

4.4 Conclusiones

La ecuación **TPE HNC/MS** para dos partículas coloidales esféricas inmersas en un electrolito de **iones puntuales** se reduce a la versión integral de la ecuación *no lineal* de **PB**. Esta ecuación se resolvió numéricamente, aplicando el método de elemento finito, para dos partículas esféricas con la misma densidad superficial de carga constante sobre su superficie. En la región de valores pequeños de κR y grandes distancias entre las esferas, se recupera el resultado *lineal* de **PB**, i.e. la expresión de **VO** (Ref.: [1]). Sin embargo, debido a las aproximaciones adicionales, la región de validez de la fórmula de **VO** parece ser más restringida de lo que generalmente se reconoce en la literatura.

También se resolvió numéricamente la ecuación diferencial *no lineal* de **PB**, empleando diferencias finitas, para dos partículas esféricas con el mismo potencial superficial constante sobre su superficie.

Encontramos que la fuerza entre las dos macropartículas inmersas en un electrolito de *iones puntuales* siempre es repulsiva. Para este sistema, dicha fuerza siempre debiera ser repulsiva, como Bell y Levine han demostrado en el pasado (Ref.: [29]). En un estudio muy interesante, Patey (Ref.: [30]) calculó el potencial de interacción entre dos macropartículas inmersas en un electrolito de modelo restringido (**RPM**), a través de la ecuación **HNC**. El encuentra que la fuerza podría ser atractiva aún sin tomar en cuenta las fuerzas de Van der Waals y aún a bajas concentraciones del electrolito. Ya que a bajas concentraciones existe cierta razón para esperar que las aproximaciones de **PB** y **HNC** sean al menos cualitativamente similares (Ref.: [30], [31]), las atracciones encontradas por Patey, para un electrolito a bajas concentraciones, están en oposición con las fuerzas siempre repulsivas calculadas por Hoskin y Levine (Ref.: [4]). Patey concluyó que estas diferencias se deben al hecho de que el efectuó un cálculo a densidad superficial de carga constante, mientras que Hoskin y Levine lo realizaron para potencial constante.

Nosotros en nuestra comparación de fuerzas para ambos casos encontramos que siempre es repulsiva. Aún más, las fuerzas de repulsión son más intensas cuando es la densidad de carga superficial la que se mantiene constante. También, como se ha demostrado en el pasado (Ref.: [15]), *estas oscilaciones de la fuerza* no son correctas para dos macropartículas inmersas en un electrolito de iones puntuales (Ref.: [15] y [32]).

Los resultados de **TPE HNC/MS** presentados en esta tesis confirman la inexistencia de las oscilaciones de fuerza entre dos esferas, con una densidad de carga constante, inmersas en un electrolito de *iones puntuales*. La **TPE HNC/MS** resuelve el problema sin las aproximaciones de tipo superposición implícitas en el cálculo de Patey. Debemos hacer notar sin embargo, que estos resultados no implican que no existan oscilaciones de densidad iónica o de fuerza si se toma en cuenta el tamaño de los iones. Podemos afirmar que para describir la estructura iónica alrededor de las partículas coloidales se requieren funciones de distribución de tres partículas para lo cual la **TPE HNC/MS** parece ser satisfactoria.

Del análisis del comportamiento de la fuerza de interacción entre las partículas, para las distintas funciones de distribución de tres partículas obtenidas, tenemos que la fuerza repulsiva entre dos partículas coloidales con la misma densidad de carga constante sobre su superficie, inmersas en una solución iónica, se debe a la repulsión entre las capas de contraiones localizadas entre las partículas. Con esto en mente, se puede estimar cualitativamente el comportamiento de la fuerza de interacción, para el caso de dos partículas coloidales con el mismo potencial constante sobre su superficie, inmersas en una solución iónica, a partir de una inspección de las funciones de distribución de los contraiones alrededor de las esferas, tenemos entonces que la fuerza de interacción entre las macropartículas, es mayor cuando su densidad superficial de carga es la que permanece constante, que cuando se trata del potencial sobre su superficie.

El comportamiento de la interacción entre dos esferas coloidales inmersas en electrolito, se puede resumir con la siguiente afirmación: *La fuerza de repulsión entre las macropartículas aumenta al aumentar cualquiera de los siguientes parámetros: densidad superficial de carga o potencial superficial, radio de las macropartículas, radio iónico, acercamiento entre las esferas y concentración del electrolito.* A mayor concentración del electrolito aumenta el apantallamiento de la interacción y esto origina que el alcance de la fuerza se acorte. Sin embargo, con relación al hecho de que la fuerza entre las esferas coloidales aumente al aumentar la concentración del electrolito, cabe aclarar que de acuerdo con nuestro análisis, éste aumento es una consecuencia de la corrección de Stern a nuestro modelo de iones puntuales.

Finalmente, según se deduce de las gráficas para $\psi(\theta)$ en el caso de densidad de carga superficial constante y para $\sigma(\theta)$ en el caso de potencial superficial constante, dependiendo de la concentración del electrolito, para distancias suficientemente grandes, los dos sistemas el de potencial superficial constante y el de carga superficial constante, se vuelven equivalentes.

Apéndice A

Teoría

A continuación desarrollamos los pasos correspondientes para la obtención de la Ecuación **TPE HNC/MS** en coordenadas dipolares bie esféricas (véase la Ec.3.21), para el caso de potencial superficial constante:

En coordenadas dipolares bie esféricas:

$$dv_3 = \frac{C^3 \sin u_3}{(\cosh t_3 - \cos u_3)} dt_3 du_3 d\varphi_3; \text{ con } C = (t^2 - R^2) \text{ y } t = \tau/2' \quad (\text{A2.12})$$

y el cuadrado de la distancia entre los iones 1 y 3, tomando en cuenta la simetría axial del problema

$$s^2 = (x_3 - x_1)^2 + (z_3 - z_1)^2 \text{ es}$$

$$s^2 = C^2 \left\{ \left(\frac{\sin^2 u_3}{\cosh t_3 - \cos u_3} \right) - \left(\frac{2 \sin u_3 \sin u_1}{(\cosh t_3 - \cos u_3)(\cosh t_1 - \cos u_1)} \right) \cos \varphi_3 + \left(\frac{\sinh t_3}{\cosh t_3 - \cos u_3} - \frac{\sinh t_1}{\cosh t_1 - \cos u_1} \right)^2 + \left(\frac{\sin^2 u_1}{\cosh t_1 - \cos u_1} \right) \right\} \quad (\text{A2.13})$$

en términos de la cual definimos las funciones A , B , C , D . De forma que, respetando el orden en el que aparecen en esta última ecuación,

$$s^2 = \ell^2 \{ A - D \cos \varphi_3 + C + B \}$$

Diferenciando a ambos lados de esta expresión, cambiando solo φ_3 ,

$$s ds = C^2 \left\{ \frac{\sin u_3 \sin u_1}{(\cosh t_3 - \cos u_3)(\cosh t_1 - \cos u_1)} \right\} \sin \varphi_3 d\varphi_3$$

Por lo tanto, podemos escribir la diferencial sobre φ_3 en función de la distancia entre los iones 1 y 3, como

$$d\varphi_3 = \frac{2s ds}{D \ell^2 \sin \varphi_3},$$

definiendo $F = \frac{A+B+C}{D}$, de la EcA.2.13:

$$d\varphi_3 = \frac{2sds}{DC^2 \sqrt{1 - \left[F - \frac{s^2}{DC^2} \right]^2}} \quad (\text{A2.14})$$

De manera que sustituyendo la Ec.A2.14 en la Ec.2.10, pero en coordenadas dipolares biesféricas

$$g_{\omega}(t_1, u_1; \tau) = \exp \left\{ -\beta u_{\omega}(t_1, u_1) - \frac{\beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_{-t_0}^{t_0} dt_3 \int_0^{\pi} du_3 \rho_{col}(t_3, u_3; \tau) \times \right. \\ \left. \times \frac{2C^3 \sin u_3}{(\cosh t_3 - \cos u_3)^3} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{ds}{DC^2 \sqrt{1 - \left[F - \frac{s^2}{DC^2} \right]^2}} \right\}, \quad (\text{A2.15})$$

tal que $s_{\min}^2 = \varrho^2 [A - D + C + B]$ y $s_{\max}^2 = \varrho^2 [A + D + C + B]$.

La integral
$$I \equiv \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{ds}{DC^2 \sqrt{1 - \left[F - \frac{s^2}{DC^2} \right]^2}},$$

realizando el cambio de variable $x^2 = \frac{s^2}{D\varrho^2}$, $ds = \sqrt{D}\varrho dx$ resulta

$$I = \frac{1}{\sqrt{DC}} \int_{\frac{s_{\min}}{\sqrt{DC}}}^{\frac{s_{\max}}{\sqrt{DC}}} \frac{dx}{\sqrt{(x^2 - x_1^2)(x_4^2 - x^2)}},$$

con $x_1^2 = F + 1$ y $x_4^2 = F - 1$.

Que se puede escribir como

$$I = \frac{1}{\sqrt{DCx_1}} \int_{\frac{s_{\min}}{\sqrt{DCx_4}}}^{\frac{s_{\max}}{\sqrt{DCx_4}}} \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)(k^2u^2-1)}},$$

$$\text{donde } u = \frac{x}{x_4}, \quad k = \frac{x_4}{x_1}.$$

O sea la integral elíptica

$$I = \frac{1}{C\sqrt{D(F+1)}} \int_0^{1/k} \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)(k^2u^2-1)}} = \frac{1}{C\sqrt{D(F+1)}} \mathbf{K}'(k), \quad (\text{A2.16})$$

$$\text{donde: } k = \sqrt{\frac{F-1}{F+1}}. \quad \text{Pero: } \mathbf{K}'(k) = \mathbf{F}\left(\frac{\pi}{2}, k'\right), \quad \text{con } k' = \sqrt{1-k^2}; \quad k^2 < 1 \text{ y } \mathbf{F}\left(\frac{\pi}{2}, k'\right), \text{ la}$$

integral elíptica completa del primer tipo (Ref.: [16]).

Sustituyendo la expresión final de I en la Ecuación A2.15

$$g_{ai}(t_1, u_1; \tau) = \exp\left\{-\beta u_{ai}(t_1, u_1) - \frac{2C^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_{-t_0}^{t_0} dt_3 \int_0^{\pi} du_3 \rho_{ai} \mathbf{C}(t_3, u_3; \tau)\right\}, \quad (\text{A2.17})$$

en la que

$$\mathbf{C}(t_3, u_3; \tau) = \frac{\sin u_3 \mathbf{F}\left(\frac{\pi}{2}, k'\right)}{(\cosh t_3 - \cos u_3)^3 \sqrt{\left[\frac{\sin u_3}{(\cosh t_3 - \cos u_3)} + \frac{\sin u_1}{(\cosh t_1 - \cos u_1)}\right]^2 + \left[\frac{\sinh t_3}{(\cosh t_3 - \cos u_3)} + \frac{\sinh t_1}{(\cosh t_1 - \cos u_1)}\right]^2}} \quad (\text{A2.18})$$

El potencial electrostático directo, puede escribirse como

$$u_{ai}^{el} = \frac{\psi_0 R_0 e z_i}{\epsilon} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right], \quad (\text{A2.19})$$

donde r_1 y r_2 son las distancias del punto de campo de coordenadas (t, u) a las esferas superior e inferior, respectivamente

$$r_{1_2} = \sqrt{x^2 + (z \mp t^2)} = \sqrt{\left(\frac{C \sin u}{\cosh t - \cos u}\right)^2 + \left(\frac{C \sinh t \mp t}{\cosh t - \cos u}\right)^2}$$

$$\text{de donde } r_{1_2} = \sqrt{\frac{C^2 (\cosh t + \cos u) + t^2 (\cosh t - \cos u) \mp 2tC \sinh t}{\cosh t - \cos u}} \quad (\text{A2.20})$$

sustituyendo en la Ec.A2.15, la función de distribución de iones alrededor de la mancuerna de esferas coloidales queda como

$$g_{ad}(t_1, u_1; \tau) = \exp\left\{-\frac{\beta \psi_0 e z_i R}{\epsilon} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right] - \frac{2C^2 \beta e^2 z_i}{\epsilon} \int_{-t_0}^{t_0} dt_3 \int_0^\pi du_3 \rho_{ad} \mathbf{C}(t_3, u_3; \tau)\right\} \quad (\text{A2.21})$$

La Ec.2.21ap es la versión integral de la ecuación diferencial *no lineal* de Poisson-Boltzmann para un electrolito de iones puntuales, alrededor de dos partículas rígidas esféricas a potencial superficial constante.

Apéndice B

Obtención de la Fuerza Electroestática Directa entre dos esferas a potencial superficial constante.

En la Figura B1 se muestra la geometría para determinar la energía potencial del sistema, a partir de la superposición de los anillos que constituyen la esfera de la derecha

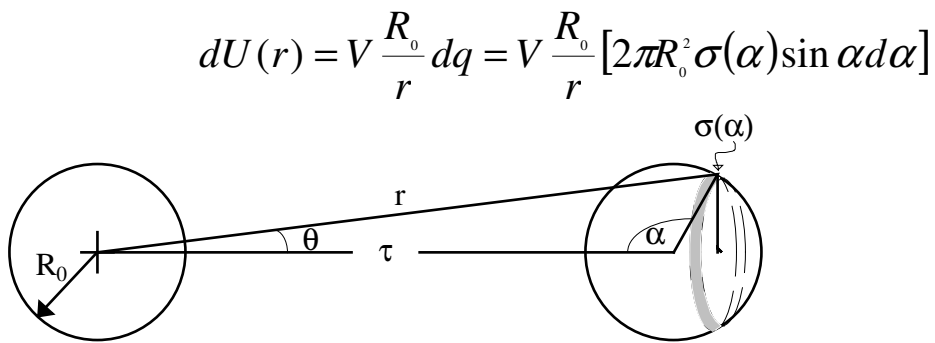


Figura B1 Geometría para la determinación de la energía potencial de las dos esferas a potencial constante.

Tenemos que determinar primero la densidad de carga superficial sobre la esfera de la derecha. Esta está definida en términos de la derivada normal del potencial electrostático evaluada sobre la superficie de la esfera. Por lo que antes debemos resolver la ecuación de Laplace para conocer la dependencia del potencial electrostático directo en términos de las coordenadas (t, u)

$$\nabla_{t,u,\varphi}^2 V = 0 \Rightarrow \frac{(\cosh t - \cos u)^3}{C^3 \sin u} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{C \sin u}{\cosh t - \cos u} \right) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C \sin u}{\cosh t - \cos u} \right) \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t} \right\} = 0$$

$$\text{con } C = \sqrt{t^2 - R^2} = t \tanh(t_0).$$

Para resolver la Ecuación de Laplace en coordenadas dipolares biesféricas, usamos separación de variables

$$V(t, u) = \sqrt{\cosh t - \cos u} f(t, u)$$

Haciendo la sustitución y obteniendo las derivadas parciales correspondientes se obtiene

$$\frac{(\cosh t - \cos u)^{5/2}}{2C^2} \left\{ -\frac{1}{2} f(t, u) + \left(2 \cot u \frac{\partial f}{\partial u} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \right) \right\} = 0.$$

De donde, para $(\cosh t - \cos u) \neq 0$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + \cot u \frac{\partial f}{\partial u} - \frac{1}{4} f(t, u) = 0,$$

para la cual, proponiendo la separación de variables $f(t, u) = N(t)X(u)$, se obtiene

$$\frac{1}{N} \frac{\partial^2 N}{\partial t^2} + \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial u^2} + \frac{1}{X} \cot u \frac{\partial X}{\partial u} - \frac{1}{4} = 0.$$

Para que la suma de dos ecuaciones que dependen de variables independientes resulte cero, cada una de ellas por separado debe ser igual a una constante de separación adecuada. Entonces,

$$\frac{1}{N} \frac{\partial^2 N}{\partial t^2} = n^2,$$

es la ecuación exponencial, cuya solución es $N(t) = B_n e^{-nt}$.

Y

$$\frac{\partial^2 X}{\partial u^2} + \cot u \frac{\partial X}{\partial u} + \left(n^2 - \frac{1}{4} \right) X = 0,$$

Esta es la Ecuación de Legendre para $n^2 - 1/4 = l(l+1) \in N$, por lo que la solución general a la Ecuación de Laplace en coordenadas dipolares bisféricas es

$$V(t, u) = \sqrt{\cosh t - \cos u} \sum_l C_l e^{-\left(\frac{2l+1}{2}\right)t} P_l(\cos u).$$

Para determinar los coeficientes C_l imponemos las condiciones a la frontera

$$\text{El potencial cero al infinito } (t=0, u=0): V(0,0) = \sqrt{1-1} \sum_l C_l \cdot 1 \cdot P_l(1) = 0.$$

El potencial sobre las esferas en $(t = t_0, u)$

$$V(t_0, u) = \sqrt{\cosh t_0 - \cos u} \sum_l C_l e^{-\left(\frac{2l+1}{2}\right)t_0} P_l(\cos u) = V_0$$

de donde

$$\sum_l C_l e^{-\left(\frac{2l+1}{2}\right)t_0} P_l(\cos u) = \frac{V_0}{\sqrt{\cosh t_0 - \cos u}}$$

multiplicando por $P_{l'}(\cos u)$ e integrando para aprovechar la ortogonalidad de los polinomios

$$\sum_l C_l e^{-\left(\frac{2l+1}{2}\right)t_0} \int_0^\pi P_l(\cos u) P_{l'}(\cos u) \sin u du = V_0 \int_0^\pi \frac{P_{l'}(\cos u) \sin u du}{\sqrt{\cosh t_0 - \cos u}},$$

entonces

$$\frac{2C_{l'} e^{-\left(\frac{2l'+1}{2}\right)t_0}}{2l'+1} = V_0 \int_0^\pi \frac{P_{l'}(\cos u) \sin u du}{\sqrt{\cosh t_0 - \cos u}}.$$

$$\text{Como}^{13} \int (\cosh 2p - x)^{-1/2} P_n(x) dx = \frac{2\sqrt{2}}{2n+1} \exp[-(2n+1)p] \text{ entonces } C_{l'} = \sqrt{2} \psi_0.$$

Por lo tanto la solución a nuestro problema es

$$V(t, u) = \sqrt{2} \psi_0 \sqrt{\cosh t - \cos u} \sum_l e^{-\left(\frac{2l+1}{2}\right)t} P_l(\cos u).$$

¹³ Fórmula 7.225.4, pág.822 de I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik, "Table of Integrals Series and Products", Academic Press Inc., 1965.

Ahora podemos determinar la densidad superficial de carga sobre la esfera, sabiendo que en este sistema de coordenadas la normal a la esfera en $t = t_0$ es $-\hat{t}_0$. Entonces la derivada normal esta definida por

$$\nabla V \cdot (-\hat{t}_0) = -\frac{1}{h_t} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t},$$

de donde
$$\sigma(u) = \frac{(\cosh t - \cos u) \partial \mathcal{V}}{4\pi \epsilon C \partial t} \Big|_{t=t_0}$$

y sustituyendo

$$\sigma(u) = \frac{-\psi_0}{4\sqrt{2}\pi \epsilon C} \sum_l [(2l+1)(\cosh t_0 - \cos u)^{3/2} + \sinh t_0 (\cosh t_0 - \cos u)^{1/2}] e^{-(\frac{2l+1}{2})t_0} P_l(\cos u).$$

Volviendo a nuestra ecuación original para el elemento de energía potencial proporcionada por un anillo diferencial constituyente de la esfera, este puede reescribirse ahora en estas coordenadas biesféricas como

$$dU(r) = V_0 \frac{R_0}{r} dq = V_0 \frac{R_0 \sigma(u)}{r} \left(\frac{C^2 \sin u du d\varphi}{(\cosh t_0 - \cos u)^2} \right),$$

el término entre paréntesis representa el elemento de área sobre la esfera en estas coordenadas.

Sustituyendo $\sigma(u)$ y $r(t_0, u)$

$$dU = \frac{-\psi_0^2 R_0 \tanh t_0}{2\sqrt{2}\epsilon} \frac{\sum_l [(2l+1)(\cosh t_0 - \cos u)^{3/2} + \sinh t_0 (\cosh t_0 - \cos u)^{1/2}] e^{-(\frac{2l+1}{2})t_0} P_l(\cos u)}{(\cosh t_0 - \cos u)^2 [\sin^2 u \tanh^2 t_0 + \sinh^2 t_0 \tanh^2 t_0 + (\cosh t_0 - \cos u)^2 + 2 \sinh t_0 \tanh t_0 (\cosh t_0 - \cos u)]^{1/2}}$$

Para determinar U solo hace falta integrar sobre el ángulo u lo cual puede hacerse numéricamente. El punto importante aquí es que U no depende de la separación τ entre las esferas y por lo tanto $\frac{dU(r)}{d\tau} = 0$.

Bibliografía

- [1] E. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of stability of lyophobic colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [2] J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.* **58** (1977) 408.
- [3] G.M. Bell, S. Levine and L. N. McCartney, *J. Colloid Interface Sci.* **33** (1970) 335.
- [4] N. E. Hoskin, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **A248** (1956) 433.
N. E. Hoskin and S. Levine, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **A248** (1956) 449.
- [5] M. Lozada-Cassou, *Fluids between Walls and in Pores*, Chapter 8, in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, edited by Douglas Henderson, (Marcel Dekker, Inc., New York, 1992).
- [6] M. Lozada-Cassou, R. Saavedra-Barrera, and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 5150.
- [7] M. Lozada-Cassou, and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **87** (1983) 2821.
- [8] M. Lozada-Cassou, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1412.
- [9] M. Lozada-Cassou, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 5258.
- [10] R. Bacquet, and Rosky, P.J., *J. Chem. Phys.* **88** (1984) 26660.
- [11] M. Lozada-Cassou, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 3344.

- [12] M. Lozada-Cassou and D. Henderson, *Chem. Phys. Letts.* **127** (1986) 392.
- [13] M. Lozada-Cassou and E. Díaz-Herrera, *In Ordering and organization in ionic solutions*, edited by N. Ise and I. Sogami (World Scientific, Singapore, 1988).
- [14] M. Lozada-Cassou and E. Díaz-Herrera, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1194.
- [15] M. Lozada-Cassou and E. Díaz-Herrera, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1386.
- [16] I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, "Table of Integrals Series and Products", *Academic Press Inc.* (1965) 905.
- [17] M. Lozada-Cassou, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3279.
- [18] E. González-Tovar, M. Lozada-Cassou and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 361.
- [19] E. González-Tovar and M. Lozada-Cassou, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3761.
- [20] E. Díaz-Herrera, J.E. Sánchez-Sánchez y M. Lozada-Cassou, "La Ecuación de Poisson-Boltzmann en dos dimensiones para geometría cilíndrica" *Reporte Interno, Depto. Física, D.C.B.I., UAM-I* (Mayo, 1986).
- [21] Luis Mier y Terán, Enrique Díaz Herrera, Marcelo Lozada-Cassou y Rafaél Saavedra-Barrera, *J. Computational Physics* **84,2** (1989) 326
- [22] J.E. Sánchez-Sánchez y Marcelo Lozada-Cassou, "Sobre el Método Numérico empleado para obtener la Distribución Espacial del Potencial para dos Partículas Coloidales Esféricas, Idénticas a

- Potencial Superficial Constante." *Reporte Interno, Depto. Física, D.C.B.I., UAM-I* (Abril, 1992).
- [23] L. Mier y Terán, A.H. Falls, L.E. Scriven, and H.T. Davis, *Proceedings of the Eighth Symposium on Thermophysical Properties*, Sengers J.V., Ed., American Society of Mechanical Engineers **1** (1982) 45.
- [24] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical functions*, 9th ed. (Dover, 1972).
- [25] P.C. Hammer, O.P. Marlow and A.H. Stroud, *Math. Tables Aids Comp.* **10** (1956) 130.
- [26] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, 2nd Ed. Academic Press International (1973).
- [27] T.J. Chung, *Finite Element Analysis in Fluid Dynamics*, Ed. Mac Graw Hill (1978).
- [28] H. Ohshima, *Colloid and Polymer Sci.* **252** (1974) 158.
- [29] G.M. Bell and S. Levine, *Trans. Faraday Soc.* **54** (1958) 785.
- [30] G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 5673.
- [31] D. Henderson and L. Blum, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 3149.
- [32] M. Teubner, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1907.
- [33] J.E. Sánchez, and M. Lozada-Cassou, *Chem. Phys. Lett.* **190** 202.
- [34] K. S. Schmitz, *Macroions in Solution and Colloidal Suspension*, Ed. VCH Publishers, (1992).

