

Funciones de Distribución para Fluidos Inhomogéneos

Enrique Sánchez Arellano

Tesis de Maestría en Física

Julio de 1993

Tesis de maestría en
física

Funciones de distribución para
fluidos inhomogéneos

Erione Sánchez Arellano

1993

Agradecimientos:

Dr. Marcelo Lozada Cassou por su apoyo, paciencia, dedicación, confianza, disposición y motivación para realizar esta tesis, así como sus valiosos consejos.

Dr. Enrique González Tovar por su amable disposición y ayuda para resolver dudas y sus valiosos comentarios.

A los Drs. Luis Mier y Terán casanueva y Victor Manuel Romero Rochín por haber leído esta tesis y sus importantes sugerencias y correcciones.

Prefacio

El estudio de la estructura de fluidos cargados en presencia de campos eléctricos y magnéticos es una de las áreas de mayor interés actual en la física de los líquidos. Por la naturaleza de estos sistemas las interacciones entre las partículas son de largo alcance, dando lugar a efectos interesantes no presentes o inexistentes en otros sistemas. En esta tesis nos ocuparemos de las propiedades de estructura de electrolitos confinados en un capilar cilíndrico (Capítulo 1) y alrededor de un electrodo de geometría esférica (Capítulo 2). En el primer caso la herramienta de estudio es la teoría de ecuaciones integrales de la mecánica estadística llamadas HNC/MSA y PB, mientras que en el segundo caso lo es el método de Monte Carlo. Los resultados obtenidos por medio de estas teorías son analizados y comparados para diferentes condiciones en los dos casos.

INDICE

	Introducción general	1
1	CAPILAR CILINDRICO	3
	1.1 Teoría	4
	1.1.1 Ecuación de HNC/MSA para un cilindro	7
	1.1.2 Método Numérico	15
	1.2 Resultados obtenidos y discusión	20
	1.3 conclusiones	24
	Referencias	25
	Pies de Figura	28
2	PARTICULA COLOIDAL ESFERICA	31
	2.1 Teoría	32
	2.1.1 La ecuación HNC/MSA	33
	2.1.2 La ecuación MPB5	37
	2.1.3 El método de Monte Carlo	40
	2.1.3.1 Modelo de la celda para doble capa esférica	43
	2.2 Resultados y discusión	46
	2.3 Conclusiones	48
	Referencias	49
	Pies de figura	52
	APENDICES	
	A Potencial electrostático medio para un capilar cilíndrico	
	B Expresiones para los kernels de HNC/MSA para geometría cilíndrica.	
	C Breve descripción del programa de cómputo	
	D Expresiones para los kernels de HNC/MSA para geometría esférica.	

Introducción general

Dentro de la gran diversidad de sistemas que existen en la naturaleza, se encuentran los líquidos y dentro de éstos existe otra gran variedad formada por aquellos en contacto con partículas diferentes del líquido y que son de gran interés científico. Las partículas pueden ser cuerpos porosos en contacto con un fluido, por ejemplo el paso de agua a través de arena, mantos acuíferos y de hidrocarburos, materiales catalíticos (zeolitas), y a nivel microscópico pueden ser los canales iónicos de las membranas celulares, que son poros macromoleculares que establecen potenciales de membranas, intercambio de señales eléctricas, formas de flujo de iones mensajeros, control de volumen celular y la regulación de flujos netos de iones a través de las células epiteliales. Como puede observarse se trata de poros en un medio acuoso, así por ejemplo las membranas pueden presentarse como una red o matriz de algún lípido con diferentes sitios de transporte, que serían los poros o acarreadores o bombas, en donde un poro se entiende como una cavidad dentro de un material.

Estos sistemas pueden estudiarse suponiendo una aproximación del poro como un cuerpo microscópico de geometría simple inmerso en un electrolito y considerando que el poro posee una cierta carga en su superficie e interacciona con las partículas del fluido, que es el modelo que nos ocupará en la primera parte de este trabajo. Si por otra parte suponemos en lugar del poro una partícula cargada inmersa en un electrolito, donde los iones del fluido son más pequeños que esta partícula e interaccionan con esta, nos interesará la distribución de iones alrededor de la partícula por ejemplo coloides que será el tema de la segunda parte de esta tesis.

La ecuación que rige el potencial en una región del espacio ocupada por una distribución de partículas cargadas es la ecuación de Poisson. Una teoría clásica para describir estos sistemas corresponde a la teoría de Poisson-Boltzmann que es una relación que combina la ecuación de Poisson con la distribución de Boltzmann de la siguiente manera, sea la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi(r) = \frac{-4\pi\rho_{el}}{\epsilon},$$

tal que ψ , ρ_{el} y ϵ corresponde al potencial, la densidad de carga y la constante de permitividad del medio respectivamente y

$$\rho_{el} = \sum_s e\rho_s z_s g_s(r),$$

donde $e z_s$, ρ_s y g_s son la carga electrónica y la valencia, la concentración del bulto y la función de distribución de los iones de la especie s respectivamente. Si además suponemos que la distribución de partículas es proporcional al factor de Boltzmann, dado que suponemos sistemas en equilibrio,

$$e^{-e_s z_s \beta \psi(r)}$$

que es la distribución canónica. Entonces

$$\rho_{el} = \sum_s e \rho_s z_s e^{-e z_s \beta \psi(r)}$$

que corresponde a la aproximación de Poisson-Boltzmann. este es el origen de la ecuación de Poisson-Boltzmann.

Esta aproximación supone que el potencial entre las partículas no sólo depende de su interacción electrostática sino además de efectos de configuración de las partículas cargadas y las cargas se consideran sin tamaño, cosa que si toman en cuenta otras aproximaciones como es la aproximación HNC/MSA que toma en cuenta el tamaño de las partículas cargadas, y en el caso límite en que tienen radio cero, se reduce a la ecuación de PB. La aproximación de HNC/MSA es más complicada pero a la vez más realista explica mejor el fenómeno estudiado. En nuestro caso estas teorías son aplicadas a un modelo de un fluido en el cual se encuentra un electrodo inmerso en un electrolito como una partícula gigante con una geometría específica. En este trabajo se estudian dos tipos de electrodos, uno con una geometría cilíndrica y otro con geometría esférica con constante dieléctrica igual a la del electrolito. En cuanto al electrolito se considera un fluido continuo simétrico, homogéneo donde el electrodo introduce una inhomogeneidad local en cierta región del espacio. Las partículas tienen interacciones de corto y de largo alcance que es conveniente tomar en cuenta en la aproximación más simple posible, considerando además interacciones por pares de cuerpos usando la aproximación de Ornstein-Zernike que será explicado más adelante, utilizando partículas en forma de esferas duras que tome en cuenta estas interacciones. El estudio de estos sistemas parte inicialmente de modelos lo más sencillos posibles. Aunque el modelo usado en nuestro caso es relativamente sencillo, los cálculos de las variables implicadas se complica de manera importante, recurriendo a la ayuda de técnicas computacionales, que también tienen sus complicaciones en términos de capacidad y precisión.

CAPITULO

1

Capilar Cilíndrico

Los materiales porosos en contacto con fluidos han tomado gran importancia en los últimos años^{1,2,3,4}. En estos sistemas, la estructura del fluido confinado por el material poroso determina un gran número de propiedades de estos materiales, como por ejemplo el transporte del fluido a través de ellos. Sistemas particularmente relevantes son los fluidos cargados, confinados en capilares de diversas geometrías. En esta tesis nos ocuparemos de estudiar un modelo simple para el caso de una solución electrolítica confinada por un poro cargado de geometría cilíndrica. Este modelo será resuelto con la teoría denominada HNC/MSA (llamada así por sus siglas en inglés de cadena hipertejida/aproximación esférica media). Como resultado de esta teoría se obtendrá la distribución de los iones dentro del poro. En nuestro estudio consideraremos a la solución electrolítica a través del llamado modelo primitivo. Los resultados de nuestros cálculos teóricos se compararán con los obtenidos, también por nosotros, con la ecuación de Poisson-Boltzmann y con los resultados del modelo canónico de Monte Carlo^{5,6,7}. Estos últimos nos fueron generosamente proporcionados por el Profesor V. Vlachy, de la Universidad de Ljubljana.

En Bioquímica, Biofísica y Química de coloides, un buen número de sistemas pueden modelarse como un capilar cilíndrico cargado, inmerso en una solución iónica, por ejemplo zeolitas, axones de neuronas, vasos capilares sanguíneos, algunos tipos de microelectrodos, etc. Para el caso de un fluido confinado por un poro, la configuración de equilibrio determinará la presión neta sobre la superficie interna del capilar y el flujo del electrolito a través del poro. En la parte cercana a las paredes del poro cilíndrico se forma una distribución inhomogénea de iones conocida como doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés). Esto es, el perfil de densidad de iones cerca de las paredes del poro caracteriza a la EDL.

La teoría más simple para calcular perfiles de densidad de iones cerca de una superficie cargada es proporcionada por la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB). Para geometría cilíndrica la ecuación de PB tiene sólo solución analítica en su forma linealizada⁸. Sin embargo, en su forma diferencial, la ecuación de PB no lineal ha sido resuelta numéricamente⁹ y varias aproximaciones semianalíticas se han propuesto anteriormente^{3,10}. En esta tesis nosotros resolveremos la versión integral de esta ecuación. La versión integral de la ecuación de PB tiene varias ventajas y su deducción no es evidente. Esto es también una contribución de esta tesis. Esta ecuación tiene algunas limitaciones, que discutiremos más adelante. Una teoría de mecánica estadística más rigurosa es la de HNC/MSA para un poro cilíndrico, cuya derivación está basada en aplicaciones directas de la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) para fluidos homogéneos, a través del llamado método directo^{11,12}. Para otras geometrías esta teoría ya ha sido aplicada. Este es el caso de la distribución de iones cerca de una pared plana, cilíndrica, esférica y entre dos placas planas paralelas^{13,14,15,16,17,18,19}, y comparada con resultados de simulaciones por computadora, con muy buenos resultados.

1.1) Teoría

El equilibrio mecánico estadístico de un fluido puede caracterizarse en términos de la función de densidad de probabilidad de n partículas $\rho(1, \dots, n)$. Esta función da la probabilidad de encontrar una partícula centrada en \vec{r}_1 con orientación ω_1 , otra en \vec{r}_2 con orientación ω_2 , ... etc. En su versión reducida esta función se expresa como

$$g(1, \dots, n) = \rho(1, \dots, n) / \rho(1) \dots \rho(n)$$

En un número importante de fluidos sus moléculas, en promedio, no tienen una orientación preferente. Por lo tanto, en ausencia de campos externos, $\rho(i) = \rho / \Omega$, en donde ρ es la densidad uniforme y $\Omega = \int d\omega_i$. Para un fluido de partículas con simetría esférica, éstas no tienen una orientación preferente por pares y $g(12)$ coincide con la función promediada en el ángulo de la variable escalar $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, así

$$g(r) = \int \rho(12) d\omega_1 d\omega_2 / \rho^2.$$

La función $g(r)$ se llama a veces función de distribución radial, y puede expresarse en términos de una función $h(12)$ de la siguiente manera $g(12) = h(12) + 1$. A la función $h(12)$ se le conoce como la función de distribución total.

El problema fundamental de la teoría de líquidos en equilibrio es el de obtener la función de distribución $g(r)$. Para esto se han desarrollado diversas teorías. Dentro de éstas, quizás la más intuitiva es la de Born-Green-Yvon²⁰. Esta teoría se basa en un balance de fuerzas, i.e., la fuerza de interacción neta entre dos partículas del fluido es igual a la suma de la interacción de éstas en el vacío más la interacción entre ellas a través de las demás partículas del fluido. El potencial neto o efectivo entre dos partículas del fluido, $W(r)$, se obtiene de la función de distribución radial ya que

$$g(r) = \exp(-\beta W(r)) \quad (1)$$

Que ésto es correcto, es claro de la definición formal de $g(r)$, i.e.,

$$g(1, 2, \dots, s) = V^s \frac{\int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N}{\int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2)$$

en donde $g(1, 2, \dots, s)$ es la función de distribución de s partículas y U_N es el potencial de interacción de las N partículas. Es claro entonces que $W(1, 2, \dots, s)$ es el potencial de la fuerza promedio entre las s partículas. Diferenciando la ecuación (2) con respecto a r_1 , para el caso de $s=2$, obtenemos

$$-kT\bar{\nabla}_1 g(1,2) = g(1,2)\bar{\nabla}_1 u(1,2) + \rho \int g(1,2,3)\bar{\nabla}_1 u(1,3)d\bar{r}_3 \quad (3)$$

la ecuación (3) forma parte de una jerarquía y no puede resolverse a menos que se haga una aproximación para $g(1,2,3)$. La aproximación más común es la aproximación de superposición de Kirkwood, i.e.,

$$g(1,2,3) = g(1,2)g(1,3)g(2,3)$$

Sustituyendo la Ec. anterior en la Ec. (2) se obtiene

$$-kT\bar{\nabla}_1 \ln g(1,2) = \bar{\nabla}_1 u(1,2) + \rho \int g(1,3)g(2,3)\bar{\nabla}_1 u(1,3)d\bar{r}_3 \quad (4)$$

Esta ecuación no da resultados satisfactorios en la descripción del bulto de un fluido, denso, sin embargo es una buena aproximación para fluidos diluidos.

Otra forma de tratar el problema de los fluidos es a través de la ecuación de OZ. Para un sistema compuesto de moléculas de una sola especie, esta ecuación está dada por

$$h(12) = c(12) + \int c(1,3)\rho(3)h(23)d(3).$$

En donde $h(12)=g(12)-1$ es la función de distribución total y $c(r)$ es la función de correlación directa. Si el sistema es homogéneo e isotrópico la ecuación de OZ se reduce a

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\bar{r} - \bar{r}'|)h(r')d\bar{r}' \quad (5)$$

Si el sistema tiene N partículas de las cuales N_1 partículas son de la especie 1, N_2 partículas son de la especie 2,, N_n partículas son de la especie n . Entonces,

$$N = \sum_{v=1}^n N_v \quad \text{y} \quad x_v = \frac{N_v}{N}.$$

La estructura por pares de la mezcla está determinada por $\frac{1}{2}n(n+1)$ funciones de correlación total $h_{v\mu}(r)$ o por $\frac{1}{2}n(n+1)$ funciones de correlación directa $c_{v\mu}(r)$, los dos conjuntos de funciones se unen por $\frac{1}{2}n(n+1)$ ecuaciones acopladas representando una generalización de la relación de OZ. Si el sistema es homogéneo la generalización para un fluido multicomponente es

$$h_{\nu\mu}(\bar{r}_{12}) = c_{\nu\mu}(\bar{r}_{12}) + \sum_{\lambda=1}^n \rho_{\lambda} \int c_{\nu\lambda}(\bar{r}_{13}) h_{\lambda\mu}(\bar{r}_{23}) d\mathbf{3},$$

$\mu, \nu = 1, 2, \dots, n$

(6)

En donde $g_{\nu\mu}(r_{12}) = h_{\nu\mu}(r_{12}) + 1$ es la función de distribución radial para las partículas 1 y 2 de las especies ν y μ , respectivamente. $c_{\nu\lambda}(r_{13})$ es la función de correlación directa entre las partículas 1 y 3 de las especies λ y μ , y ρ_{λ} es la densidad de bulto de la especie λ .

Sin embargo, es claro que las ecs. (6) no forman un sistema de ecuaciones completo, pues tenemos el doble de incógnitas ($\frac{1}{2}n(n+1)$ funciones de correlación total $h_{\nu\mu}(r)$ más $\frac{1}{2}n(n+1)$ funciones de correlación directa $c_{\nu\mu}(r)$) que de ecuaciones de OZ. Para resolver el sistema de ecuaciones de OZ, en el pasado, se han propuesto diversas aproximaciones para la función de correlación directa.

Si una relación aproximada entre $h(1,2)$ y $c(1,2)$ se acopla con la ecuación de OZ se obtiene un sistema de ecuaciones integrales completo, aunque aproximado. Se han propuesto varias aproximaciones para $c(r)$, sin que haya una derivación sólida que la justifique a priori, sí a posteriori. Una de estas es la aproximación de Percus-Yevick (PY):

$$c(r) = (1 - e^{\beta u(r)})g(r) \quad (7)$$

En términos de $W(r)$, ec. (1), la ec. (7) se expresa como

$$c(r) = e^{-\beta W(r)} - e^{-\beta[W(r)-u(r)]}. \quad (8)$$

Desarrollando el segundo término exponencial en serie de Taylor y quedándose a primer orden, de la ec. (8) se obtiene la aproximación de cadena hipertejida (HNC):

$$c(r) = h(r) - \ln g(r) - \beta u(r) \quad (9)$$

La ecuación de PY da buenos resultados para esferas duras, pero es menos satisfactoria para potenciales de largo alcance. La teoría HNC es en términos generales mejor que la de PY y en particular es muy superior para potenciales Coulombianos..

La aproximación esférica promedio (MSA) es una versión linealizada de la teoría HNC. Para potenciales moleculares efectivos que puedan expresarse al menos parcialmente en términos de un potencial de esfera dura de radio R , se puede derivar esta aproximación para ($r > R$). Si $h(r)$ es pequeña comparada con la unidad, entonces desarrollando en serie de Taylor el $\ln g(r) = \ln[1 + h(r)]$ en la ec. (9) se obtiene

$$c(r) = -\beta u(r), \quad (r > R) \quad (10)$$

que cuando se acopla con la condición exacta $g(r)=0$, para $r < R$, y la ecuación de OZ da la ecuación integral de MSA. A la ec. (10) se le conoce como la aproximación de MSA para $c(r)$. Para esferas duras, MSA y PY son equivalentes.

1.1.1) Ecuación de HNC/MSA para un cilindro

El sistema que nos interesa estudiar es aquel formado por una solución electrolítica confinada por un poro cilíndrico cargado uniformemente. Debido a la existencia de carga eléctrica, las fuerzas de Coulomb dominan en gran medida la estructura del electrolito. Se ha demostrado en la literatura que un buen modelo para el estudio de este tipo de sistemas donde se consideran fuerzas de largo alcance y de corto alcance es a través de llamado modelo primitivo restringido (RPM, por sus siglas en inglés). El modelo primitivo restringido considera a los iones de la solución electrolítica como esferas duras con carga $z_k e$, inmersos en un medio continuo de constante dieléctrica ϵ , donde el potencial de una pareja de iones se considera como:

$$u(r_{12}) = \begin{cases} \infty, & r_{12} \leq a \\ \frac{e^2 z_k z_l}{\epsilon r_{12}}, & r_{12} > a \end{cases}$$

donde e es magnitud de la carga electrónica, z_k y z_l , la valencia de los iones de la especie k y l respectivamente, a es el diámetro de los iones y r_{12} la distancia entre los centros de las partículas 1 y 2. Si las diferentes especies de los iones tuvieran diferentes radios tendríamos al modelo primitivo. Sin embargo en nuestro caso los iones tienen igual diámetro, entonces a nuestro modelo se le llama modelo primitivo "restringido"²⁰. El sistema que se considera es un electrolito en cuya estructura microscópica sobresalen su tamaño y su carga. En un electrolito binario sus valencias se pueden denotar por z_+ y z_- . El capilar o poro cilíndrico es de longitud infinita y grosor específico finito, además la pared del capilar se considera rígida, con densidad de carga superficial uniforme sobre ambas caras del capilar, ver fig. 1.

Para un sistema multicomponente, la aproximación de HNC está dada por

$$c_{\nu\mu}(\bar{r}_{12}) = h_{\nu\mu}(\bar{r}_{12}) - \ln g_{\nu\mu}(\bar{r}_{12}) - \beta u_{\nu\mu}(\bar{r}_{12}) \quad (11)$$

Para un fluido uniforme de moléculas con simetría esférica la ecuación (11) puede escribirse como

$$c_{\nu\mu}(r) = h_{\nu\mu}(r) - \ln g_{\nu\mu}(r) - \beta u_{\nu\mu}(r) \quad (12)$$

de tal manera que, como se dijo antes, linealizando el lado derecho de la ecuación anterior, $\ln g_{\nu\mu}(r) \cong h_{\nu\mu}(r)$, se produce la aproximación esférica media (MSA).

El capilar cilíndrico tiene pared de grosor d , con densidades superficiales interna σ_{in} y externa σ_{out} uniformes; vea la figura 1. La distribución de la doble capa eléctrica²¹ en la

interfase electrolito-sólido ha sido obtenida por diferentes autores para otros sistemas. Por ejemplo la primera teoría de doble capa eléctrica (EDL) fue para iones puntuales junto a una superficie plana. Esta fue propuesta inicialmente por Gouy y Chapman^{22,23}, después Debye-Hückel^{24a} la aplicaron a un sistema de iones puntuales en el bulto. Ambas teorías se basan en la ec. de PB, en donde sólo se consideran las diferencias de simetría. Posteriormente aparecen las teorías para líquidos en el bulto con ecs. integrales como por ejemplo Born-Green-Yvon²⁶ (BGY), Kirkwood²⁷ (K), Modified Poisson-Boltzmann^{24,25} (MPB), Hypernetted Chain^{28,29} (HNC) y Percus-Yevick^{29,30} (PY) entre otros.

Las ecuaciones integrales para líquidos en campos externos se obtienen por diferentes métodos. Básicamente son tres, el de primeros principios (FPM), el asintótico (AM) y el directo^{31,31a} (DM). El FPM se basa en una rederivación de alguna teoría existente para líquidos en el bulto. Este método, si bien es general, es muy complicado de aplicar y con resultados inciertos. El AM sólo sirve para derivar ecuaciones para fluidos en presencia de campos externos de geometría plana, es matemáticamente elaborado y se basa en tomar el límite de radio infinito y concentración cero para una de las especies del fluido. El DM por otra parte es extraordinariamente simple de utilizar y consiste en tomar el fluido constituido por N partículas cargadas (n especies diferentes de iones) y una partícula de geometría y dimensiones apropiadas para modelar el campo externo deseado, de tal forma que el sistema está formado por N+1 partículas.

El potencial de interacción total para las N+1 partículas puede expresarse como

$$U = \sum_{i < j}^{N+1} u_{ij} \quad (13)$$

donde u_{ij} es el potencial de interacción entre las partículas i y j.

La ecuación de OZ para un fluido multicomponente homogéneo de n+1 especies es

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \sum_{l=1}^{n+1} \rho_l \int c_{lj}(r_{13}) h_{lj}(r_{23}) d\vec{r}_3 \quad (14)$$

Si en esta ecuación para un fluido homogéneo de n+1 especies se toma el límite en el que la concentración de la especie que representa al campo externo, digamos la especie n+1, tiende a cero, obtenemos una teoría para fluidos inhomogéneos. Después, se sustituye el potencial de interacción entre el iésimo ión y el campo externo. Esto es, la ec. (14) se reduce a

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \sum_{l=1}^n \rho_l \int c_{lj}(r_{13}) h_{lj}(r_{23}) d\vec{r}_3 \quad (15)$$

$j = 1, 2, \dots, n.$

en donde ahora la especie i representa al campo externo y el índice j va de 1 hasta n, representando a las n especies iónicas. De la misma forma la aproximación de HNC se reduce a

$$c_{ij}(r_{12}) = h_{ij}(r_{12}) - \ln g_{ij}(r_{12}) - \beta u_{ij}(r_{12}) \quad (16)$$

En la ec. (16), $u_{ij}(r_{12})$ es el potencial de interacción de las moléculas del fluido de especie j con el campo externo, denotado por i . De manera sintetizada y resumida, de las ecs. (15) y (16), y después de un pequeño cambio de notación, la ecuación de HNC para una solución iónica de n componentes confinada en un capilar cilíndrico es

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ -\beta u_{ij}(x) + \sum_{l=1}^n \rho_l \int h_{il}(y) c_{lj}(s) dV \right\} \quad (17)$$

En donde el índice i representa, en nuestro caso, al capilar cargado y j a los iones dentro del capilar, x es la distancia del centro del capilar a la partícula 2, t es el radio interno del capilar y s es la distancia de entre las partículas 2 y 3; $dV (\equiv d\vec{r}_3)$ se expresa en coordenadas cilíndricas (ver fig.1).

Si en la ecuación (17) se usa la aproximación HNC para $c_{lj}(s)$ se obtiene la ecuación HNC/HNC. si se usa la aproximación esférica media (MSA), ec.(10) se obtiene la ecuación HNC/MSA, i.e.,:

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ -\beta u_{ij} + \sum_{l=1}^n \rho_l \int h_{il}(y) c_s(s) dv + \sum_{l=1}^n z_l z_j \rho_l \int h_{il}(y) c_d^{sr}(s) dv - \sum_{l=1}^n \frac{\beta e^2}{\epsilon} z_j z_l \int h_{il}(y) \frac{1}{s} dv \right\}. \quad (18)$$

Esta ecuación se aplica en ambos lados del cilindro, es decir dentro del capilar y por fuera de éste, al electrolito alrededor del cilindro. En la ec. (18), empleando la aproximación esférica media, la función de correlación directa $c_{jl}(s)$ es³²

$$c_{jl}(s) = c_s(s) + z_j z_l c_d^{sr}(s) - \frac{e^2 z_j z_l}{\epsilon s} ; s \geq 0 \quad (19)$$

cuyo último término corresponde a una interacción coulombiana y donde $c_s(s)$ y $c_d^{sr}(s)$ corresponden a una interacción de corto alcance y una interacción de alcance intermedio (short range) respectivamente y están dados por

$$c_s(s) = -c_1 - 6c_2 s - \frac{1}{2} \eta c_3 s^2 ; s \leq 0 \quad (20)$$

$$c_d^{sr}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon s} \left\{ 1 - \frac{2\Gamma_s}{1+\Gamma a} + \frac{\Gamma^2 s^2}{(1+\Gamma a)^2} \right\} ; s \leq 0 \quad (21)$$

tal que para $s > a$, $c_s(s) = c_d^{sr}(s) = 0$ donde η es la densidad reducida del bulto y está dada por

$$\eta = \frac{1}{6} \pi a^3 \sum_{l=1}^n \rho_l, \quad (22a)$$

$$c_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad (22b)$$

$$c_2 = -\frac{(1+\frac{1}{2}\eta)^2}{a(1-\eta)^4}, \quad (22c)$$

$$c_3 = \frac{c_1}{a^3}, \quad (22d)$$

$$\Gamma a = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1+2ka}, \quad (22e)$$

$$k^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum_{l=1}^n \rho_l z_l^2. \quad (22f)$$

Definiendo

$$\rho_{is}(y) = \sum_{l=1}^n \rho_l h_{il}(y), \quad (23a)$$

$$\rho_{id}(y) = \sum_{l=1}^n \rho_l z_l h_{il}(y), \quad (23b)$$

de la ec. (18) se obtiene

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ -\beta u_{ij}(x) + \int c_s(s) \rho_{is}(y) dv + z_j \int c_d^{sr}(s) \rho_{id}(y) dv + \frac{e^2 \beta z_j}{\epsilon} \int \frac{1}{s} \rho_{id}(y) dv \right\} \quad (24)$$

Como ya se dijo, la ec. (24) es la ecuación de HNC/MSA y se ha demostrado en otros trabajos, sobre doble capa eléctrica y electrolito en el bulto, que en general es mejor que la de HNC/HNC, ver la referencia (29). En cuanto al potencial electrostático, éste dependerá de la zona en que nos encontremos, dentro o fuera del cilindro, de tal manera que la interacción capilar-ión se obtiene usando la ley de gauss y aplicando las condiciones de frontera. El potencial de interacción del ión-cilindro es

$$u_{ij}(x) = -\frac{4\pi e z_j}{\epsilon} [t\sigma_i + (t+d)\sigma_{out}] \ln x - \frac{4\pi e z_j}{\epsilon} \sigma_{out} [t\sigma_i + (t+d)\sigma_{out}] \ln \infty,$$

(25)

para $x \geq t + d$ donde el término $\ln \infty$ se cancela más adelante y

$$u_{ij}(x) = -\frac{4\pi e z_j}{\epsilon} [t\sigma_{in} + (t+d)\sigma_{out}] \ln t - \frac{4\pi e z_i}{\epsilon} \sigma_{out} (t+d) \ln\left(\frac{t+d}{t}\right) + \frac{4\pi e z_j}{\epsilon} [t\sigma_{in} + (t+d)\sigma_{out}] \ln \infty, \quad (26)$$

para $0 \leq x < t$ donde el término $\ln \infty$ se cancela más adelante.

Definiendo

$$I_0 \equiv \int \frac{1}{s} \rho_{id}(y) dy, \quad (27)$$

y reescribiendo en coordenadas cilíndricas :

$$I_0 = \int_0^{\infty} \rho_{id}(y) y dy \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{z^2 + x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi}}, \quad (28)$$

obteniendose;

$$I_0 = 4\pi \ln \infty \int_0^{\infty} dy y \rho_{id}(y) - 2\pi \int_0^{\infty} dy y \ln \left[\frac{x^2 + y^2 + |x^2 - y^2|}{2} \right] \rho_{id}(y) \quad (29)$$

donde

$$\int \frac{dz}{\sqrt{z^2 + x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi}} = \ln \left[z + \sqrt{z^2 + x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi} \right].$$

Combinando las ecs.(24), (25), (26), (29) , la ec. (A11) del apéndice A y usando expresiones del apéndice B para $c_s(s)$ y $c_d^{sr}(s)$, entonces

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi \beta e^2 z_j}{\epsilon} [t\sigma_{in} + (t+d)\sigma_{out}] \ln x + \int_{t+d+a/2}^{\infty} K(x,y) \rho_{is}(y) dy + A(x) + z_j \int_{t+d+a/2}^{\infty} L(x,y) \rho_{id}(y) dy + \frac{2\pi \beta e^2 z_j}{\epsilon} \int_0^{\infty} \ln \left[\frac{x^2 + y^2 + |x^2 - y^2|}{2} \right] y \rho_{id}(y) dy \right\}, \quad (30)$$

para $t + d + \frac{a}{2} \leq x \leq \infty$ y

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta e^2 z_j}{\epsilon} \left[t\sigma_{in} + (t+d)\sigma_{out} \right] \ln t + (t+d)\sigma_{out} \ln \left[\frac{t+d}{t} \right] \right\} +$$

$$\int_{t+d+a/2}^{\infty} K(x,y)\rho_{is}(y)dy + A'(x) + z_j \int_{t+d+a/2}^{\infty} L(x,y)\rho_{id}(y)dy +$$

$$\frac{2\pi\beta e^2 z_j}{\epsilon} \int_0^{\infty} \ln \left[\frac{x^2 + y^2 + |x^2 - y^2|}{2} \right] y \rho_{id}(y) dy \Bigg\}, \quad (31)$$

para $0 \leq x \leq t + \frac{a}{2}$

en donde los términos que contienen $\ln \infty$ se cancelan exactamente. Puede observarse que la estructura del electrolito dentro y fuera del poro están acopladas por el último término en la exponencial de las ecs. (30) y (31). El acoplamiento ocurre porque la densidad de carga sobre la superficie interna del poro puede no ser exactamente neutralizada por el exceso de contraiones en la doble capa eléctrica cercana a ésta. Debe cumplirse que las densidades de carga sobre el interior y el exterior de la superficie del poro estén balanceadas por el exceso de contraiones en ambas capas, condición de electroneutralidad. Si la electroneutralidad se mantiene independientemente en ambas superficies del poro, entonces las ecuaciones no quedan acopladas. Este es el caso cuando sobre las paredes del cilindro se fija el potencial electrostático y no la carga superficial. Este es el caso que nos ocupará en esta tesis. Así, resumiendo, la ecuación que se va a utilizar, para la función de distribución del perfil de densidad en la región $x \geq t + d + \frac{a}{2}$ es;

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ -e\beta z_j \phi_0 + \int_{t+d+a/2}^{\infty} K(x,y)\rho_{is}(y)dy + z_j \int_{t+d+a/2}^{\infty} L''(x,y)\rho_{id}(y)dy + A(x) \right\}, \quad (32)$$

y para $0 \leq x \leq t - \frac{a}{2}$;

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ -e\beta z_j \psi_0 + \int_0^{t-a/2} K(x,y)\rho_{is}(y)dy + z_j \int_0^{t-a/2} L(x,y)\rho_{id}(y)dy + A'(x) \right\}, \quad (33)$$

donde:

$$A(x) = -\rho \int_t^{t+d+a} K(x,y) dy, \quad x > t+d+a/2$$

$$A'(x) = -\rho \int_t^{x+d+a} K(x,y) dy, \quad 0 > t+a/2$$

$$K(x,y) = \begin{cases} f(x,y) & y < x-a \\ L(x,y) + f(x,y) & x-a \leq y \leq x+a \\ f(x,y) & y > x+a \end{cases}$$

$$L''(x,y) = \begin{cases} f(x,y) & y < x-a \\ L(x,y) + f(x,y) & x-a \leq y \leq x+a \\ f(x,y) & y > x+a \end{cases}$$

$$L'(x,y) = \begin{cases} f'(x,y) & y < x-a \\ L(x,y) + f'(x,y) & x-a \leq y \leq x+a \\ f'(x,y) & y > x+a \end{cases}$$

$$f(x,y) = \frac{2\pi\beta e^2}{\epsilon} y \ln \left[\frac{(t+d)^2 (x^2 + y^2 + |x^2 - y^2|)}{2x^2 y^2} \right]$$

$$f'(x,y) = \frac{2\pi\beta e^2}{\epsilon} y \ln \left[\frac{x^2 + y^2 + |x^2 - y^2|}{2t^2} \right]$$

Si se toma el límite en que los iones son puntuales, la ecuación HNC/MSA se reduce a la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann. En este límite $A(x)=A'(x)=K(x,y)=L(x,y)=0$ entonces la Ec. (32) se reduce a

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ -e\beta z_j \left[\varphi_0 + \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{t+d+\frac{a}{2}}^x \ln \left[\frac{y}{t+d} \right] y \rho_{id}(y) dy \right] + \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_x^{\infty} \ln \left[\frac{x}{t+d} \right] y \rho_{id}(y) dy \right\} \quad (34)$$

$$\text{para } t+d+\frac{a}{2} \leq x \leq \infty$$

y la ec. (33) se reduce a

$$g_{ij}(x) = \exp \left\{ -e\beta z_j \left[\psi_0 + \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_0^x \ln \left[\frac{t}{x} \right] y \rho_{id}(y) dy \right] + \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_x^{t-\frac{a}{2}} \ln \left[\frac{t}{y} \right] y \rho_{id}(y) dy \right\}, \quad (35)$$

$$\text{para } 0 \leq x \leq t - \frac{a}{2}$$

donde

$$\varphi_0 = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{t+d+\frac{a}{2}}^{\infty} \ln \left(\frac{t+d}{y} \right) y \rho_{id}(y) dy, \quad (36)$$

$$\text{y } \psi_0 = \frac{4\pi \sigma_e}{\varepsilon} (t+d) \ln \left[\frac{t}{t+d} \right] + \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{t+d+\frac{a}{2}}^{\infty} \ln \left(\frac{t}{y} \right) y \rho_{id}(y) dy, \quad (37)$$

combinando las ecs. (A6), (A9) y (34) y las ecs. (A19) y (35) se llega a que

$$g_{ij}(x) = \{ -e\beta z_i \psi(x) \}, \quad (38)$$

que es la ec. integral de PB no lineal y es para ambas regiones. El exceso de carga por unidad de area adsorbida por la superficie interior del cilindro se define como

$$q_m = \frac{e z_m \rho_m}{t} \int_0^{t-a/2} [g_{im}(x) - 1] x dx, \quad (39)$$

1.1.2) Método Numérico

Las expresiones para los perfiles de densidad reducida ($g(r)$) son ecuaciones integrales no lineales y su solución requiere del uso de métodos numéricos. Aquí se utiliza el método de elemento finito³³ (MEF) en la versión de colocación, que tiene ciertas ventajas^{34,35}. Este consiste en reducir un sistema de ecuaciones integrales o diferenciales no lineales a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, mediante la división del dominio en un conjunto de subdominios o "elementos" elegidos convenientemente, por ensayo y error. La versión de colocación que será explicado con más detalle más adelante consiste en seleccionar M puntos x_i en un dominio D . La idea principal es que las funciones pueden ser representadas en términos de funciones base definidas por pedazos sobre subregiones del dominio llamados elementos finitos y en cada uno de estos subdominios la función base toma una forma sencilla como son polinomios de segundo orden en nuestro caso. Después de obtener las ecuaciones algebraicas no lineales se aplica algún método para sistemas no lineales. Como de las condiciones generales del problema se espera que los perfiles de densidad tengan más estructura en las inmediaciones de la pared del capilar y que conforme nos alejamos de ellas $h_{ij}(x)$ tiende a cero o equivalentemente $g_{ij}(x)$ tiende a 1, se construye una malla en que los elementos finitos en las vecindades de la pared sean más y de menor tamaño que los correspondientes a distancias lejanas. El dominio de $g_{ij}(x)$ o' $h_{ij}(x)$ es no acotado en el exterior del capilar. ($t + d + \frac{a}{2} \leq x \leq \infty$). En la parte interior del capilar, el dominio de $g_{ij}(x)$ está acotado en $0 \leq x \leq t - \frac{a}{2}$, y se divide en los intervalos que sean necesarios. Como las regiones interna y externa del poro son independientes, el grosor $d=R_2-R_1$, es irrelevante (pues el potencial es el mismo tanto adentro como afuera del poro).

El algoritmo del MEF para la solución numérica de las ecs. HNC/MSA y PB genera un sistema de ecuaciones algebraicas en el espacio real. El método de Galerkin es un caso particular del método de residuos pesados, esta forma más general es a la vez una técnica numérica aplicada a la solución de ecuaciones diferenciales e integrales. Estos residuos están relacionados con la teoría de álgebra lineal de operadores y espacios vectoriales de funciones propias y valores propios. Supongase que queremos resolver la ecuación siguiente

$$\hat{L}u(x) = f(x), \quad (40)$$

definida sobre un dominio acotado, donde \hat{L} es un operador (puede ser diferencial o integral por ejemplo) que actúa sobre una cierta función $u(x)$ y $f(x)$ es una función dada. La función $u(x)$ puede expresarse como

$$u(x) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \phi_i(x), \quad (41)$$

que es una combinación lineal de una base completa $\{\phi_i(x)\}$ de funciones linealmente independientes, que satisfagan las condiciones de frontera del problema. Si se construye una función $u^a(x)$ aproximada como una combinación lineal de las funciones base de tal que

$$u_1^a(x) = \sum_{j=1}^m c_{ij}(x) \phi_j(x), \quad (42)$$

donde el sobreíndice a indica una aproximación, entonces

$$\hat{L}u'(x) - f(x) \neq 0, \quad (43)$$

podemos definir un residuo $R(x)$ como la diferencia anterior ,

$$\hat{L}u'(x) - f(x) = R(x), \quad (44)$$

donde $R(x)$ es diferente de cero en general; si la función de prueba fuera la solución exacta $u(x)$, entonces el residuo sería cero, tal que se debe cumplir

$$\int R(x)\phi_j(x)dx = 0, \quad (45)$$

para $i=1,\dots,m$. Las funciones $\phi_j(x)$ están definidas por pedazos sobre la malla de elemento finito. La condición anterior está relacionada con la ortogonalidad de funciones en un subespacio de dimensión m . Las m condiciones expresadas en la ecuación anterior nos dicen que el residual es cero en el subespacio de dimensión m . En los procesos de aproximación numérica la función de prueba está expresada en términos de un conjunto de funciones base y los coeficientes de las funciones base en la expresión están relacionadas por la ejecución de algún esquema para reducir una medida del error de la aproximación. El método de residuos pesados consiste en pedir que el residuo se anule en promedio, de donde se obtienen m ecuaciones junto con las condiciones de frontera para obtener las incógnitas c_{ij} ..que son aproximaciones de los valores de la función solución $h_i(x)$ evaluados en los nodos de los elementos. A los puntos que marcan la división de la partición se les llama nodos, a las divisiones, elementos y al conjunto malla. El método de residuos pesados provee un criterio para minimizar las funciones residuales.; en la versión de colocación de este método los residuales se reducen a cero en los nodos de los elementos, con

$$\int R(x)\delta(x - x_l)dx = 0, \\ i=1,\dots,m$$

en donde $\delta(x - x_l)$ es la función Delta de Dirac y x_l es el valor de x en el nodo l . Generalmente se usan funciones base sencillas, por ejemplo definidas por pedazos (contínuas por pedazos), donde un pedazo es un elemento de la malla y que estas funciones sean tales que los coeficientes c_i que definen $u'(x)$ coincidan con los valores de la solución exacta en los nodos; se seleccionan funciones base cuadráticas en nuestro caso, proponiendo un polinomio de segundo orden para cada elemento y definiendo un punto auxiliar dentro del elemento de que se trata, con el objeto de poder evaluar las tres constantes que aparecen en un polinomio de este tipo ($P(x)=Ax+Bx+c$). Es más conveniente usar una coordenada local ξ ³³, como

$$\xi = \frac{2x - x_i - x_d}{x_i - x_d}$$

donde x_i y x_d representan las posiciones del nodo izquierdo y derecho, respectivamente, que dividen al elemento finito elegido, donde las funciones base⁴⁸ son

$$\phi_1(\xi) = \frac{1}{2}\xi(\xi - 1)$$

$$\phi_2(\xi) = 1 - \xi^2$$

$$\phi_3(\xi) = \frac{1}{2}\xi(\xi + 1)$$

para $\xi \in [-1,1]$. La aproximación $u'(x)$ para la ec.(40) puede obtenerse con las condiciones de la ec.(45) para determinar las constantes $\{c_i\}$. Tomando la ecuación integral de $g_{ij}(x)$ escrita para $h_{ij}(x) = g_{ij}(x) + 1$ y considerando que $h_{ij}(x) \approx h'_{ij}(x)$. El uso específico de este método se aplica a una ecuación integral para la función $h(x)$ dada como

$$1 + h(x) - \exp\left\{W(x) + \int_0^\infty K(x,t)h(t)dt\right\} = 0, \quad (46)$$

en donde $W(x)$ y $K(x,t)$ son funciones dadas y $h(x)$ tiende a cero cuando x tiende a infinito. Si h' se expresa de una manera general

$$h'(x) = \sum_{j=1}^m c_j \phi_j(x) \quad (47)$$

entonces

$$R(x) = 1 + h'(x) - \exp\left\{W(x) + \int_0^\infty K(x,t)h'(t)dt\right\}, \quad (48)$$

o tambien,

$$R(x) = 1 + \sum_{j=1}^m c_j \phi_j(x) - \exp\left\{W(x) + \int_0^\infty K(x,t) \sum_{j=1}^m c_j \phi_j(x) dt\right\}, \quad (49)$$

para este caso especial, las condiciones de ortogonalidad del residuo con las funciones base son

$$\int_0^\infty \phi_i(x) dx + \sum_{j=1}^m c_j \int_0^\infty \phi_j(x) \phi_i(x) dx \int_0^\infty E(x; \{c_k\}) \phi_i(x) dx = 0, \quad (50)$$

tal que $i=1, \dots, m$ y $E(x; \{c_k\})$ está definido como

$$E(x; \{c_k\}) \equiv \exp \left\{ W(x) + \sum_{\beta=1}^m c_{\beta} \int_0^{\infty} K(x, t) \phi_{\beta}(t) dt \right\} \quad (51)$$

además usando la aproximación de Swartz-Wendroff³⁴ para conocer más eficientemente los coeficientes c_j , que consiste en suponer que

$$E(x; \{c_k\}) = \sum_{j=1}^m e_j(\{c_k\}) \phi_j(x) \quad (52)$$

en donde los nuevos coeficientes $e_j(\{c_k\})$ son los valores de la función $E(x; \{c_k\})$ en los nodos; tal que $\phi_i(x_k) = \delta_{ik}$, es decir vale 1 en el nodo y cero fuera de este dicho de otra manera vale 1 en el nodo que define el elemento en donde la i -ésima función es diferente de cero. Es importante remarcar que las funciones $\{\phi_i(x)\}$ son diferentes de cero sólo dentro de pequeños subdominios o elementos limitados por los nodos en el dominio total. Las funciones $\{\phi_i(x)\}$ se tomaron de forma cuadrática de Lagrange para este caso. Dado que en la ec.(46) se cumple que $h(x)$ tiende a cero cuando x tiende a infinito, el intervalo de solución se da como $0 \leq x \leq x_{\max}$ en donde x_{\max} se determina por medio de ensayo y error tal que $h'(x_{\max}) \approx 0$. Después de estas consideraciones la ecuación (50) puede escribirse así

$$\int_0^{x_{\max}} \phi_i(x) dx + \sum_{j=1}^m [c_j - e_j(\{c_k\})] \int_0^{x_{\max}} \phi_j(x) \phi_i(x) dx = 0, \quad (53)$$

con

$$A_i + \sum_{j=1}^m [c_j - e_j(\{c_k\})] B_{ji} = 0, \quad (54)$$

y

$$e_j(\{c_k\}) \equiv \exp \left\{ W(x_j) + \sum_{\beta=1}^m c_{\beta} \int_0^{x_{\max}} K(x_j, t) \phi_{\beta}(t) dt \right\}, \quad (55)$$

$$A_i \equiv \int_0^{x_{\max}} \phi_i(x) dx$$

(56)

$$B_{ji} \equiv \int_0^{x_{\max}} \phi_j(x) \phi_i(x) dx$$

Una vez elegidas las funciones base las ecuaciones de los coeficientes c_j pueden ser resueltas mediante el algoritmo de Newton_Raphson para sistemas no lineales reduciéndose a un sistema lineal, que se resuelve por el método de eliminación Gaussiana³⁶.

1.2) Resultados obtenidos y discusión.

Las figuras numeradas de la 2 a la 23 contienen resultados obtenidos para soluciones de sales simétricas (1:1 y 2:2) de la función de distribución g , potencial electrostático medio ψ y densidad de carga σ . En ellas se varían los potenciales superficiales y radios del cilindro, como función de la distancia radial de la pared interna del cilindro a un punto dentro de éste; para varias concentraciones del electrolito. Todos los cálculos fueron hechos con un coeficiente dieléctrico $\epsilon=78.5$, temperatura $T=298$ K y diámetro de los iones $a=4.25\text{\AA}$, a excepción de aquellos que aparecen en la figura 11 en la cual nuestros datos se comparan con resultados de MC obtenidos con $a=4.2\text{\AA}$.

Los perfiles de densidad de un electrolito 1:1, como función de la distancia a la superficie del cilindro, están dados en las figuras 2 y 3. Los perfiles de densidad están trazados en función de la distancia a la superficie del cilindro, en vez de la distancia al eje del cilindro, por razones de conveniencia. Todas las gráficas de perfil de densidad y perfil de potencial electrostático medio usan esta convención.

En las figuras de perfiles de densidad, en general puede observarse que el perfil de densidad del contraíón de HNC/MSA está arriba de los resultados de PB en el contacto ($x=a/2$) y los cruzan en aproximadamente un diámetro iónico de la superficie. La misma situación se observa en otros estudios de EDL para planos, cilindros y esferas. El cruzamiento de las curvas de HNC/MSA y PB ocurre entre dos y tres radios iónicos de la pared, causado probablemente por la dificultad de formar una segunda capa de contraiones de esfera dura cargada próxima a la pared. Esto no es problema para iones puntuales. Para una pared con un potencial sobre la superficie dado, el valor de contacto de los contraiones de la ecuación de HNC/MSA es en general mayor que los correspondientes a PB, debido a la contribución del potencial de interacción de la esfera dura con la pared. Se espera que estos dos efectos jueguen un papel más relevante para el cilindro que para dos placas paralelas (ranura rectangular) y otros sistemas simples de EDL. En la figura 7 obsérvese que para un electrolito 2:2 (0.5M) confinado por un poro muy pequeño y altamente cargado, el efecto anterior se invierte y el número de contraiones de contacto es más bajo que PB. Lo contrario se ve en la fig.8 para los coiones. Esto implica que aquí el campo eléctrico en la pared es débil.

La comparación de las figuras 2 y 3 con las figuras 5 y 6 de la referencia 10, donde parámetros iguales son aplicados a la geometría de placas paralelas, muestra que el efecto de la interacción de la doble capa es amplificado en la geometría cilíndrica. Para HNC/MSA y PB la cantidad de los contraiones de contacto en el cilindro es mucho mayor que para geometría de placas paralelas. Esta es una conducta contraria a la observada para el electrolito fuera del cilindro cargado, donde los contraiones de contacto están abajo de los resultados correspondientes a doble capa en superficies planas³⁷ (PDL) este ascenso en el valor de los contraiones de contacto en el caso de HNC/MSA podría ser en parte por el hecho de que en la geometría cilíndrica la interacción entre el poro y la esfera dura es más importante. Por otro lado, en ambos casos de HNC/MSA y PB, debido a las diferencias geométricas entre la ranura entre dos placas y el poro, hay menos contraiones por unidad de área de superficie cargada en el cilindro, principalmente a potenciales altos; esto aparece en la fig. 4, donde se muestra el perfil del potencial electrostático medio para los mismos parámetros de las figs. 2 y 3 (ver fig7 de ref. 17 al final del apéndice). El potencial electrostático medio (MEP) en el contacto, determinará mayormente el número de contraiones de contacto, es mayor para la geometría cilíndrica que para la ranura correspondiente.

Como la función de distribución de contraiones está relacionada con el potencial de la fuerza media entre el cilindro y el ión se puede ver que los contraiones en la superficie serán mucho más difíciles de mantener en el poro cilíndrico cargado que en una ranura al mismo potencial. El perfil de densidad de coiones trazado en la fig. 3 muestra grandes cambios en la estructura de los coiones con el incremento del tamaño del cilindro. Aunque la misma conducta general se ve en un poro en forma de ranura, el cambio en el perfil de densidad con el tamaño del poro es más grande para el cilindro. Otra diferencia observada en poros pequeños es que en la función de distribución para $\tau=4a$, el coión es excluido en un factor de dos a tres veces más fuertemente en el cilindro que en la ranura. En esta separación la distribución de coiones HNC/MSA de las placas o ranura asciende alrededor de su correspondiente valor en PB cerca del centro del poro de ranura, pero para el cilindro permanece abajo de la predicción de PB. Otra semejanza es el factor de volumen excluido dado que el cambio en el volumen apropiado de los coiones, como el aumento del tamaño del poro cambia para las dos geometrías. Para esta concentración de electrolito alta, el tamaño del cilindro no tiene mucho más aumento hasta que la doble capa cesa de superponerse (cuando existe electrolito de bulto esencialmente en el centro del poro). Esto se muestra en la fig. 4, donde el potencial electrostático medio está trazado en un intervalo de diámetros de cilindro. Para diámetros del cilindro mayores que $5a$ el MEP cambia de signo y baja de cero a una distancia intermedia de la superficie, éste es un resultado que no puede ser predicho con PB y que ha sido observado en ecuaciones integrales previas, con funcionales de densidad^{45,46,47} y estudios de MC de EDL^{38,39}.

Los resultados de electrolitos simétricos divalentes se presentan en las figuras de la 5 a la 8, la función de distribución de contraiones divalentes de HNC/MSA para la solución diluída ($c=0.005M$), está lejos de su correspondiente resultado de PB a distancias pequeñas de la superficie pero para poros suficientemente grandes, se cruzan a distancias intermedias y los valores de PB permanecen abajo de HNC/MSA y convergen al valor del bulto; lo opuesto se ve en la fig.6 para los coiones. Sin embargo, el cruzamiento de las curvas de PB y HNC/MSA ocurren para poros más anchos, esto es un efecto de la concentración. La situación es más compleja para el electrolito divalente (2:2) de concentración 0.5M mostrada en las graficas 7 a 9. En este caso los coiones aumentan tanto como si fuera otra capa, es decir, los contraiones tienen alta concentración a pequeñas distancias de la superficie, pero los coiones tienen alta concentración a distancias intermedias. El efecto anterior se ve más claramente para el caso de $\tau=4a$, donde la concentración de coiones es 50% mayor que la concentración de contraiones en el centro del poro y además 50% mayor que el valor de coiones en el bulto. El incremento de concentración de coiones para electrolitos con 2:2 se ha observado por Vlachy y sus colaboradores en sus calculos de MC⁴⁰. Obsérvese que para $\tau=2a$ se observa una conducta diferente. En la fig.9 el MEP a través del poro es trazado para el caso de potencial de 50mV, concentración de 0.5M y cargas 2:2, tanto para HNC/MSA como para PB. Existen diferencias grandes entre estos resultados, donde para algunos radios el potencial cambia de signo respecto de la superficie del cilindro.

Los resultados para diámetros del poro intermedios (de 2A - 5A aproximadamente) muestran que para algunos valores de τ la mayoría de los poros tienen un MEP que es opuesto en signo al potencial en la superficie; no sólo las curvas de HNC/MSA y PB muestran gran diferencia, además no siguen el mismo orden en el grupo de diámetros del poro (ver fig.4 ref 39). El mismo tipo de conducta se observa para dos placas pero en menor proporción. En las figuras 10 y 11 se comparan tres teorías, la ecuación de HNC/MSA, la ecuación de PB y resultados de MC proporcionados por Jannik y Vlachy⁴¹; puesto que la estructura microscópica del electrolito cerca de una superficie cargada experimentalmente no es accesible entonces los cálculos de MC sirven como datos comparativos de la teoría de doble capa, porque las simulaciones de MC dan esencialmente datos exactos para este

modelo, con la condición de densidad de carga superficial constante. Esto se hace para varios potenciales superficiales en las teorías HNC/MSA y PB hasta que coincide con los resultados de MC desde luego con las mismas condiciones en todas las teorías. En la fig.10 se presentan resultados de las funciones de distribución de coiones y contraiones en el electrolito monovalente (1:1). El radio del cilindro es 22.125 Å; y se observa que generalmente las teorías PB y HNC/MSA van de acuerdo para electrolitos 1:1 diluidos (de menor molaridad) observándose sólo pequeñas diferencias. Obsérvese que HNC/MSA coincide bien con MC en los contraiones mientras que con PB tiene pequeñas discrepancias. En la fig.11 hay un caso de electrolito divalente (2:2), con radio 22.1 Å y densidad de carga igual al correspondiente de 1:1; en este caso la comparación con MC no es muy buena (existen discrepancias), las teorías de PB y HNC/MSA están por abajo de la teoría de MC, en el caso de los coiones a distancias intermedias (2 Å a 5 Å aproximadamente). Pero la teoría de HNC/MSA coincide más con MC que PB, especialmente en la distribución de contraiones. A distancias pequeñas (cercanas a la superficie) los resultados de HNC/MSA están arriba de PB para los contraiones y están abajo a distancias grandes (mayores de 6 Å aproximadamente.). En la fig.12 se tiene la gráfica de la densidad de carga en la superficie interior del cilindro en función del radio del capilar, para diferentes electrolitos 1:1. Se observa que para PB las curvas son monotónicas y para HNC/MSA no lo son, mostrando una dependencia con el radio del cilindro que se manifiesta más cuando el electrolito es más diluido. Si se compara esta figura con la fig 9 de la referencia 17 (estudio de placas paralelas con HNC, al final del apéndice), muestra que la geometría cilíndrica aumenta el efecto de doble capa.

Las figuras 13 y 14 presentan las gráficas del potencial a la distancia de mínimo acercamiento de los iones como una función de la densidad de carga en la superficie. A esta cantidad frecuentemente se le llama potencial de Helmholtz o potencial ζ y es importante en el estudio de los fenómenos electrocinéticos. Las sales en ambos casos son de 0.01M,1:1, los diámetros de los capilares son 17 Å y 8.5 Å respectivamente. Las líneas continua y cortada corresponden a resultados del cilindro de HNC/MSA y PB, respectivamente. Los puntos grandes y cruces son resultados para un poro de dos placas planas para HNC/MSA y PB respectivamente. Además corresponde a un poro pequeño y se ve que las diferencias en ambas teorías se acentúan un poco en este electrolito 1:1 diluido, en donde se espera que la teoría de PB sea aplicable. Se notan diferencias cualitativas con HNC/MSA y el potencial ζ puede conducir a errores grandes. Si el electrolito es más concentrado, como 2:2, los errores serían mayores. Las diferencias son mayores en el cilindro que en dos placas. La curvatura de la gráfica correspondiente a HNC/MSA en el cilindro es mucho mayor que para su equivalente de dos placas, véase ref.39, la curvatura aumenta cuando la concentración del electrolito aumenta dentro del capilar.

Otro parámetro analizado en el capilar es la concentración promedio de iones dentro de éste. En las figs. 15 y 16 se presentan las gráficas de la concentración promedio de coiones y contraiones dentro del capilar como función del tamaño del capilar, para 1.0M en el bulto del electrolito, con diferentes potenciales superficiales. En general se observa más concentración de contraiones para HNC/MSA que para PB y viceversa para coiones. Las diferencias aumentan a mayor potencial y radios del capilar entre un poco más de uno y treinta radios iónicos; se observa que la concentración del electrolito dentro del cilindro será mayor que la de dos placas pero para poros más pequeños⁴¹ (ver ref.39). Para capilares muy pequeños se ve que es más difícil tener contraiones acomodados dentro del poro.

En las figs. 17 y 18 se presentan los resultados similares a las dos gráficas anteriores pero para 2:2, y dos diferentes electrolitos; para el caso (a) se tiene 0.005M y 70 mV y (b) 0.5M y 50 mV, se observa que los valores para coiones son menores en HNC/MSA que para su correspondiente resultado de PB para poros pequeños, mientras que para poros grandes es

al revés en el caso (b), y en el caso (a) las diferencias son muy pequeñas pero también ocurre lo anterior. En el caso de 1:1 los coiones son menores para todos los diámetros. En la fig.17 es muy marcada la diferencia en los dos casos para las dos teorías. Es decir, para el caso más diluido hay diferencias entre las dos teorías para poros de tamaño intermedio. La fig. 19 muestra una gráfica similar a las 4 anteriores pero manteniendo fija la molaridad 0.005M para un electrolito 2:2, para los contraiones. Al aumentar el potencial en la superficie el perfil de los coiones tienen cambios mínimos, por este motivo no se presentan. Sin embargo para los contraiones se observa una fuerte dependencia con el potencial en ambas teorías.

En la teoría de Gouy-Chapman de la EDL se determina la presión neta sobre la superficie interna del cilindro por la presión ideal $kT\rho_s(0)$. En esta teoría $\rho_s(0)$ es determinada de la ecuación de PB a partir de ψ_d , el potencial electrostático en el centro del capilar. Aunque este método para calcular la presión neta es aproximado, se presentan las gráficas de $\rho(0)/\rho(\text{bulto})$ en función de el radio del cilindro ($t(a/2)$) y de ψ en función de $t(a/2)$, para un electrolito 1:1 con 0.01M, para varios potenciales en la superficie. La figura 20 muestra que la teoría de PB mantiene un comportamiento monótonico, a diferencia de los resultados de HNC/MSA. Para potenciales bajos las teorías coinciden. Para potenciales mayores hay un pico hacia abajo para radios del poro intermedios y pequeños, y crece bastante para radios del capilar ultrafinos, pudiendo ser un intervalo de exclusión de los iones. En la figura 21 se observa en la misma región esta conducta, para la densidad y en donde HNC/MSA tiene un pico hacia abajo, en la fig. 20, en esta gráfica hay un incremento muy pronunciado en la densidad.

Por último en las figuras 22 y 23 se presentan resultados de la adsorción de carga negativa y positiva, q^- y q^+ , como función del tamaño del cilindro, donde se comparan las teorías de PB y HNC/MSA para las dos geometrías de dos placas planas y cilíndrica; la línea continua y cortada corresponden al cilindro para HNC/MSA y PB respectivamente y los puntos y las cruces para las dos placas planas de HNC/MSA y PB respectivamente. En la fig.22 se tiene un electrolito 1:1 con 1.0M con un potencial en la superficie de 105 mV. En este caso el número de contraiones por unidad de área de superficie cargada es más bajo para geometría cilíndrica, observese que el volumen por unidad de área decrece más rápidamente en el cilindro que en las dos placas, esto conduce a muchas diferencias como en el caso de los contraiones para HNC/MSA y PB. Para el cilindro, en ambas teorías, los contraiones de adsorción son decrecientes siempre con el tamaño del poro y en las dos placas es al contrario. Para el caso de 0.005M, 2:2 de la fig.23, se observa el decrecimiento de adsorción de contraiones con la disminución del tamaño para el caso del cilindro, mientras que la adsorción en la geometría de dos placas con HNC/MSA se mantiene relativamente constante para t mayor de $2a$. En las dos figuras, pero más claramente en la fig.22, puede verse que la adsorción de coiones es mayor para el cilindro que para las dos placas. Además, se observa que la adsorción es función del tamaño del poro, de la geometría, de la composición del electrolito y del potencial en la superficie.

1.3) Conclusiones.

La comparación de las dos geometrías (dos placas planas y cilíndrica) es relativa pero útil, aunque para dos placas planas hay bastantes estudios mientras que para el cilindro, y en particular en el interior de un cilindro hay muy pocos resultados donde se han usado casi exclusivamente la teoría de PB y datos de MC (ref. 7). La concordancia de HNC/MSA con MC en los resultados es buena. La concordancia de HNC/MSA y PB depende del potencial en la superficie y la composición del electrolito. Para todos los potenciales en electrolitos 1:1 diluidos y capilares de tamaño intermedio hay buen acuerdo entre PB Y HNC/MSA. El radio del cilindro es un parámetro que muestra que, para poros pequeños es grande la interacción de la doble capa eléctrica. La teoría de PB para el cilindro no parece muy adecuada para este modelo de esferas con un cierto radio, además no tiene mucha concordancia con la teoría de MC (ref. 7).

Se observan, al comparar poros planos y cilíndricos, diferentes conductas. Como el número de contraiones por unidad de área de la superficie cargada es menor en el cilindro, se encuentran potenciales ζ más grandes, la densidad de contraiones de contacto es mayor y más fuerte atracción de los contraiones a la superficie del cilindro. Aunque el número de contraiones por unidad de área cargada es menor en el cilindro, la concentración promedio es más alta que en las dos placas. Estos resultados probablemente tienen alguna relación con resultados experimentales de sales con paredes cilíndricas delgadas que dependan de la valencia del contraión⁴⁰. Se puede observar que el tamaño, la concentración y la carga de los contraiones, así como la geometría del poro, son factores que determinan la estructura de la doble capa eléctrica. El potencial a la distancia de máximo acercamiento, a densidad de carga fija, es una función monótonica del inverso del radio del cilindro R^{-1} en la teoría de PB. Esto no es necesariamente el caso en HNC/MSA. Los efectos que se observan sólo en poros de dos placas muy cercanas, se ven en poros cilíndricos de diámetros intermedios. Las teorías de HNC/MSA y PB difieren para radios del poro más grandes en un electrolito divalente diluido que en un electrolito monovalente diluido, donde nuestros resultados han mostrado diferencias importantes para radios más pequeños. El tamaño, la concentración, la carga del contraión, así como la geometría de la pared, el tamaño y la carga del poro son factores que determinan predominantemente las propiedades del poro. Otra cantidad de interés que depende de la estructura del electrolito en el poro es la presión neta sobre la superficie cargada, pues ésta afectaría la estabilidad del poro. Existen trabajos de investigación experimentales con poros cilíndricos por ejemplo veanse las referencias 42,43 y 44, que no se han relacionado todavía con nuestro modelo.

Referencias

- 1) Rice C. L. and Whithead R., *J. Phys. Chem.* **69**,11 (1965);J.Th.G. Overbeek in *Colloid Science*”,H.R.Kruyt,Ed. Elsevier,N.Y.,1952.
- 2) Faraday Symposium No 20,*J. Chem. Soc. Faraday Tran.* **2,82**, 1569 (1986).
- 3) Levine S.,Marriott J.R.,Neale G. and Epstein N.,*J.Colloid interfase Sci*,**52**,136(1975)
- 4) Vlachy V.and Haymet A.D.J.,*J.Am.Chem.Soc.*,**111**,No2(1989)
- 5) V.Vlachy and A.D.J. Haymet,*J.Chem.Am.Chem.Soc*,**111**,477 (1989)
- 6) V.Vlachy and A.D.J.Haymet,*J.Electroanal Chem*,**77**,283(1990)
- 7) B.Jannik and V.Vlachy (en prensa).
- 8) F. Booth,*J.Chem.Phys*,**19**,821(1951)
- 9) V.L.Sigal and Y.Y.Ginsburg,*J.Phys.Chem.*,**85**,3730(1981)
- 10) W.Olivares,T.C.Croxton and D.A.McQuarrie,*J.Phys.Chem*,**84**,867 (1980).
- 11) M. Lozada-Cassou,*J.Chem.Phys*.**75**,1412;*ibid*.**77**,5258(1982)
- 12) M.Lozada-Cassou,Fluids between walls and Pores, in fundamentals, of inhomogeneous Fluids,edited by D Henderson (M. Dekker,N.Y.)
- 13) M.Lozada_cassou,R.Saavedra-Barrera and D.Henderson,*J.Chem. Phys.*,**71**,5150(1982).
- 14) M.Lozada-Cassou and D. Henderson,*J.Phys.Chem.*,**87**,2821 (1983)
- 15) E.González-Tovar and M.Lozada-Cassou,*J.Phys.Chem*,**93**,3761, (1989)
- 16) M.Lozada-Cassou,*J.Phys.Chem.*,**87**,3279(1983),E.González-Tovar,M.Lozada-Cassou and D. Henderson *J. Chem.Phys.*,**83**,361 (1985)
- 17) M.Lozada-Cassou and E.,Díaz-Herrera*J.Chem.Phys*,**92**,1194 (1990),*ibid***93**,1386(1990).
- 18) V.Vlachy and D.A.McQuarrie,*J.phys.Chem.*,**90**,3248(1986)
- 19) Y.Zhou and G.Stell,*Molecular Phys.*,**66**,791(1989).

- 20) Friedman H.L. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 179-204 (1981); Friedman H.L., *A Course in Statistical Mechanics*, Prentice Hall Inc, N.J., 1985.
- 21) Carnie S.L. and Torrie G.M., In *Advances in Chemical Physics*, ed. by Prigogine I., Rice S.A. (Wiley, N.Y. (1984), vol. 56; Henderson D., *Prog. in Surface Sci.*, **13**, 197- 224 (1983)
- 22) G. Gouy, *J. Phys. (Paris)*, **9**, 457 (1910)
- 23) D.L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913)
- 24a) Debye O. and Hückel Z., *Physik*, **24**, 185 (1923); Watts R.O. and Gee I.J., *Liquid State Chemical Physics* (John Wiley & Sons Inc. 1976); McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics* (Harper & Row, N.Y., 1976)
- 24) C.W. Outhwaite, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **74**, 1214 (1978); S. Levine and C.W. Outhwaite, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **74**, 1670 (1978); C.W. Outhwaite, L.B. Bhuiyan and S. Levine, *Chem. Phys. Letters*, **64**, 150 (1979); L.B. Bhuiyan, C.W. Outhwaite and S. Levine, *J. Chem. Soc.*, **76**, 1388 (1980); S. Levine, C.W. Outhwaite and L.B. Bhuiyan, *J. Electroanal. Chem.* **123**, 105 (1981); C.W. Outhwaite, L.B. Bhuiyan and S. Levine, *Chem. Phys. Letters*, **78**, 413 (1981); L.B. Bhuiyan, C.W. Outhwaite and S. Levine, *Mol. Phys.*, **42**, 1271 (1981); C.W. Outhwaite and L.B. Bhuiyan, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **78**, 775 (1982), *Ibid.* **79**, 707 (1983)
- 25) Bell G.M. and Rangecroft P.D. *Mol. Phys.*, **24**, 255 (1972); Outhwaite C.W. *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 636 (1970)
- 26) Martynov G.A. In *Research in Surface Force*, Vol 2 (consultants Bureau N.Y., 1966)
- 27) Buff F.P. and Stillinger F.H., *J. Chem. Phys.*, **25**, 312 (1956)
- 28) Rushbrooke G.S., *Physica*, **26**, 259 (1960)
- 29) Barker J.A. and Henderson D.; *Rev. of Mod. Phys.*, **48**, 4 (1976); Rodriguez A.E. y Caligaris R.E., *Teoría Estadística de Fluidos simples en equilibrio*, serie Física, Monografía No. 16 (Sec. Gral. de la OEA, Prog. de Des. Cient. y tecnol., 1987); M. Vertenstein and A.D.J. Ronis, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4132 (1987)
- 30) Percus J.K. and Yevik G.J., *Phys. Rev.*, **110**, 1 (1958)
- 31) Lozada-Cassou M., *J. Chem. Phys.*, **75**, 3 (1981)
- 32) Hiroike K., *J. Phy. Soc. Jpn.*, **27**, 1415 (1969); *Mol. Phys.*, **33**, 1195 (1977)
- 33) Srtang G. and Fix G.J., *An Analysis of the finite Element Method* Prentice Hall Englewood Cliff, N.J., 1973; Pinder G.F. and Gray W.G., *Finite Element Simulation in surface and subsurface Hidrology*, Academic Press Inc. London, 1977; Becker

E.B., Carey G.F. and Oden J.T., Finite Element: An Introduction (Prentice Hall, Englewood Cliff, N.J. (1973, Vol. 1).

- 34) Mier y Terán L, Díaz-Herrera E., Lozada-Cassou M. and Saavedra-Barrera R., *J. Comput. Phys.* **84**, 21989
- 35) Lozada-Cassou M. and Henderson D., *J. Phys. Chem.*, **87**, 2821 (1983).
- 36) Burden R.L., Faires J.D. and Reynolds A.C., *Numerical Analysis*, Prindle, Weber & Schmidt, Boston Mass., 1978; McCracken D.D. and Dorn W.S., *Numerical Methods and Fortran Programming*, John Wiley & sons Inc., 1982.
- 37) M. Lozada-Cassou, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3279 (1983); E. González-Tovar, M. Lozada-Cassou and D. Henderson *J. Chem. Phys.*, **83**, 361 (1985)
- 38) V. Vlachy and A.D.J. Haymet, *J. Electroanal Chem.*, **77**, 283 (1990)
- 39) E. González-Tovar, M. Lozada-Cassou y W. Olivares, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2219 (1991)
- 40) V. Vlachy and A.D.J. Haymet, *Aust. J. Chem.*, **43**, 1961 (1990); V. Vlachy and A.D.J. Haymet, *J. Electroanal. Chem.*, **283**, 77 (1990)
- 41) D. Henderson and W.R. Smith, *J. Stat. Chem. Phys.*, **19**, 191 (1978).
- 42) M. E. G. Lyons, L.D. Barke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 299-321 (1987).
- 43) L. G. Nilsson, L Nordenskiöld, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6210-6215 (1987)
- 44) P. Stilbs, W. D. Machin, J. T. Stuckless, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **81**, 597-600 (1985)
- 45) L. Mier-y-Terán, S.H. Suh, H.S. White and H.T. Davis, *J. Chem. Phys.* **92**, 5087 (1990)
- 46) Zixiang Tang, L. Mier y Terán, H. T. Davis, L.E. Scriven and H.S. White, Part I, *Molecular Phys.*, **71**, 369-392 (1990)
- 47) L. Mier y Terán, Zixiang Tang, H. T. Davis, L.E. Scriven and H.S. White, Part II, *Molecular Phys.*, **72**, 817-830 (1991)

Pies de Figura

Los iones y contraiones están confinados dentro de un poro cilíndrico de diámetro τ , medido en unidades de diámetros iónicos (a), x' es la distancia de la superficie interior del cilindro hacia el centro de este (medido en radios iónicos $a/2$). En cada figura sólo se muestra la mitad del perfil puesto que la otra mitad es simétrica. Las curvas continuas corresponden a la teoría de HNC/MSA, las curvas cortadas corresponden a la teoría de PB. El orden de los datos que presentan las curvas es el mismo en ambas teorías. A partir de la fig 2 se presentan las gráficas de los resultados, donde se indicará que variables corresponden a los ejes. Los siguientes parámetros aparecen en todas las gráficas excepto la fig. 11 donde cambia el valor de a .

$$\epsilon = 78.5$$

$$T = 298^\circ\text{K}$$

$$a = 4.25\text{\AA}$$

ρ es la concentración en el bulo.

Fig.1 Geometría del sistema.

Fig.2 Función de distribución de contraiones $g_-(x')$ de un electrolito 1:1, en función de la distancia desde la superficie interior del cilindro al centro x' , definiendo los parámetros d1: $\psi_0 = 105\text{mV}$, $\rho = 1.0\text{M}$.

Fig.3 Función de distribución de coiones $g_+(x')$ en función de x' , para varios diámetros del cilindro τ , con los mismos parámetros d1 que en la fig 2, para 1:1, $\rho = 1.0\text{M}$ y $\psi_0 = 105\text{mV}$.

Fig.4 El potencial electrostático medio ψ vs la distancia a la superficie interna del cilindro x' , para varios τ y los parámetros d1.

Fig.5 $g_-(x')$ vs x' , para un modelo de electrolito 2:2, definiendo los parámetros d2: $\psi_0 = 70\text{mV}$ y $\rho = 0.005\text{M}$.

Fig.6 $g_+(x')$ vs x' para varios τ con los parámetros d2.

Fig.7 $g_-(x')$ vs x' con los parámetros d3: 2:2, $\psi_0 = 50\text{mV}$, $\rho = 0.5\text{M}$, con varios τ .

Fig.8 $g_+(x')$ vs x' para varios τ . definiendo los parámetros d3.

Fig.9 ψ vs x' para varios τ con los parámetros d3 y el orden de las curvas de PB son opuestos a los de HNC/MSA.

Fig.10 $g_{\pm}(x')$ vs x' donde la línea continua corresponde a HNC/MSA, la línea cortada a PB y los puntos grandes a MC, de la referencia 20, con 1:1, $\rho=0.1125M$, $\sigma_{in} = 0.0712c / m^2$.

Fig.11 $g_{\pm}(x')$ vs x' , con 2:2, $a=4.2\text{\AA}$, $\tau = 22.1\text{\AA}$ con la misma notación que en la figura 9 y los datos de MC de la referencia 20.

Fig.12 Densidad de carga sobre la superficie interior del cilindro σ_{in} , como función del radio del cilindro (en radios iónicos t), para 1:1, con:

a) $\rho=0.01M$, $\psi_0 = 215mV$

b) $\rho=0.1M$, $\psi_0 = 150mV$

c) $\rho=1.0M$, $\psi_0 = 95mV$

línea continua corresponde a HNC/MSA y línea cortada a PB, los puntos representan corridas individuales de HNC/MSA.

Fig.13 Potencial al plano de máxima aproximación de los iones ψ_H como función de σ_{in} para 1:1, con la notación siguiente: Línea continua corresponde a HNC/MSA del cilindro con $\tau = 4a$ para el cilindro; línea cortada corresponde a PB del cilindro con $\tau = 4a$, los puntos grandes a HNC/MSA del poro de dos placas paralelas con separación $\tau = 4a$, las cruces a PB, dos placas planas con $\tau = 4a$.

Fig.14 ψ_H vs σ_{in} para 1:1, $\tau = 4a$, con la misma notación que la fig 13.

Fig.15 La razón de la concentración promedio de coiones $\bar{\rho}_+$ entra la concentración de coiones del bulo del poro ρ_{bulk} como función del radio del cilindro t , para varios potenciales en la superficie ψ_0 , la línea continua corresponde a HNC/MSA y la cortada a PB para 1:1, $\rho=1.0M$.

Fig.16 $\bar{\rho}_-/\rho_{bulk}$ vs t con los mismos parámetros que la fig 15.

Fig.17 $\bar{\rho}_+/\rho_{bulk}$ vs t , para 2:2, con

a) $\rho=0.005M$, $\psi_0 = 70mV$

b) $\rho=0.5M$, $\psi_0 = 50mV$

con la misma notación que la fig 15.

Fig.18 $\bar{\rho}_-/\rho_{bulk}$ vs t con parámetros similares a la fig 17

Fig.19 $\bar{\rho}_-/\rho_{bulk}$ vs t para 2:2, $\rho=0.005M$, con dos potenciales superficiales, y la misma notación que la fig 15.

Fig.20 El potencial electrostático medio en el centro del poro ψ_d en función de t , para varios potenciales superficiales, 1:1, $\rho=0.01M$ y la notación de la fig 15.

Fig.21 Razón de concentración total del electrolito en el centro del poro ($\rho_s(0)/\rho_s(\text{bulk})$) entre la concentración del bulto en función de t con a) $\psi_0 = 215\text{mV}$, b) $\psi_0 = 160\text{mV}$ y c) $\psi_0 = 90\text{mV}$, con los parámetros de la fig 20.

Fig.22 Exceso de carga adsorbida ($q+$ y $q-$) en función de t y separación de placas paralelas para 1:1, donde la línea continua corresponde a HNC/MSA, la línea cortada a PB para un cilindro de radio t , los puntos grandes y las cruces son para HNC/MSA y PB respectivamente de un poro de dos placas paralelas separadas una distancia $2t$ con $\rho=1.0\text{M}$, $\psi_0 = 105\text{mV}$.

Fig.23 Exceso de carga adsorbida ($q-$ y $q+$) en función de t y separación de placas paralelas, para 2:2, $\psi_0 = 70\text{mV}$, y $\rho=0.005\text{M}$ con la misma notación que la fig 21. (nota: existen 2 especies de partículas positivas y negativas).

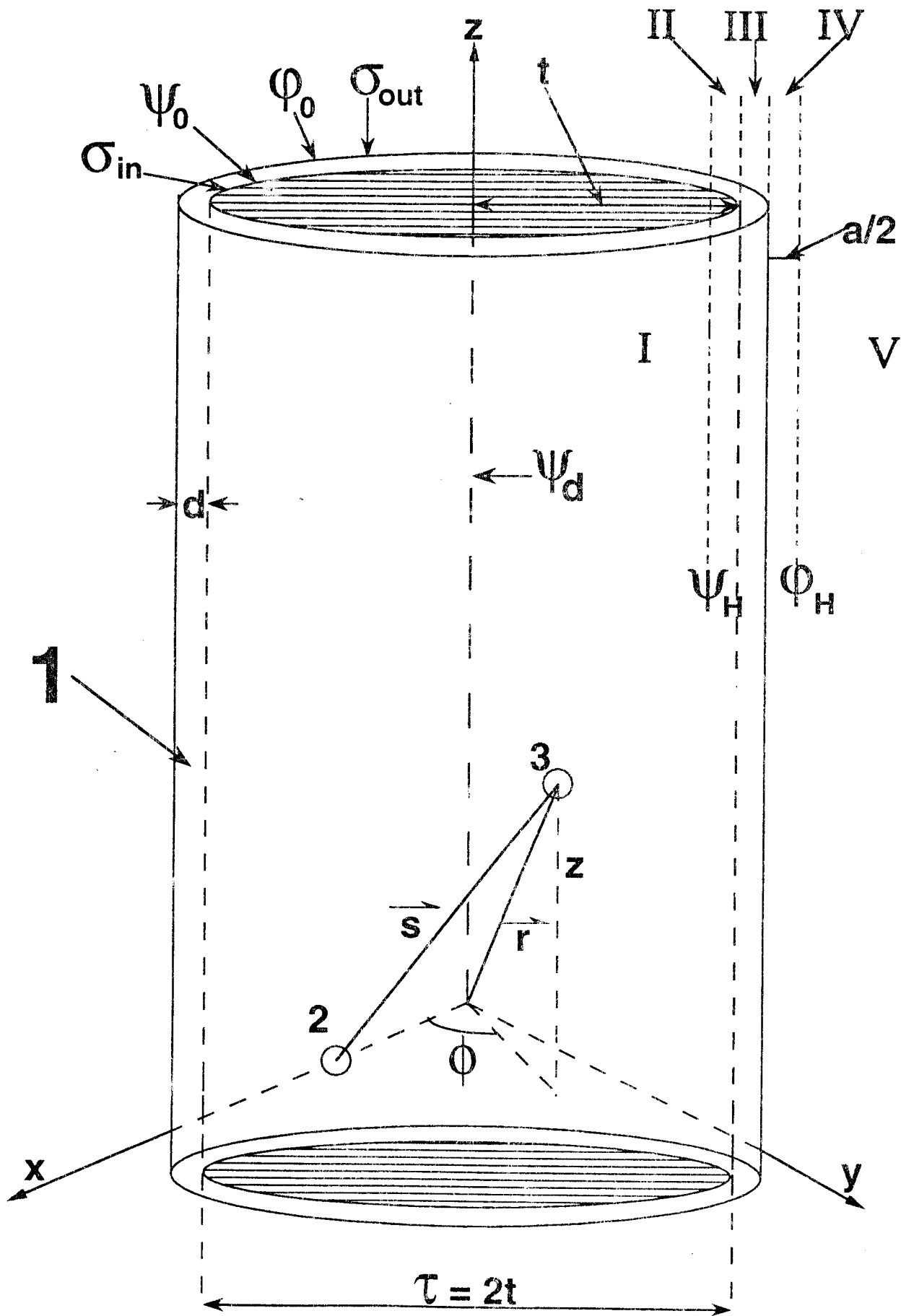


Figura 1

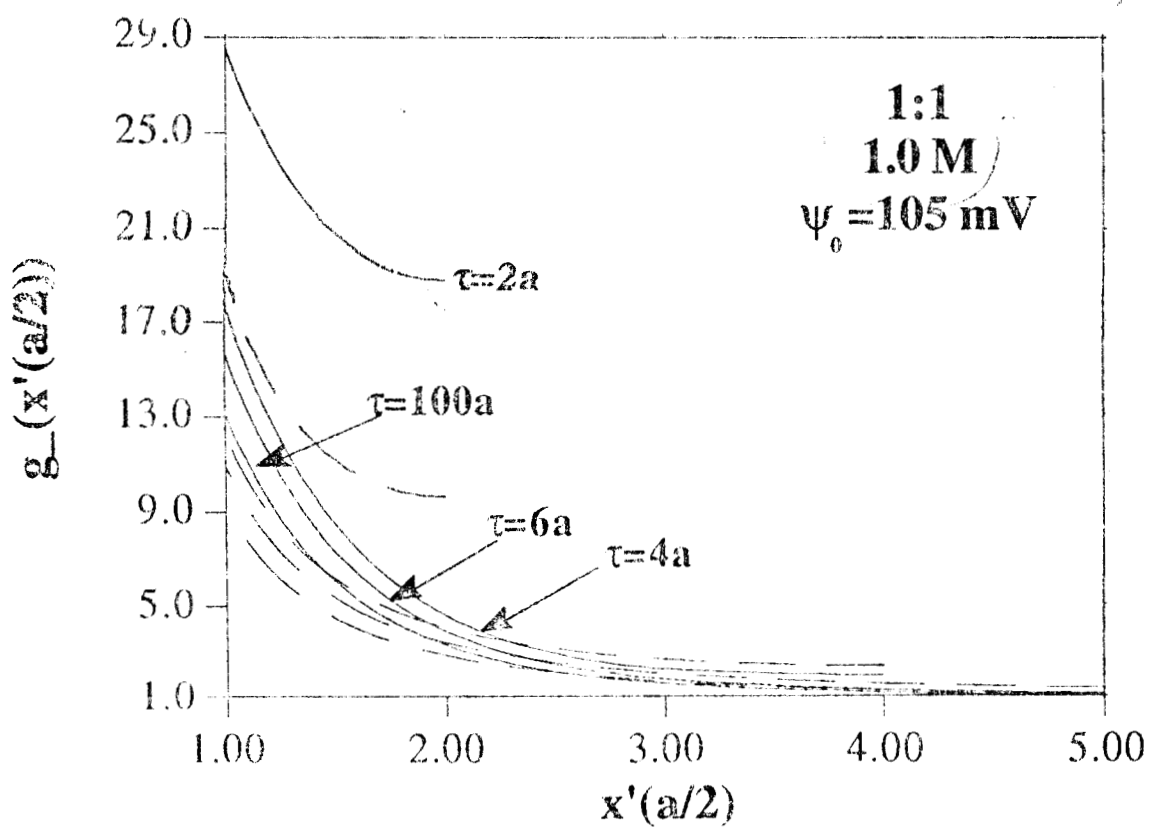


Figura 2

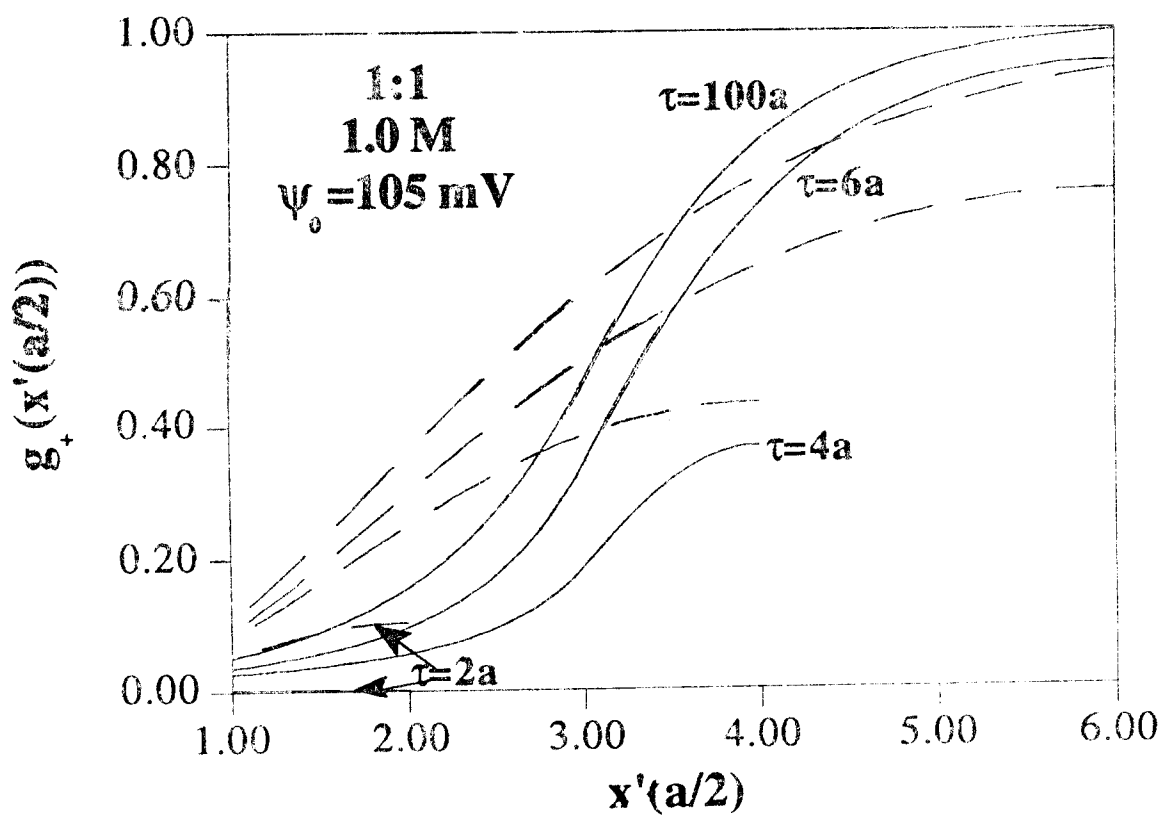
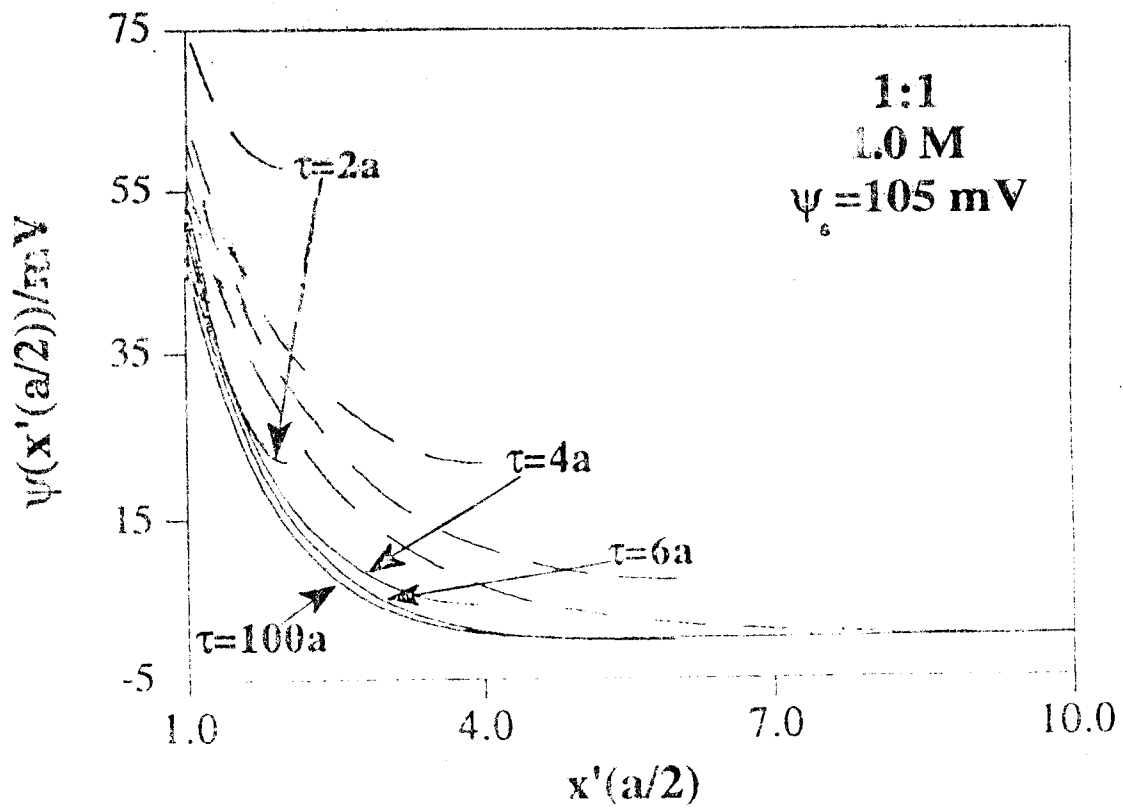


Figura 3



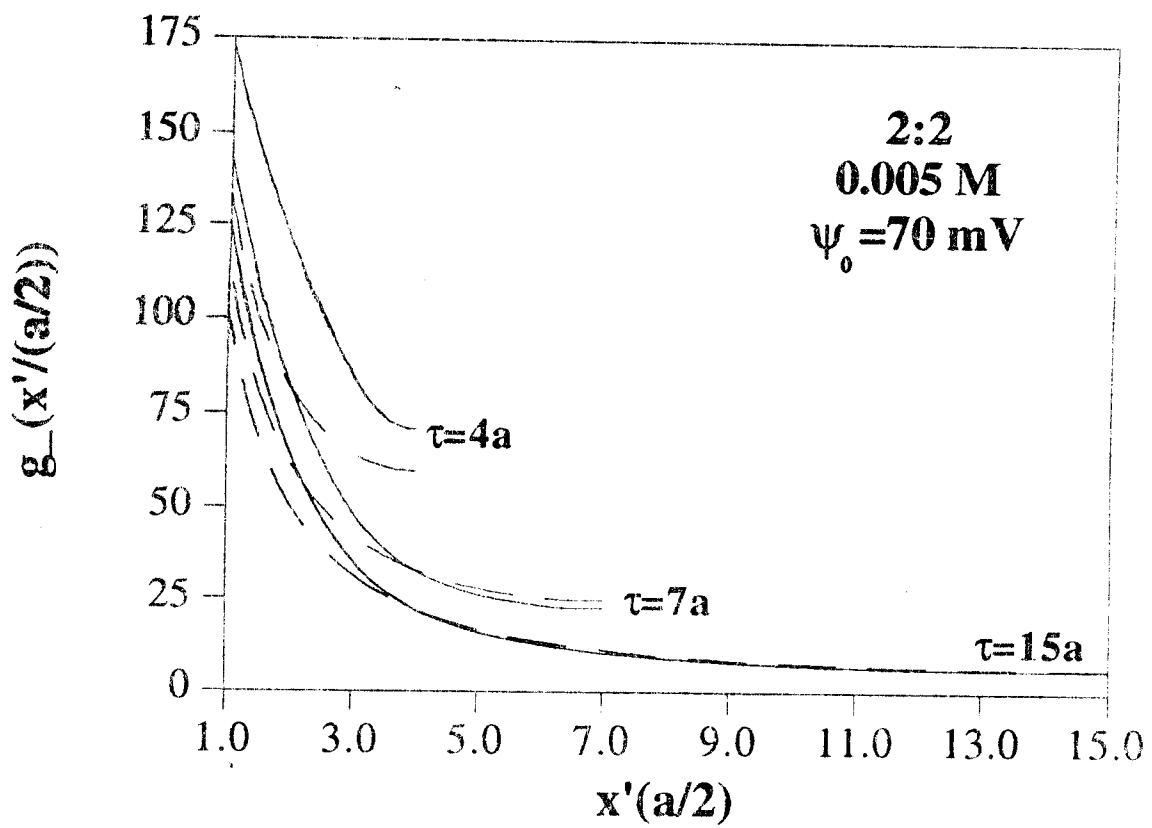


Figure 5

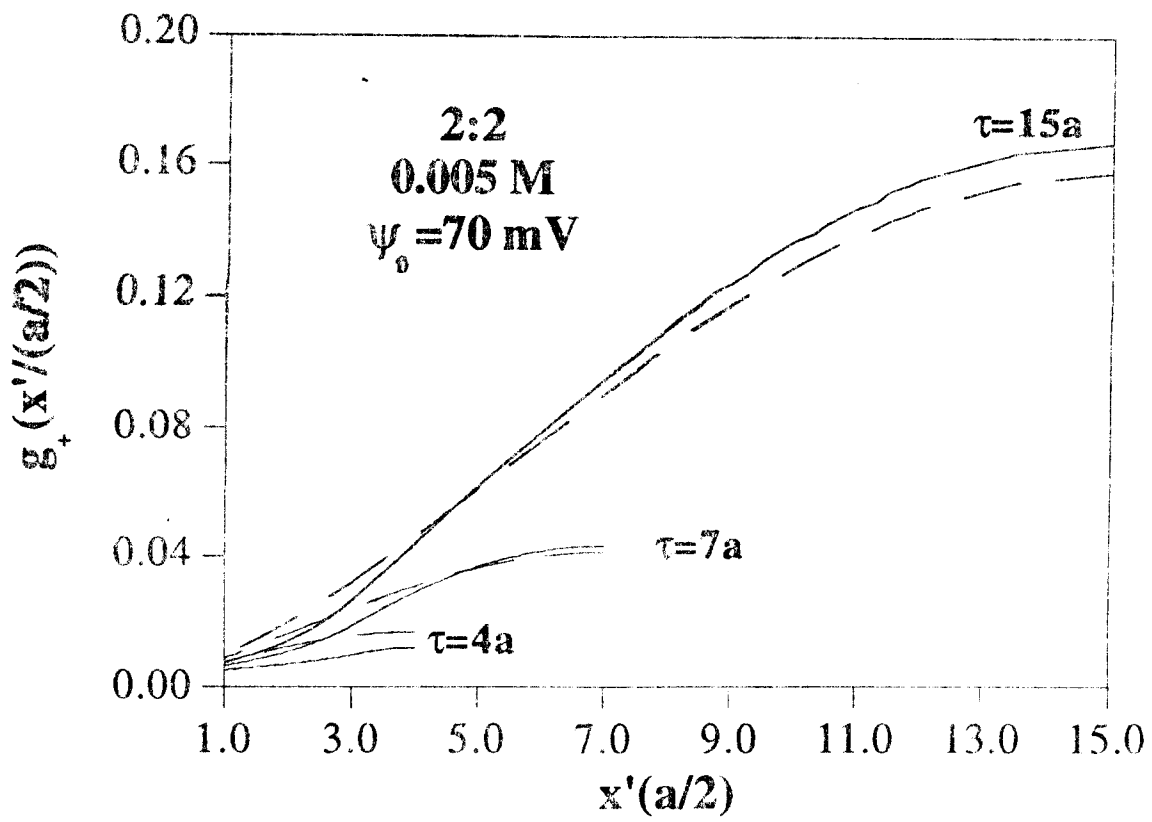


Figura 6

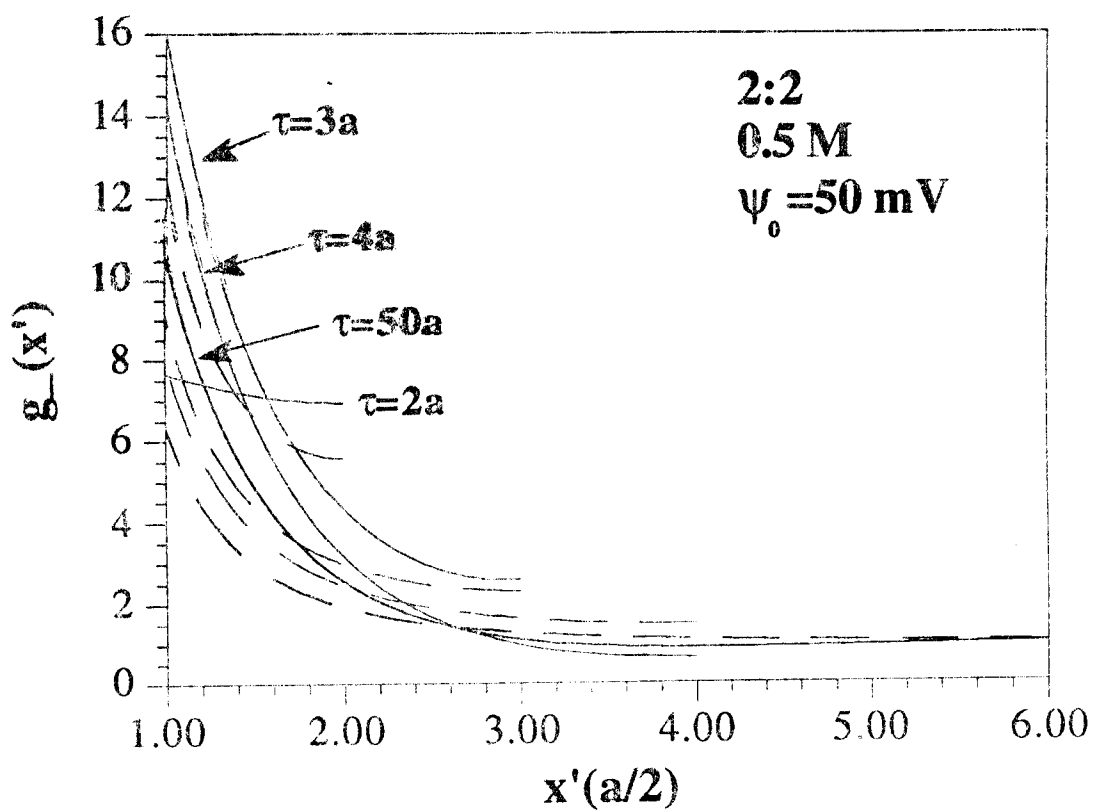


Figura 7

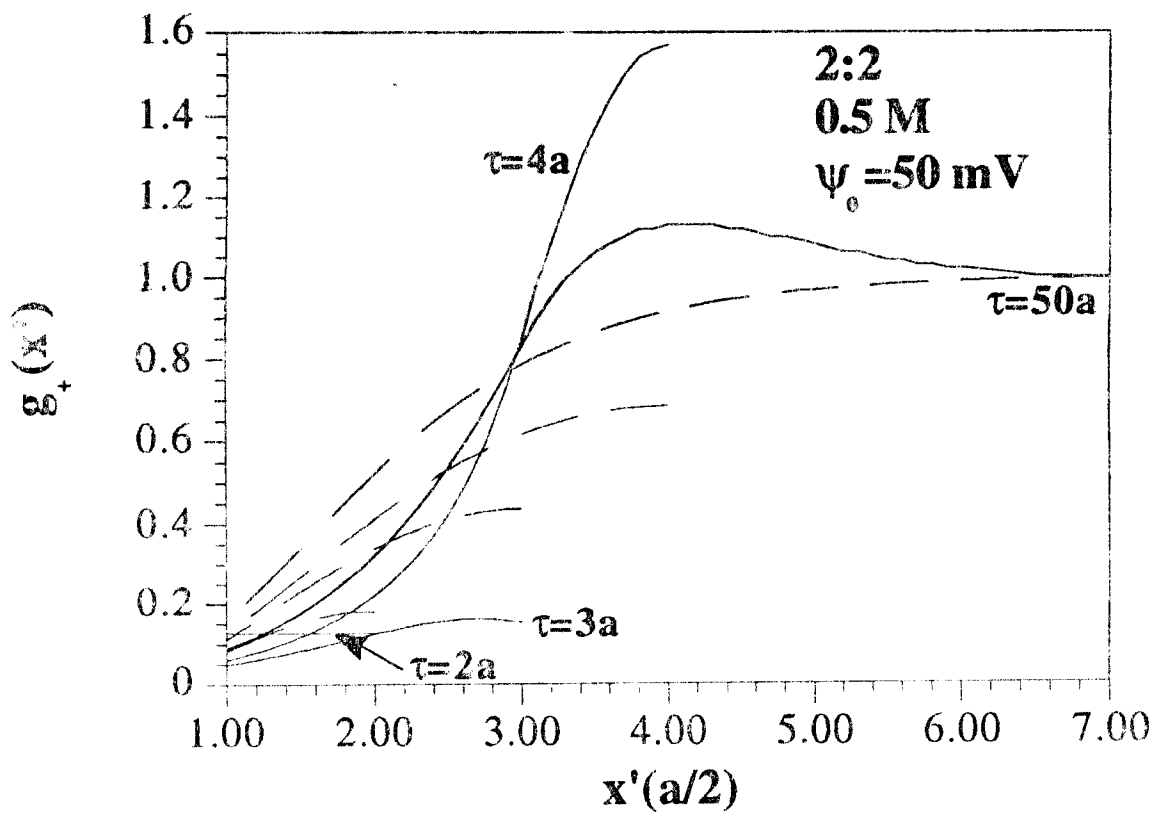


Figura 8

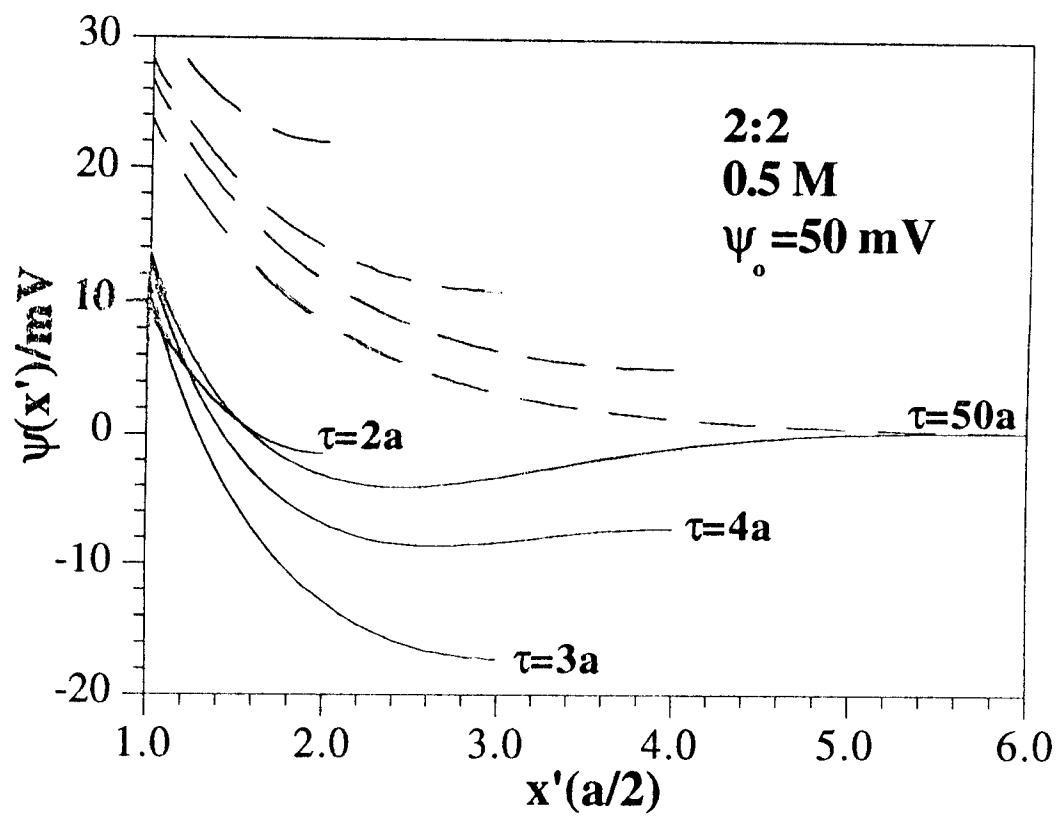


Figura 9

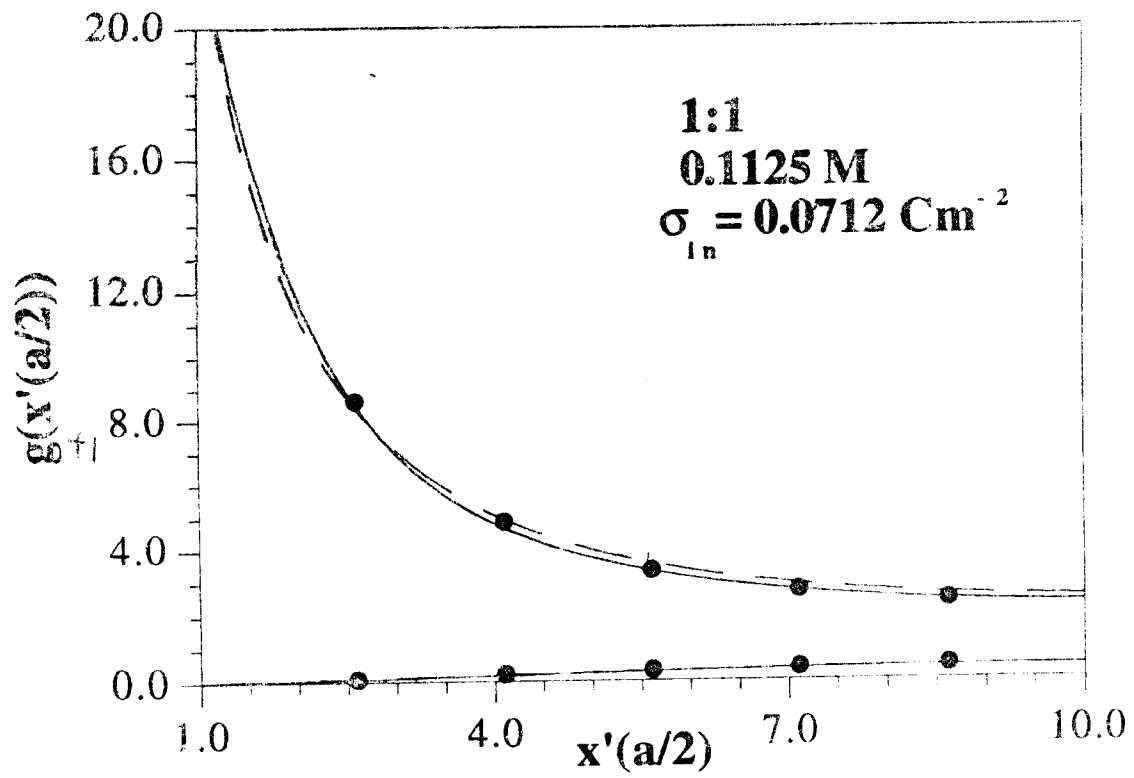


Figura 10

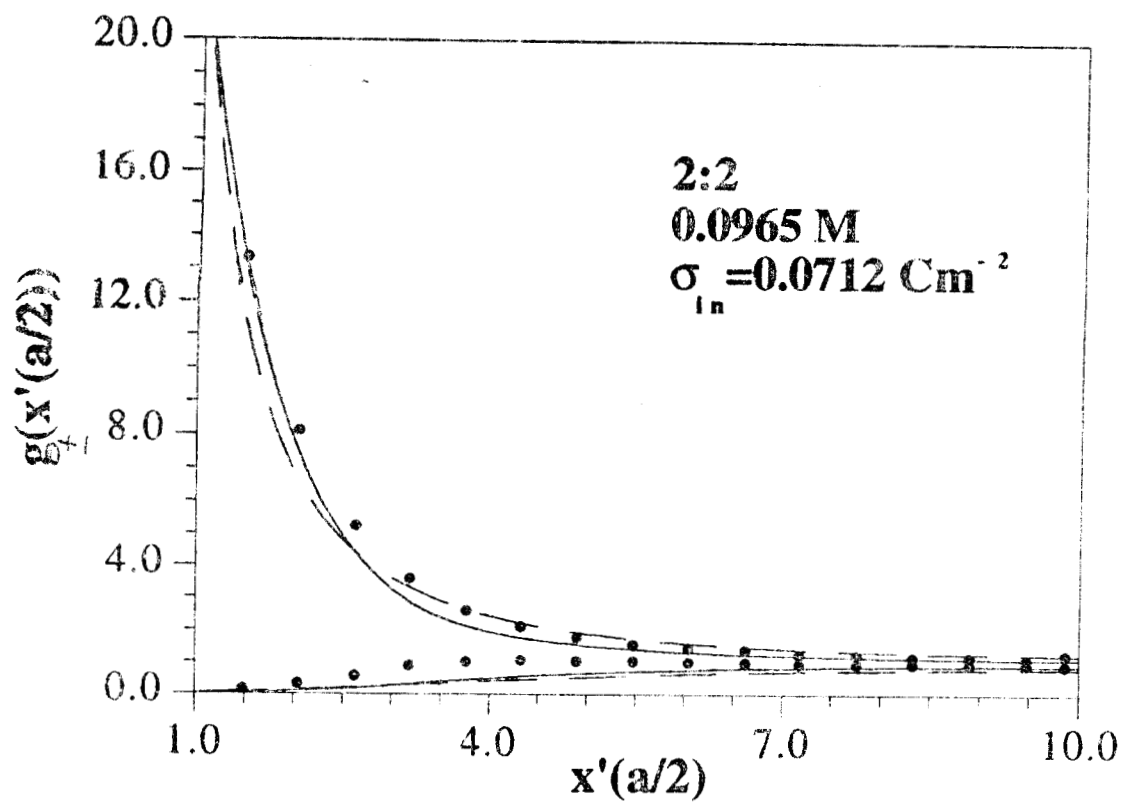


Figura 11

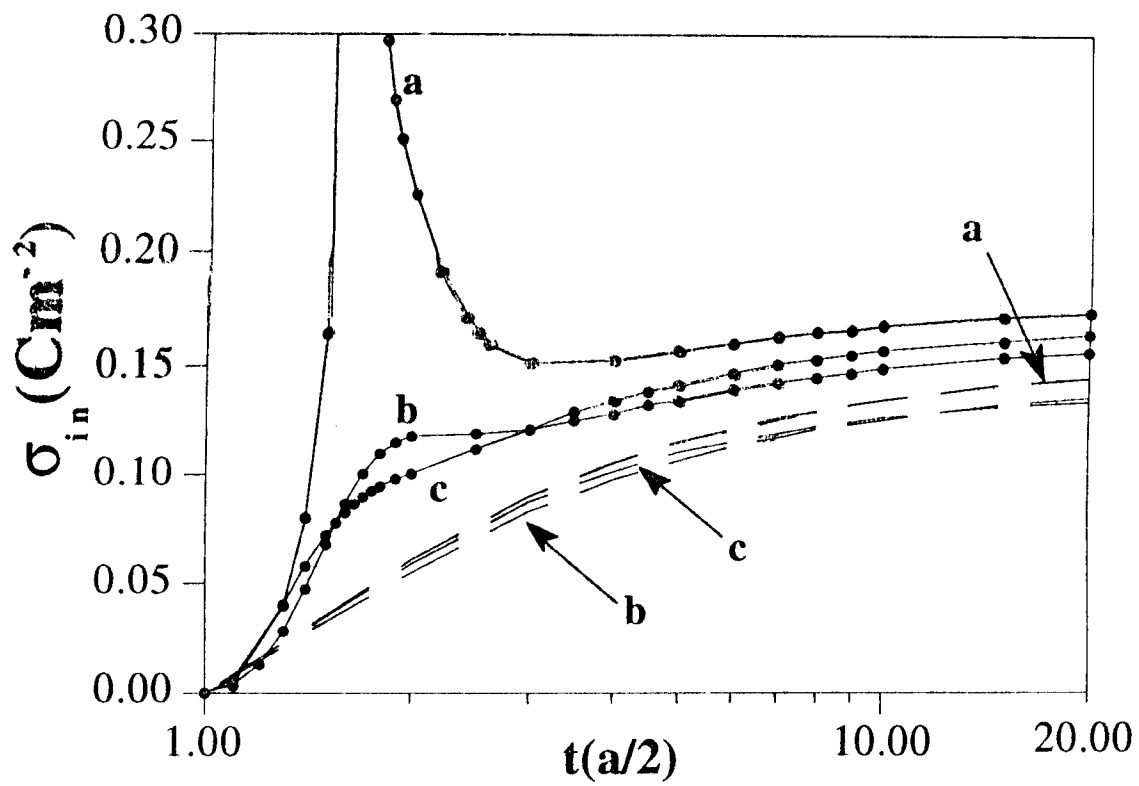


Figura 12

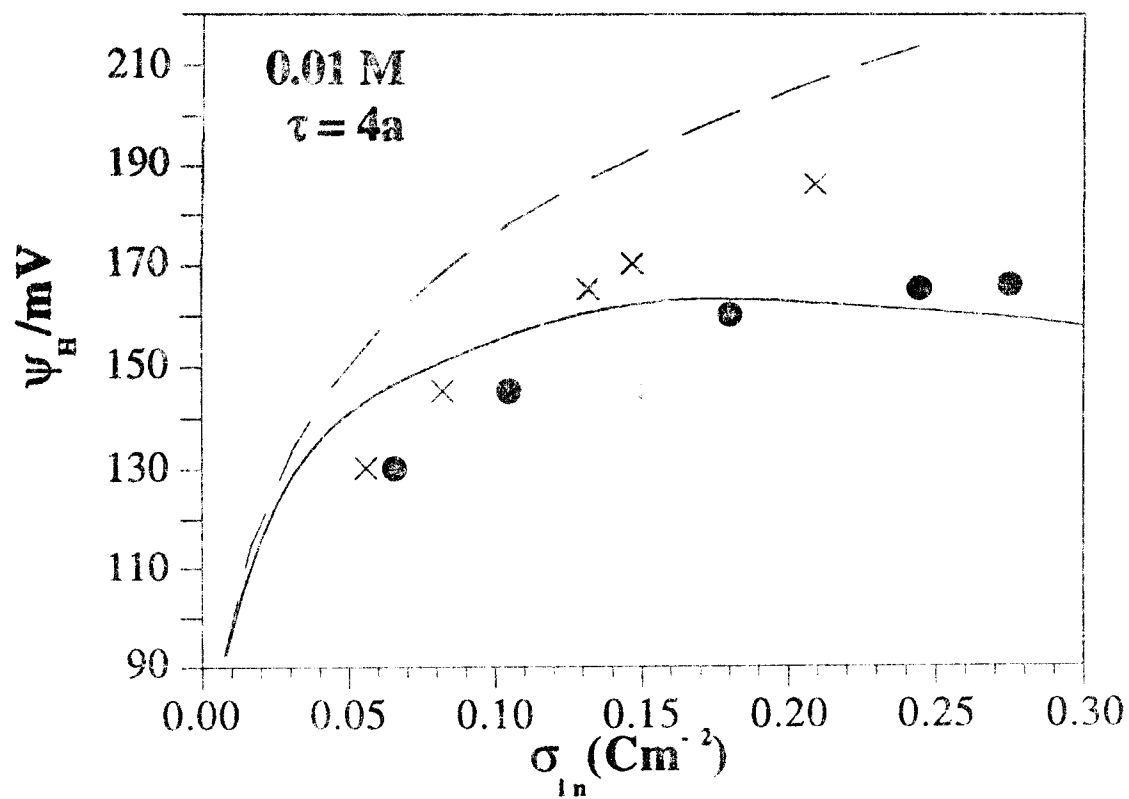


Figura 13

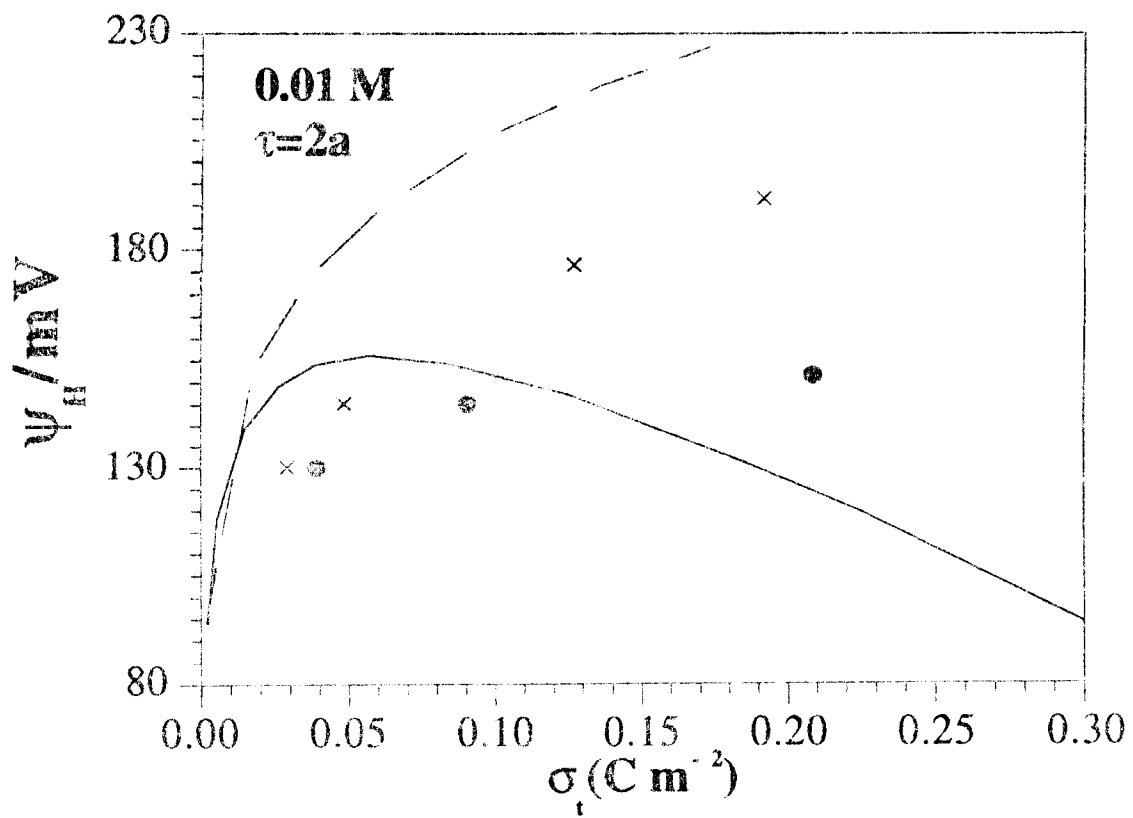


Figura 14

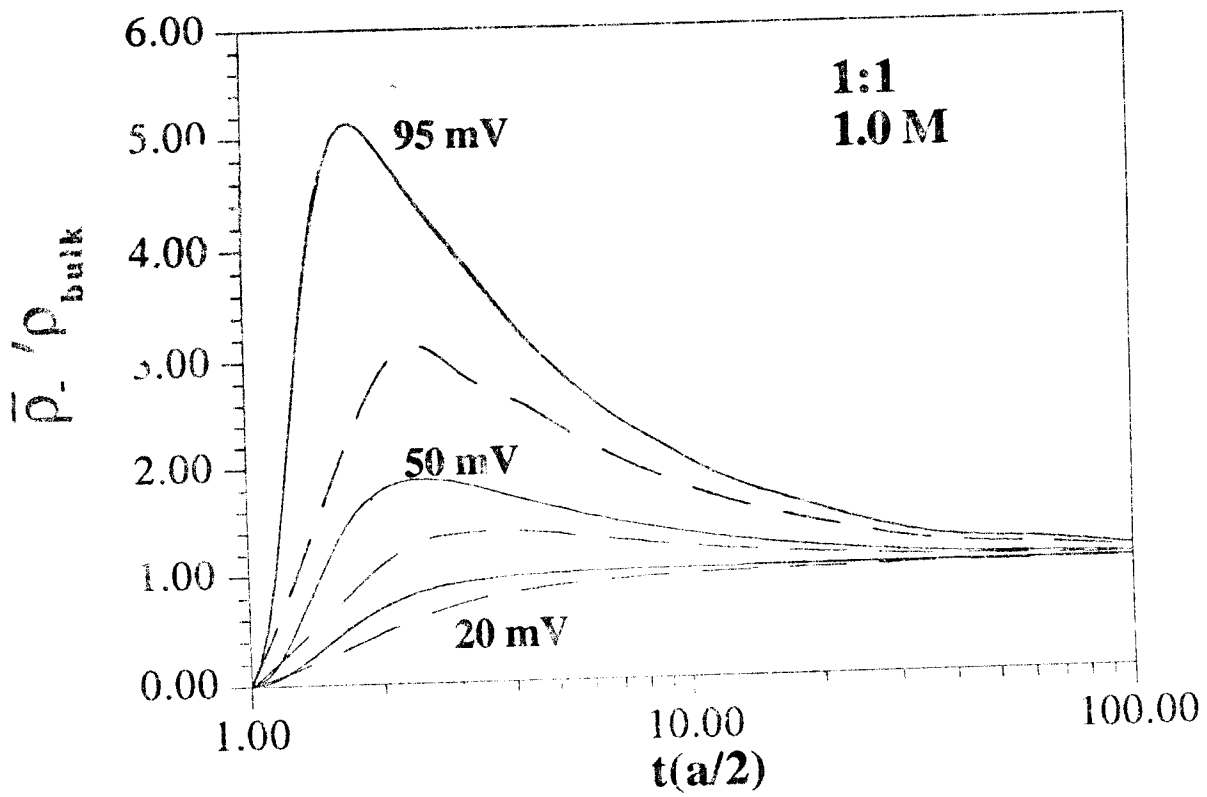


Figura 15

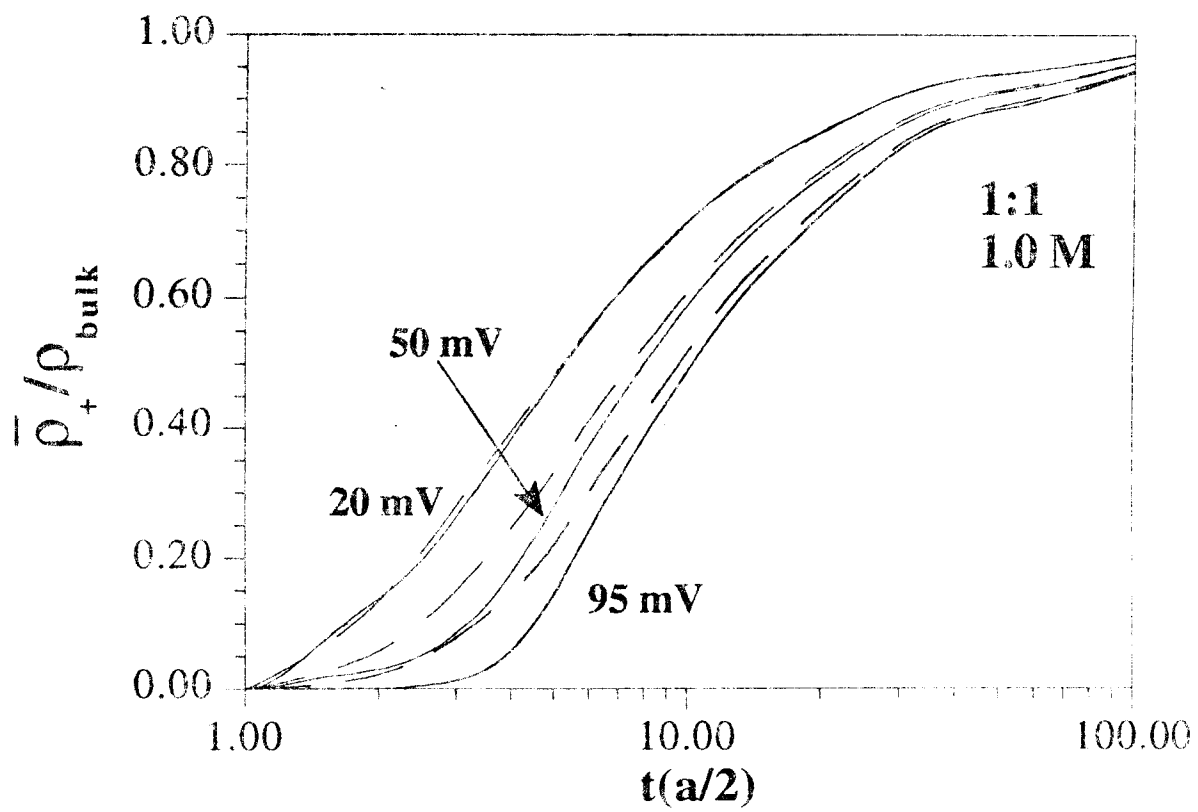


Figura 16

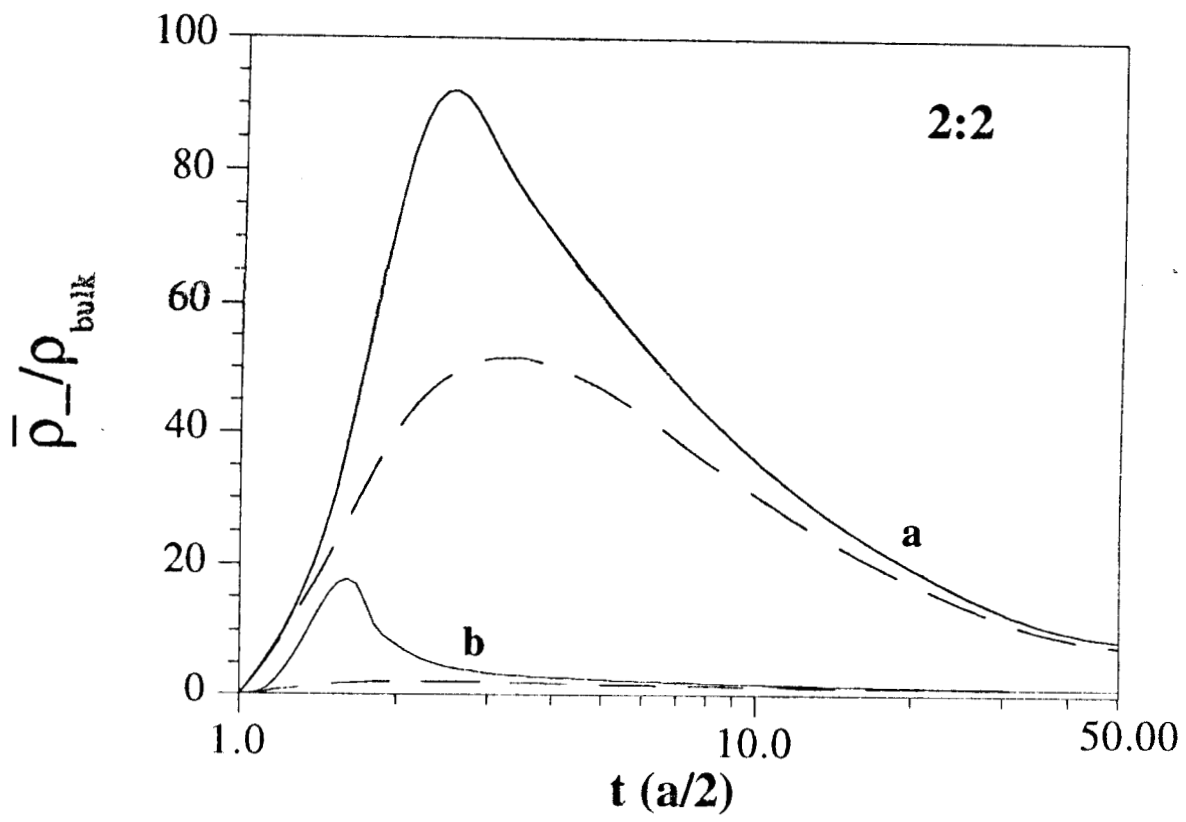
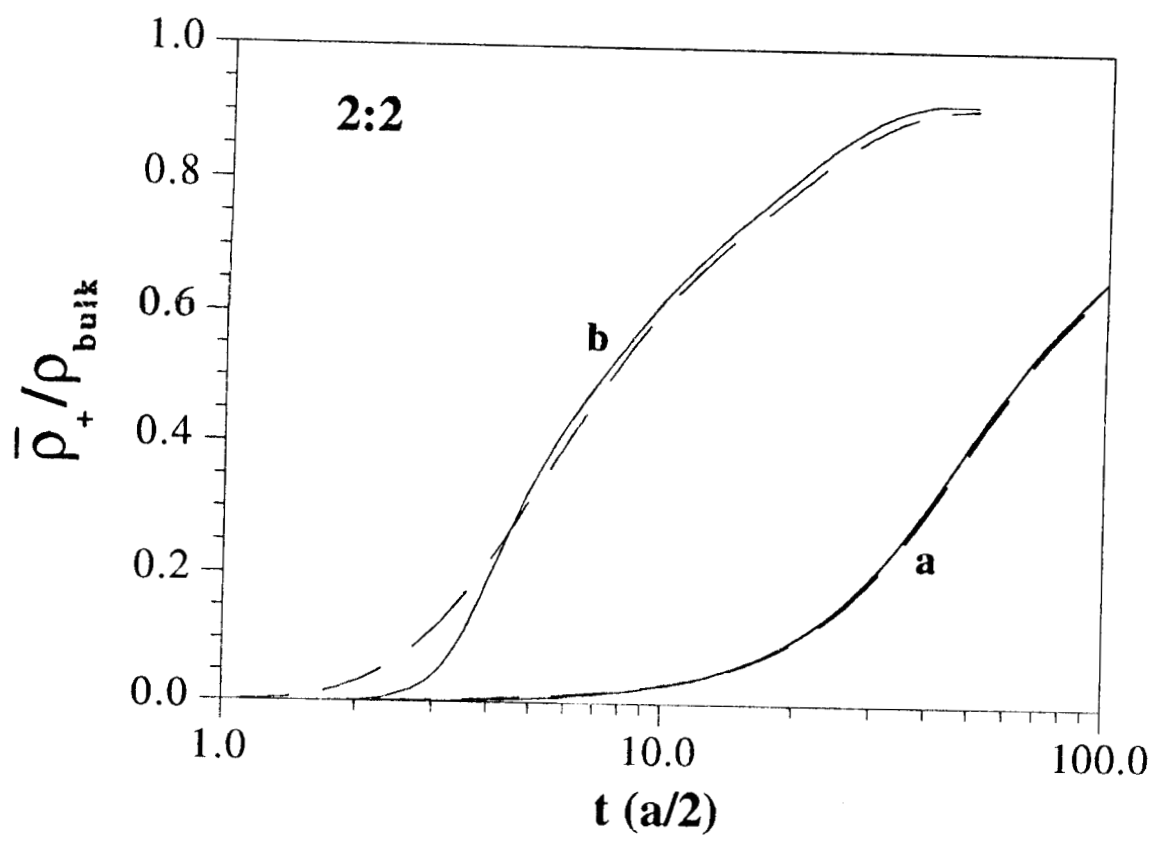


Figura 7



FFigura 18

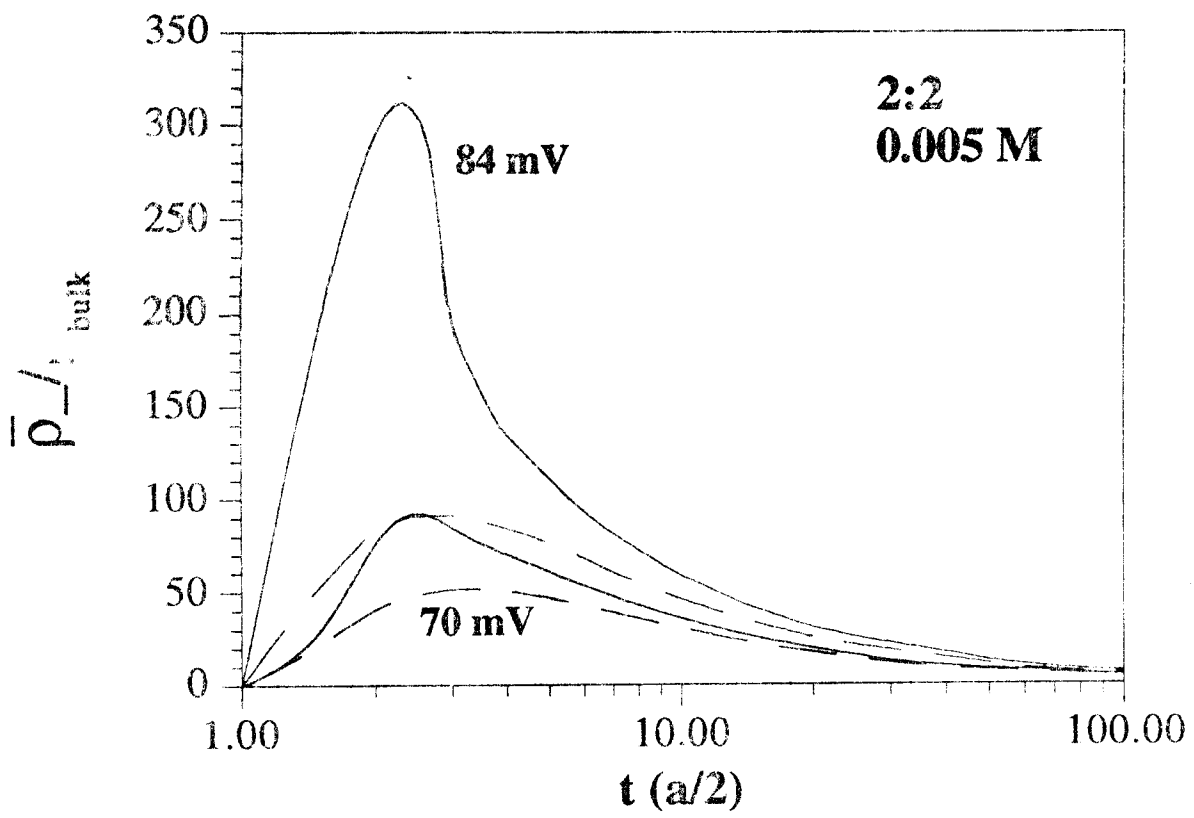


Figura 19

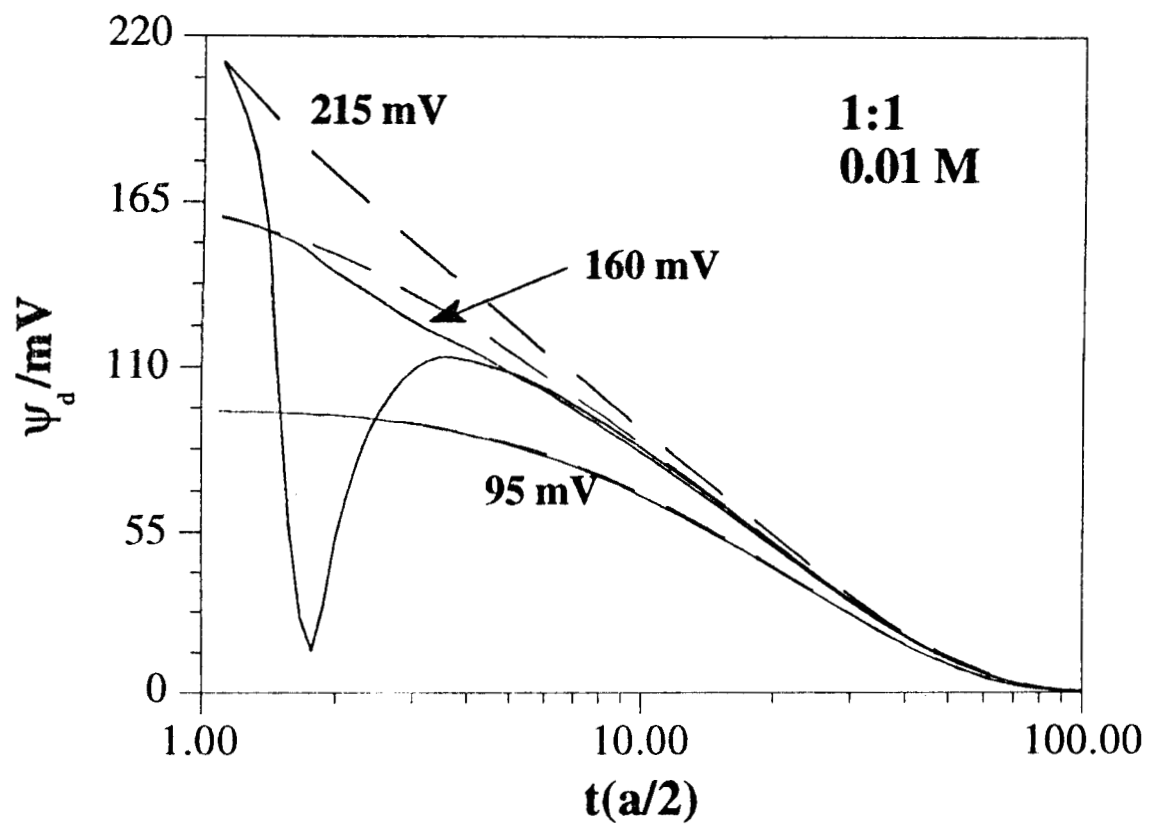


Figura 20

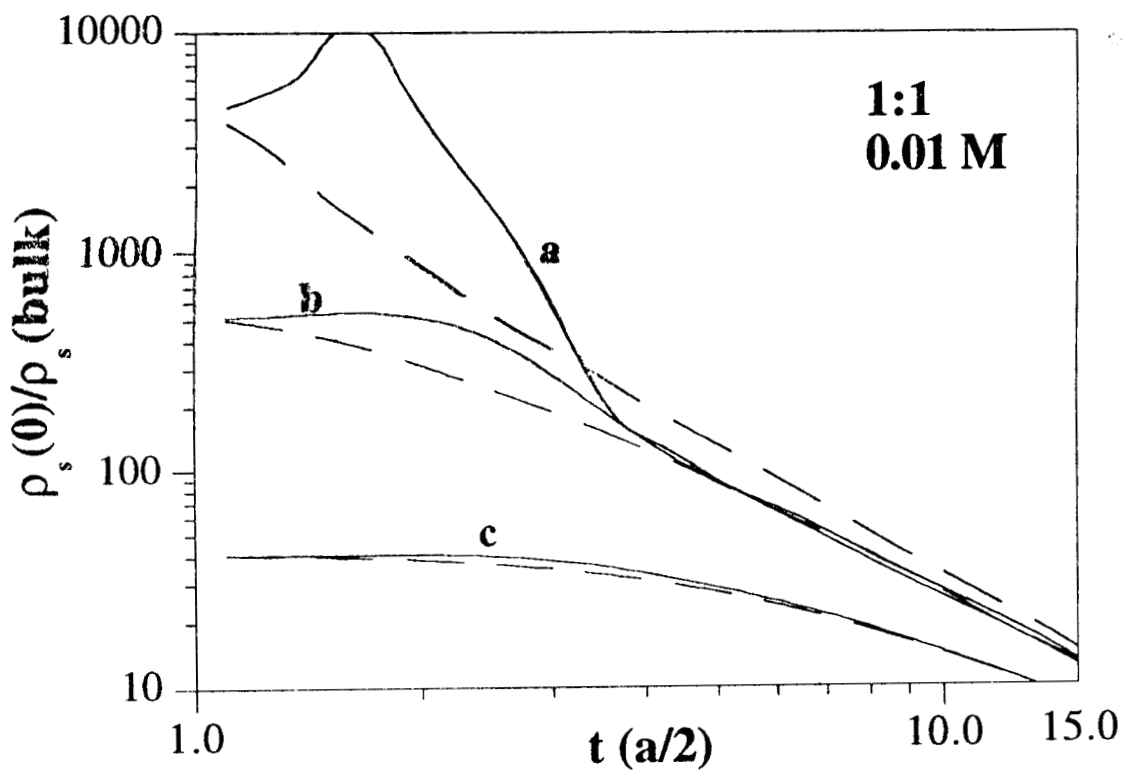


Figura 21

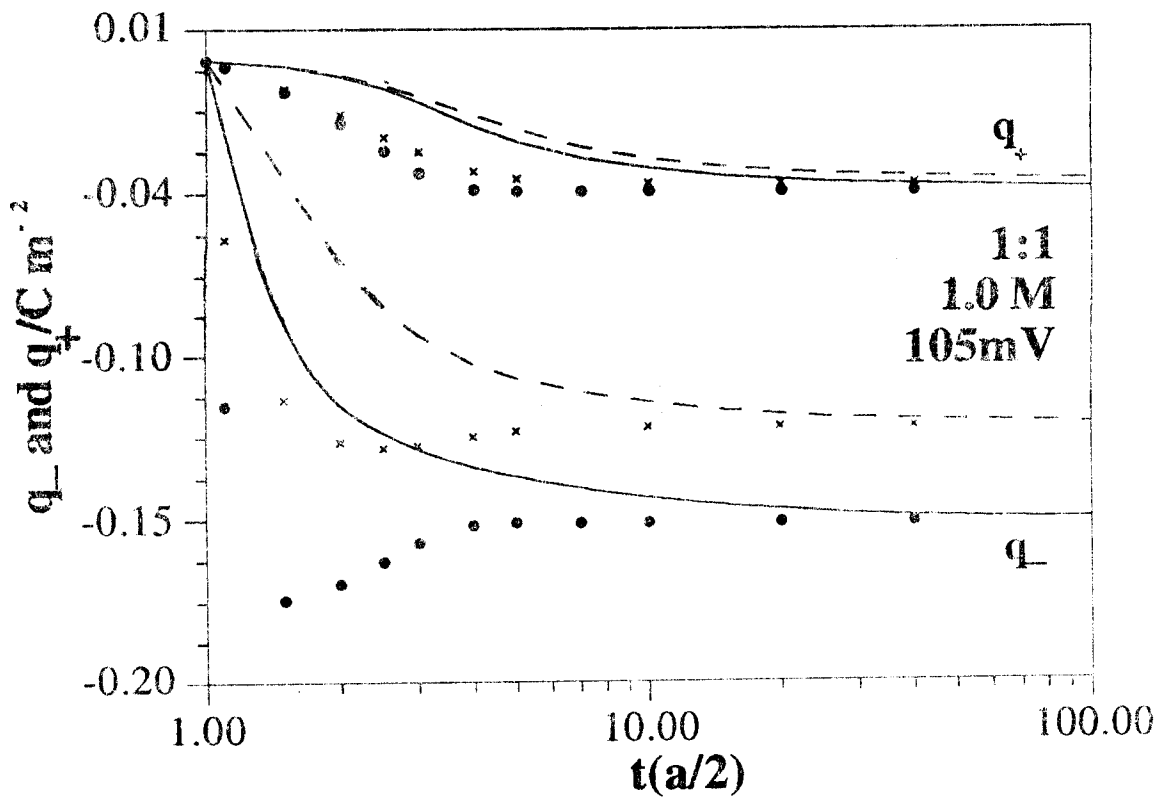


Figura 22

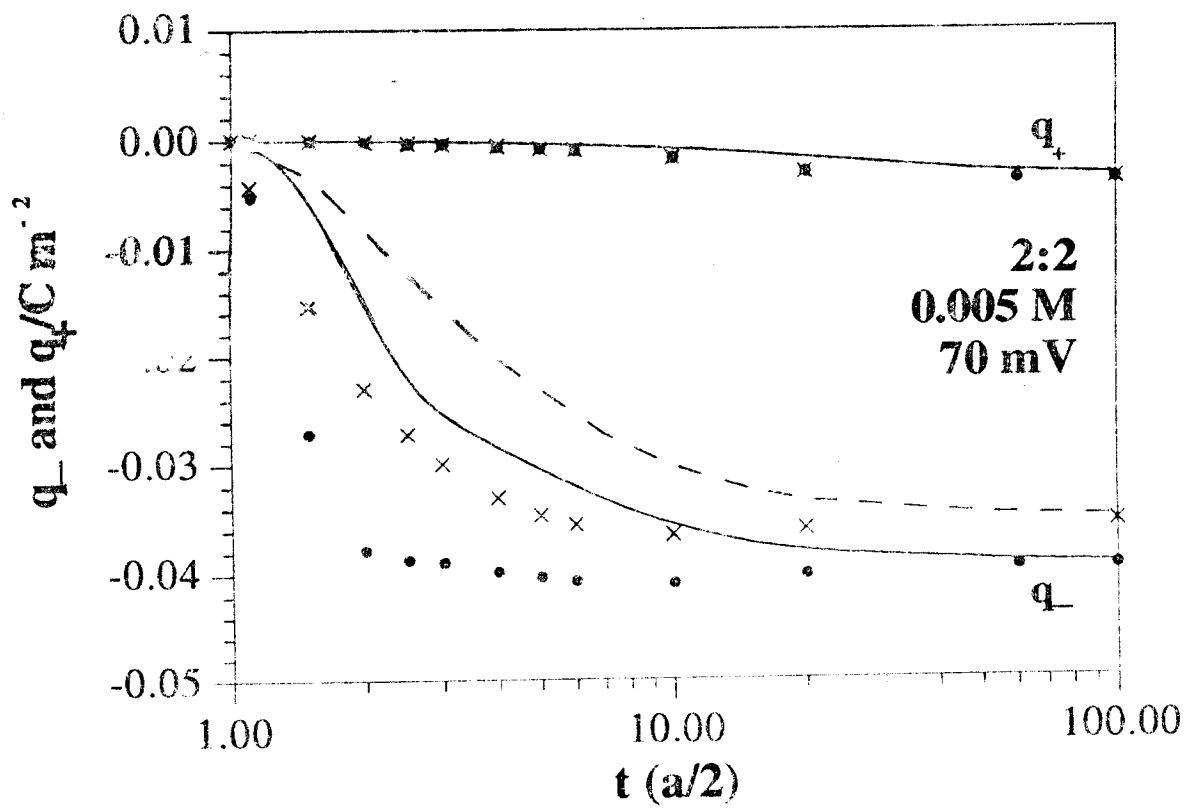


Figura 23

CAPITULO

2

Partícula Coloidal Esférica

El estudio de sistemas formados de partículas agregadas en una solución electrolítica, donde estas partículas se consideran de mayor tamaño que las que componen el electrolito es muy importante. A tales partículas se les conoce como macropartículas o macroiones. La estructura de un electrolito alrededor de una partícula proteínica y en general de dispersiones coloidales diluídas de macroiones, en gran parte responsable de efectos por ejemplo en los experimentos de electroforesis y de titulación¹; la interfase formada por el coloide o partícula proteínica con el líquido que lo rodea es el estudio de este capítulo. Partiendo del modelo de un electrolito alrededor de una macropartícula cargada (esta última puede verse como un electrodo), se obtiene la estructura de los iones alrededor de ésta. Los cálculos hechos para varias concentraciones de electrolito con diferentes radios y cargas del macroión se presentan más adelante utilizando diferentes teorías para su resolución. Los resultados de la ecuación integral de la aproximación HNC/MSA, ya descrita en el capítulo 1, son comparados con resultados de simulaciones con el método de Monte Carlo (MC), con la ecuación diferencial de la aproximación de Poisson-Boltzmann (PB), y con la ecuación modificada de Poisson-Boltzmann (MPB5). Estos últimos resultados fueron proporcionados amablemente por C.W. Outhwaite y L.B. Bhuiyan.

En un fluido un esfuerzo tangencialmente aplicado produce un flujo viscoso dentro del mismo, microscópicamente el orden espacial de sus moléculas puede ser descrito en términos de promedios sobre muchas configuraciones diferentes. Estos promedios son llamados funciones de distribución y expresan la probabilidad con la cual podemos encontrar a una molécula a una cierta distancia de otra. En un líquido esta función es en general oscilatoria, irregular y de corto alcance. En una solución coloidal cada macropartícula que lo conforma, por su tamaño y su intenso campo de fuerza, induce una fuerte estructura en las moléculas del solvente que lo rodea; cuando dos o más de estas partículas se aproximan entre sí, se produce una gran reestructuración del fluido a su alrededor, produciendo a su vez cambios en la constitución de las propias macropartículas. Una consideración importante es aquella en la que el líquido está polarizado; si las partículas coloidales o proteínas están en contacto con un solvente polarizado, éstas se cargan por el intercambio de los contraiones del solvente ya que los iones de la solución serán atraídos o repelidos hacia ellos. Así el concepto de la doble capa eléctrica (EDL) está definida como la estructura del electrolito alrededor de las macropartículas en la solución y es importante porque si esta estructura es conocida entonces se pueden determinar ciertas propiedades termodinámicas tales como la energía libre y el potencial ζ de la macropartícula en la solución. Esto nos permitirá entender a la vez otros conceptos de la estructura de las proteínas.

Para el caso de muchas macropartículas, la interacción de dos de ellas está determinada por la interacción de sus respectivas doble capas eléctricas (EDL). Por otro lado, ha sido reconocido que la geometría de los macroiones es un parámetro relevante que tiene que tomarse en cuenta al considerar el modelo del macroión; la geometría más sobresaliente es la geometría esférica. Dependiendo de la forma geométrica que tenga la macropartícula, la

EDL tomará el nombre de esta forma, por ejemplo, EDL esférica, plana cilíndrica, elipsoidea, etc. La EDL esférica es particularmente importante dado que un gran número de proteínas y partículas coloidales tienen una forma cercana a una esfera, además hay muchos trabajos respecto a este problema; las teorías de HNC/MSA, MPB5 y el método de MC, son teorías para determinar la función de distribución iónica y/o el potencial electrostático medio en la doble capa eléctrica; la teoría de Poisson-Boltzmann clásica contiene aproximaciones más gruesas que los tratamientos anteriores, pues es para un electrolito de iones puntuales alrededor de una macropartícula esférica, es decir no toma en cuenta el tamaño de los iones. Los sistemas muy diluidos de macropartículas esféricas cargadas en soluciones electrolíticas simétricas acuosas, es decir soluciones de baja concentración de macropartículas se simulan con ayuda de métodos computacionales y en particular con el método de MC estándar²⁻⁷.

2.1) Teoría

La solución electrolítica se representa por el modelo primitivo restringido es decir los iones se toman como si fueran esferas duras cargadas con igual diámetro, a , para cationes y aniones; el solvente tiene una constante dieléctrica uniforme ϵ . Para evitar los efectos del potencial imagen la constante dieléctrica de los iones así como la de las macropartículas se toma igual que la del solvente. Además la macropartícula se considera una esfera dura con su carga localizada en el centro. Los líquidos y fluidos densos se distinguen de los gases diluidos por los procesos de colisión y correlaciones de corto alcance; y de los sólidos por la carencia de procesos de largo alcance y a su estructura está dominada por los efectos de "volumen excluido" asociados con paquetes de partículas con núcleos sólidos (duros, impenetrables). El electrolito está formado por N_- aniones y N_+ cationes, con cargas z_- y z_+ respectivamente donde e es la carga del protón. La aproximación teórica clásica está basada en la ecuación de PB. La aproximación de Poisson-Boltzmann modificada está basada en un mejoramiento de la teoría de PB al incorporar el potencial de fluctuación, y el término de volumen excluido en la función de distribución, y ha sido muy útil en el análisis de la doble capa eléctrica plana y el bulto del electrolito²¹. En una solución proteínica⁸ o dispersión coloidal la interfase formada por el coloide o la proteína con el líquido que lo rodea es el punto de interés, dado que cuando las proteínas o coloides en este caso llamados macropartículas están en contacto con un solvente, éstas se cargan por el acomodamiento de los contraiones del solvente (alguna solución de sal o electrolito, también el líquido se carga localmente); como las moléculas de las proteínas o partículas coloidales se cargan cuando están en contacto con un electrolito, los iones de la solución serán atraídos o repelidos hacia los macroiones (si es repelido se le llama coión y si es atraído, contraión). Los cálculos clásicos de EDL son con la ecuación de PB donde los iones se consideran partículas puntuales, el solvente es un dieléctrico uniforme y la macropartícula una esfera dura cargada uniformemente compuesta del material del dieléctrico de constante dieléctrica ϵ , además la concentración de macropartículas se toma baja para que las interacciones entre ellas sea despreciable. Las aproximaciones mecanico-estadísticas de la estructura de soluciones electrolíticas se han combinado con modelos simplificados de los sistemas y con aproximaciones matemáticas de este modelo. Una forma de comparar estos resultados con el experimento es obtener datos "experimentales" de tipo computacional para un modelo elegido que a la vez tiene limitaciones de computadora y dependerá de la concentración. Si P es alguna propiedad que puede ser expresada como una función de la configuración q de las partículas, en un sistema clásico, el promedio del ensemble canónico es

$$\langle P \rangle = \int p(q) \exp[-\beta U(q)] dq / Q, \quad (1)$$

donde $\beta = \frac{1}{kT}$, $U(q)$ es la energía de la configuración q y Q es la integral configuracional o función de partición;

$$Q = \int \exp[-\beta U(q)] dq, \quad (2)$$

Dos métodos son apropiados y han sido ampliamente usados: el método de Monte Carlo y el método de dinámica molecular. En el método de Monte Carlo este tipo de cálculos obtenidos pueden verse como esencialmente resultados exactos, para una ley de fuerzas intermoleculares dada; con lo cual se elimina la ambigüedad que se origina en la interpretación de datos experimentales de líquidos reales. Su utilidad últimamente se apoya en el hecho de que un sistema que contiene un número relativamente pequeño de partículas, típicamente de varios cientos, es en muchos casos suficiente para simular el comportamiento de un sistema macroscópico. Las técnicas de Monte Carlo pueden usarse para producir cadenas de Markov de configuraciones para las cuales la frecuencia relativa de configuración en la distribución límite son apropiadamente pesados por el factor de Boltzmann $\exp[-\beta U(q)]$ para estimar Q . Las expresiones de cúmulos⁹ son expresiones exactas de la energía libre, en términos de funciones pares; en la forma de infinidad de términos que incluyen "Integrales de Cúmulos", estos desarrollos pueden manejarse, agrupando las contribuciones en varias formas que conducen a una amplia variedad de series de desarrollos ordenados en diferentes parámetros. El proceso de manipulación se facilita con la representación gráfica de integrales de cúmulos que permiten clasificar las variables, las contribuciones y rearrreglos de ellos sistemáticamente. El desarrollo de esta técnica fue debido a Mayer¹⁰, quien usó esto para desarrollos termodinámicos de densidad (es decir serie del Virial). Con una teoría satisfactoria de las funciones de correlación entre pares, el comportamiento termodinámico del modelo primitivo de electrólitos es accesible a través del uso de la formulación de Mayer-McMillan^{11,12} que es una aproximación moderna de ecuaciones integrales, Algunas están basadas en las ecuaciones de la jerarquía de Bogoliubov-Born-Green-Yvon o Kirkwood para la función de correlación. La más popular está basada en la ecuación de Ornstein-Zernike, que define la función de correlación directa $c_{ij}(r)$ ¹³.

2.1.1) La ecuación HNC/MSA

Usando conceptos ya vistos en el primer capítulo se tiene que la ecuación en la aproximación HNC para un sistema multicomponente de M especies es

$$g_{ij}(r_{12}) = \exp \left\{ -\beta u_{ij}(r_{12}) + \sum_{l=1}^M \rho_l \int h_{il}(r_{13}) c_{lj}(r_{32}) dV_3 \right\} \quad (3)$$

$$i, j = 1, \dots, M$$

donde $h_{ij}(r_{12})$ es la función de correlación total y $g_{ij}(r_{12})$ es la función de distribución radial para partículas 1 y 2 de especies i y j ; $c_{ij}(r_{32})$ es la función de correlación directa, ρ_l es la concentración en el bulto de la especie l , $u_{ij}(r_{12})$ es el potencial de interacción y $\beta = 1/kT$, donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Las M especies corresponden a esferas duras cargadas de radio R en una disolución infinita y considerando que hay n especies iónicas de igual diámetro a que conforman el electrolito; la ecuación (1) es

$$g_{Mj}(r) = \exp \left\{ -\beta u_{Mj}(r) + \sum_{l=1}^n \rho_l \int h_{Ml}(t) c_{lj}(s) dV_3 \right\}, \quad (4)$$

$$j = 1, \dots, n$$

donde $r \equiv r_{12}, t \equiv r_{13}, s \equiv r_{23}$ son las distancias entre las partículas 1 y 2, 1 y 3 y 2 y 3 respectivamente, $dv_3 = t^2 \sin\theta d\phi d\theta dr$ es el volumen elemental en coordenadas esféricas y $M=n+1$. Tomando el modelo primitivo restringido para representar el electrolito de n componentes iónicas, la función de correlación ión- ión $c_{ij}(s)$ está dada para la aproximación MSA con la expresión

$$c_{ij}(s) = c_s(s) + z_i z_j c_d^{sf}(s) - \frac{\beta e^2 z_i z_j}{\epsilon s}, \quad (5)$$

con $s \geq 0$, donde

$$c_s(s) = -c_1 - 6\eta c_2 s - \frac{1}{2} \eta c_3 s^3, \quad (6)$$

$$c_d^{sf}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left[\frac{1}{s} - \frac{2\Gamma}{1+\Gamma a} + \frac{\Gamma^2 s}{(1+\Gamma a)^2} \right], \quad (7)$$

para $s \leq a$, y

$$c_s(s) = c_d^{sf}(s) = 0, \quad (8)$$

para $s > a$

donde c_1, c_2 y c_3 aparecen en el Apéndice D

$$g_{Mj}(r) = \exp \left\{ -\beta u_{Mj}(r) + \int \rho_{Ms}(t) c_s(s) dV_3 + z_j \int \rho_{Md}(t) c_d^{sf}(s) dV_3 - \frac{\beta e^2}{\epsilon} z_j \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) \left(\frac{1}{s} \right) dV_3 \right\}, \quad (9)$$

$j=1, \dots, n$, en las ecuaciones (9) se han usado las definiciones siguientes

$$\begin{aligned}\rho_{Ms}(t) &= \sum_{l=1}^n \rho_l h_{Ml}(t) \\ \rho_{Md}(t) &= \sum_{l=1}^n z_l \rho_l h_{Ml}(t)\end{aligned}\quad (10)$$

La ec. (9) puede escribirse como

$$\begin{aligned}g_{Mj}(r) = \exp \left\{ -\beta u_{Mj}(r) + \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Ms}(t) K_s(r,t) dt + z_j \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) K_d(r,t) dt \right. \\ \left. + z_j \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) f_1(r,t) dt + \rho A(r) \right\} \quad \text{con } j=1, \dots, n\end{aligned}\quad (11)$$

y

$$f_1(r,t) = \frac{-2\pi\beta e^2}{\epsilon} \left(\frac{t}{r}\right) [r+t - |r-t|], \quad (12)$$

K_s, K_d pueden verse en el Apéndice D; para obtener la ec.(11) se hace uso de que

$$\sum_{l=1}^n \rho_l z_l = 0; \quad \text{tal que para } r < R+a/2, \quad (13)$$

y

$$\begin{aligned}\rho_{Ms}(t) &= -\rho \\ \rho_{Md}(t) &= 0\end{aligned}\quad (14)$$

La ecuación (11) es la ecuación HNC/MSA para la doble capa eléctrica esférica. Dados los perfiles de densidad iónica, el MEP como función de la distancia a la macropartícula $\psi(r)$, y la densidad de carga sobre la superficie de la macropartícula σ pueden calcularse por medio de

$$\psi(r) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_r^{\infty} \rho_{Md}(t) \left[t - \frac{t^2}{r} \right] dt, \quad (15)$$

y

$$\sigma = \frac{-e}{R^2} \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) t^2 dt, \quad (16)$$

respectivamente. La ecuación (11) puede resolverse tomando condiciones de frontera tales como la densidad de carga constante sobre la superficie de la macropartícula σ , o el potencial constante en la superficie $\psi_0 \equiv \psi(R)$, donde

$$\psi(R) = \zeta + \frac{4\pi R^2 \sigma}{\epsilon} \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R+a/2} \right] \quad (17)$$

El potencial $u_{Mj}(r)$ del ión- macropartícula está dado por

$$u_{Mj}(r) = \frac{4\pi z_j e R^2 \sigma}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} \right) \quad (18)$$

Así para σ dada, (11) puede escribirse como,

$$g_{Mj}(r) = \exp \left\{ -\beta \frac{4\pi z_j e R^2 \sigma}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} \right) + \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Ms}(t) K_s(r,t) dt + z_i \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) K_d(r,t) dt \right. \\ \left. + z_j \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) f_1(r,t) dt + \rho A(r) \right\}, \quad (19)$$

con $j=1, \dots, n$. Si se usa ψ_0 constante entonces ,

$$g_{Mj}(r) = \exp \left\{ -\beta e z_j \psi_0 + \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Ms}(t) K_s(r,t) dt + z_i \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) K_d(r,t) dt \right. \\ \left. + z_j \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) f_2(r,t) dt + \rho A(r) \right\}, \quad (20)$$

donde

$$f_2(r,t) = \frac{2\pi\beta e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} \right) \left[r+t + |r-t| - \frac{2rt}{R} \right], \quad (21)$$

Si tenemos iones puntuales (es decir $a=0$), entonces $K_s(r,t) = K_d(r,t) = 0$

$$g_{Mj}(r) = \exp \left\{ -\beta \frac{4\pi z_j e R^2 \sigma}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} \right) + z_j \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) f_1(r,t) dt \right\}, \quad (22)$$

con $j=1, \dots, n$

$$g_{Mj}(r) = \exp\left\{-\beta e z_j \psi_0 + z_j \int_{R+a/2}^{\infty} \rho_{Md}(t) f_2(r,t) dt\right\}, \quad (23)$$

con $j=1,\dots,n$

que es la versión de PB no lineal para EDL con la corrección de Stern.

La electroneutralidad en estos sistemas altamente inhomogéneos se mantiene a través de una carga total electrostática nula tal que

$$N_+ z_+ e + N_- z_- e + 4\pi R^2 \sigma = 0. \quad (24)$$

La diferencia entre N_- y N_+ en el electrolito simétrico garantiza la existencia de una carga neta en el líquido que junto con la carga de la macropartícula da una electroneutralidad sobre todo el sistema. Un objetivo importante de este trabajo es el estudio de la EDL alrededor de partículas coloidales en particular EDL aisladas, para comprender la interacción entre EDLs y sistemas fuera de equilibrio. La mayoría de los avances teóricos recientes se han hecho para EDL planos, y últimamente para el cilindro. Las ecuaciones integrales y las simulaciones de Monte Carlo se han aplicado a EDL esférica aislada^{14,15}. En ese caso, la geometría de la celda usada en el método de MC es una cavidad esférica con la macropartícula fija en el centro; con tal forma geométrica no se necesita método de imagen mínima, y un sistema de macropartícula real puede simularse. La aproximación de la ecuación de Poisson-Boltzmann modificada (MPB) o MPB5 ha sido satisfactoria en el análisis de doble capa eléctrica plana^{16,17} y en el bulto del electrolito^{18,19,20} y se desarrolla a continuación.

2.1.2) La ecuación MPB5

Considérese un electrolito alrededor de un macroión esférico solo, sin imagen⁶⁰. La ecuación básica que gobierna la distribución de potencial electrostático medio alrededor del macroión central fijo de radio R es la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_c, \quad (2.1)$$

con

$$\rho_c = \sum_l e_l \rho_l g_l(r)$$

donde r es la distancia entre el centro del macroión, e_l y ρ_l son las cargas y la densidad del bulto respectivamente, de los iones de especies l , $g_l(r)$ es la función de distribución de los iones l , y ϵ es la constante dieléctrica del bulto de la solución electrolítica²¹. Reescribiendo la carga (Kirkwood²²) encontramos que la función de distribución para un ión i puede expresarse como

$$g_i(r) = \zeta_i(r) \exp \left[-e_i \beta \psi(r) - \beta \int_0^{e_i} \text{Lím}(\phi^* - \phi_{\text{bulto}}^*) de_i \right] \quad (2.2)$$

donde $\zeta_i(r) = g_i^0(r)$ es el término de volumen de exclusión para $e_i = 0$, $\phi^* = \phi - \frac{e_i}{\epsilon t}$, $\phi = \phi(1;2)$ es el potencial de fluctuación en r_2 para un ión i en r_1 y $t = |\bar{r}_2 - \bar{r}_1|$ ($r_1 = \bar{r}_1$ y $r_2 = \bar{r}_2$). Para calcular el potencial de fluctuación se sigue el análisis usado en la EDL plana (ref 15). La cerradura de Loeb²³ se usa para obtener un sistema cerrado de ecuaciones que son linealizadas y resueltas para encontrar una solución analítica aproximada de ϕ . En el caso simplificado (sin imagen) el análisis da

$$\phi = B(r) \exp(-\kappa a)/t, \quad t > R + \frac{a}{2} \quad (2.3)$$

donde a es el diámetro de los iones móviles y κ es el parámetro local de Debye-Hückel dado por

$$\kappa^2 = \left(\frac{4\pi\beta}{\epsilon} \right) \sum_1 e_i^2 \rho_i g_s(r) \quad (2.4)$$

El parámetro $B(r)$ se calcula con la condición de neutralidad local alrededor del ión $e_i = 0$ en \bar{r}_1

$$\int_S \partial\phi/\partial n dS = \frac{-4\pi e_i}{\epsilon} - \int_V \nabla^2 \psi(r) dV \quad (2.5)$$

donde n es el vector unitario normal a la superficie S apuntando hacia afuera. La superficie encierra al volumen esférico V de radio a con centro en r_1 . Para $R + \frac{a}{2} < r < R + \frac{3a}{2}$ la esfera excluyente $t < a$ corta a la esfera excluyente $r < R + \frac{a}{2}$ alrededor del macroión. En esta situación se tiene que construir una solución aproximada para ϕ . Dado que $\nabla^2 \phi = 0$ dentro del volumen excluyente del macroión se tiene

$$\phi = B(r) \exp(-\kappa a)/t, \quad t > a, \quad t < R + \frac{a}{2} \quad (2.6)$$

tal que en $t > a$ las dos soluciones para ϕ son únicamente continuas a través de la frontera en el círculo de intersección de los dos volúmenes de exclusión. Además las dos soluciones no satisfacen las condiciones de frontera de la continuidad en la derivada normal; el uso de estas soluciones burdas para ϕ es lamentable pero una solución analítica del problema del potencial fluctuante no es factible. La razón principal de la elección de la solución aproximada (2.6) es que sólo se requiere del correcto comportamiento de ϕ en la vecindad de $t=a$. Esta elección es justificada por el hecho de que en la teoría de MPB para EDL plana¹⁷ se usó una solución del potencial de fluctuación análogo. Usando la condición de neutralidad (2.5), con las ecs. (2.3) y (2.6), se tiene

$$B = F \exp(\kappa a) \left\{ \frac{e_i}{\epsilon} + \frac{1}{4\pi} \int_V \nabla^2 \psi dV \right\}, \quad (2.7)$$

donde

$$F = 1/(1 + ka) \text{ para } r > R + 3a/2, \quad (2.8)$$

y

$$\int_V \nabla^2 \psi dv = \frac{2a}{r} \left[u(r+a) + u(r-a) - \frac{1}{a} \int_{r-a}^{r+a} u(s) ds \right], \quad (2.9)$$

para $R + \frac{a}{2} < r < R + 3a/2$:

$$F = 4r/[4r + k(r + 3a/2 + R)(r + a/2 - R)] \quad (2.10)$$

$$\int_V \nabla^2 \psi dv = \frac{2a}{r} \left\{ au(r+a) - \int_{R+\frac{a}{2}}^{r+a} u(s) ds + (r - R - \frac{a}{2})u(r) + \frac{1}{2} \left[(R-r)^2 - \frac{5a^2}{4} \right] u'(R) \right\} \quad (2.11)$$

con $u=r\psi$. Aplicando la segunda identidad de Green a la función ϕ^* , en la esfera de radio a centrada en r_1 se obtiene que¹⁷

$$4\pi \lim_{t \rightarrow 0} \phi^* = \int_V [(a-t)/at] \nabla^2 \psi dV + \left(\frac{1}{a^2}\right) \int_S \phi^* dS \quad (2.12)$$

Este resultado se cumple tanto para cuando la esfera interseca el volumen del macroión así como en el volumen de exclusión del macroión, tal que $\nabla^2 \phi = \nabla^2 \psi = 0$. Usando las expresiones (2.3) y (2.6) para ϕ en (2.12) y substituyendo para el límite dado por (2.12) en (2.2) se tiene que

$$g_s(r) = \zeta_s(r) \exp \left[-(\beta e_s^2 / 2\epsilon a)(F - F_0) - e_s \beta L(u) \right], \quad (2.13)$$

donde

$$L(u) = \left(\frac{1}{2r}\right) \left\{ F[u(r+a) + u(r-a)] - [(F-1)/a] \int_{r-a}^{r+a} u(s) ds \right\}, \quad (2.14)$$

$$u(r) = u(R) + (r-R)u'(R), \quad r > R + a/2, \quad (2.15)$$

$$F_0 = \lim_{r \rightarrow \infty} F$$

donde F esta dado por las ecs. (2.8) y (2.10). En la región $R + a/2 < r < R + 3a/2$ el operador $L(u)$ es evaluado con el uso de la solución lineal (2.15). Para evaluar el término de exclusión $\zeta_s(r)$ se usa la jerarquía Bogoliubov-Born-Green-Yvon¹⁷ (BBGY), insertando la cerradura de Loeb en la primera ecuación de la jerarquía

$$\zeta_s = \begin{cases} 0, & r < R + a/2 \\ \exp \left\{ \pi \int_r^\infty \sum_t n_t^0 \int_{\max(R+a/2, r-a)}^{r+a} \left(\frac{X}{x^2} \right) (X^2 - x^2 - a^2) g_t(x) \exp[-\beta e_t \phi(x, X)] dX dx \right\}, & r > R + a/2 \end{cases}, \quad (2.16)$$

donde

$$\phi(x, X) = (1; 2) = \left(\frac{F}{4\pi a} \right) \int_{V^*} \nabla^2 \psi dV, \quad e_1 = 0, \quad t = a, \quad (2.17)$$

es el potencial de fluctuación en la superficie del volumen de exclusión V^* del ión descargado 1 y está dado por las ecs, (2.3) y (2.7) con $e_1 = 0$. Se pueden hacer otras aproximaciones para calcular el volumen de exclusión pero resultados de doble capa plana indican que la formulación más exacta está dada por la teoría de BBGY (ver refs, 24 y 17). La teoría de MPB de la doble capa eléctrica esférica está dada por la combinación de las ecs, (2.1), (2.13) y (2.16); esta teoría corresponde a la llamada teoría MPB5 de la doble capa eléctrica plana¹⁷. Esta teoría se reduce a la ecuación PB tomando $a=0$, $F=F_0$ y $\zeta_s(r) = 1$, para $r > R + a/2$. La ecuación de la doble capa eléctrica esférica de MPB tiene características que son análogas a aquellas encontradas por las ecuaciones de MPB para la doble capa plana^{17,25} y la solución en el bulto del electrolito¹⁹.

2.1.3) El método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo consiste en la generación de una serie de configuraciones de un sistema modelo de partículas de manera que asegura que las configuraciones estén distribuidas en el espacio fase de acuerdo a alguna densidad de probabilidad descrita. El valor medio de alguna propiedad configuracional es el valor promedio sobre el ensemble de esa cantidad. En un cálculo de Monte Carlo clásico, a un sistema de N partículas interactuando a través de algún potencial conocido le es asignado un conjunto de coordenadas iniciales elegidas arbitrariamente; una secuencia de configuraciones de las partículas es entonces generada por sucesivos desplazamientos aleatorios. No todas las configuraciones que ocurren son aceptadas. La decisión de aceptar o no aceptar una configuración particular se hace de tal manera que asegure que asintóticamente, el espacio de configuración esté formado de acuerdo a la densidad de probabilidad en equilibrio apropiada al ensemble elegido. El promedio del ensemble de una función de las coordenadas de la partícula, como la energía potencial, es obtenida como un promedio no-pesado sobre el conjunto de configuraciones resultante. El ímpetu de la partícula no entra en los cálculos, pues el método no incluye escala en el tiempo y el orden en que las configuraciones ocurren no tiene significado. El método de Monte Carlo ha sido muy empleado hasta ahora en su forma canónica, los resultados se han obtenido también en ensembles isotérmicos-isobáricos y gran canónico. Si se requieren propiedades estáticas, el método de MC es frecuentemente más útil que Dinámica Molecular, primeramente porque la temperatura y el volumen (o temperatura y presión en cálculos de ensemble NPT) son parámetros fijos más convenientes que el volumen y la energía total.

En los cálculos para la doble capa esférica la geometría del método de MC de la celda fue una cavidad esférica dura con la macropartícula fija en el centro. Con tal forma geométrica no se necesita método de imagen mínima y un sistema de macropartícula real puede simularse. Para un buen cálculo en MC es importante un muestreo adecuado (Hammersley and Handscomb, 1964). Esto significa que las configuraciones deben ser muestreadas en tal forma que las regiones del espacio de configuración que hagan la mayor contribución a las integrales del promedio del ensemble, sean también las regiones que son muestradas más frecuentemente. El problema de visualizar un esquema para el muestreo del espacio de configuración de acuerdo a una distribución de probabilidad específica se formula en términos de la teoría de procesos estadísticos (Wood y Parker, 1957, Wood, 1968). Supóngase una secuencia de variables aleatorias, en nuestro caso la variable aleatoria es el conjunto de todas las coordenadas de las partículas, y el intervalo de las variables es el espacio de configuración del sistema. En lugar de hablar del valor de la variable en un punto particular en la sucesión, se dirá que el sistema ocupa un estado particular en ese punto. Si la probabilidad de encontrar el sistema en el estado n al "tiempo" t está determinada solamente por el estado que está ocupado en el tiempo anterior ($t-1$), la secuencia se dice forma una cadena de Markov (Feller, 1950). El concepto de tiempo se introduce solamente para propósitos descriptivos, pues no hay conexión con alguna escala de tiempo molecular, si $q_n(t)$ es la probabilidad que el estado n ocurra al tiempo t con

$$\sum_n q_n(t) = 1 \quad \text{para todo } t$$

el caracter Markoviano del proceso aleatorio puede expresarse

$$q_n(t) = \sum_m p_{nm} q_m(t-1) = 1, \quad (3.1)$$

donde la probabilidad transición $p_{nm} \equiv \text{prob}(n, t | m, t-1)$ es independiente del tiempo. Si vemos la distribución de probabilidad $\{q_n(t)\}$ como un vector columna $\mathbf{q}(t)$ y las cantidades $\{p_{nm}\}$ como una matriz de transición \mathbf{p} , la ecuación (3.1) puede escribirse en forma compacta

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{p} \mathbf{q}(t-1), \quad (3.2)$$

La ecuación anterior puede generalizarse para la distribución de probabilidad al tiempo t en términos de una distribución inicial arbitraria $\mathbf{q}(0)$;

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{p}^t \mathbf{q}(0),$$

donde se define \mathbf{p}^t como el producto de \mathbf{p} consigo mismo en el tiempo t . Los elementos $p_{nm}^{(t)}$ de \mathbf{p}^t se llaman probabilidad de transición de multipaso de orden t , donde se cumple

$$0 \leq p_{nm} \leq 1, \quad \sum_n p_{nm} = 1,$$

Esto se llama una matriz estocástica. Si $\Pi_n = \lim_{t \rightarrow \infty} p_{nm}^{(t)}$ existe y es la misma para toda m , se dice que la cadena de Markov es ergódica. Si $\vec{\Pi} = \{\Pi_n\}$ es un vector columna (con $\mathbf{q}(0)$ normalizado), la condición de estado estacionario es:

$$\vec{\Pi} = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{q}(t)$$

con

$$\mathbf{p} \vec{\Pi} = \vec{\Pi} \quad (3.3),$$

Supóngase que el sistema está en el estado m en un tiempo dado, y se intenta cambiar al estado n que es adyacente a m . Este es generado desplazando una partícula del sistema y el término "adyacente" indica "no muy diferente de" (porque el desplazamiento es infinitesimal). Sea C_{nm} la probabilidad condicional de elegir n como estado de prueba. La cantidad C_{nm} es un elemento de la matriz estocástica \mathbf{C} , con $C_{nm} = 0$ para todos los pares de estados que no son adyacentes. Si \mathbf{C} es simétrica entonces

$$\begin{aligned} p_{nm} &= C_{nm} \text{ si } \Pi_n \geq \Pi_m, n \neq m, \\ p_{nm} &= C_{nm} \frac{\Pi_n}{\Pi_m} \text{ si } \Pi_n < \Pi_m, \\ p_{nm} &= 1 - \sum_{n \neq m} p_{nm}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Un punto importante es que los límites Π_n y Π_m aparecen sólo en la forma de cociente Π_n/Π_m . La matriz de transición definida en (3.3) y (3.4) fue propuesta por Metropolis et al. (1953). Si al tiempo $t=0$ el sistema está en el estado m , el proceso de MC es iniciado seleccionando una partícula i en la celda central de un sistema periódico y desplazando a ésta de su posición inicial \vec{r}_i a la posición de prueba $\vec{r}_i + \Delta\vec{r}_i$. El desplazamiento se elige aleatoriamente tal que $\Delta\vec{r}_i = (s_1, s_2, s_3)\xi$ donde s_1, s_2, s_3 son números aleatorios uniformemente distribuidos en $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y ξ es un parámetro del cálculo. El método de construcción de la configuración de prueba asegura que C_{nm} tiene el mismo valor para todos los pares de estados adyacentes y en particular $C_{nm} = C_{mn}$. El siguiente paso es determinar si la configuración de prueba es aceptada o rechazada, sea $\Delta V_N = V_N(n) - V_N(m)$ el incremento en la energía potencial total de una prueba, de acuerdo con el criterio de que una configuración de prueba se acepta incondicionalmente si ΔV_N es negativa, pero ésta es sólo aceptada con una probabilidad $\exp(-\beta\Delta V_N)$ si ΔV_N es positiva. En el último caso un número aleatorio $0 \leq s \leq 1$ es generado. Si $s \leq \exp(-\beta\Delta V_N)$ la configuración de prueba es aceptada, en caso contrario se rechaza. El proceso tiene su forma más simple con esferas duras, las configuraciones de prueba en la cual dos o más esferas se superponen o traslapan son rechazadas, otros casos son aceptados.

La aceptación de un movimiento significa que el sistema pasa del estado m al tiempo $t=1$ al estado n en $t=t+1$, mientras se rechaza significa que el sistema permanece en el estado m

al tiempo $t=1$. El ciclo se repite muchas veces; en general el número típico de 10^5 y 10^6 configuraciones son suficientes para determinar las propiedades termodinámicas para nuestro caso. El método se complica cuando la interacción de las partículas depende de su orientación. En el método de Monte Carlo, las partículas están confinadas en una celda cúbica de longitud L . Hay que considerar que²⁶, se tiene ausencia de superficies (condiciones de frontera periódicas), las N partículas del muestreo están contenidas en una caja central, pero están rodeadas de un arreglo infinito de cajas idénticas, cada una conteniendo N partículas en cada caja, las N partículas tienen en cada caja una configuración idéntica a la central. Se permiten interacciones entre partículas en diferentes cajas tal que cada partícula está inmersa, en principio, en un mar infinito de otras partículas, usando la aproximación de imagen mínima.

2.1.3.1) Modelo de celda para la doble capa esférica

Una celda de volumen V_c , contiene un macroión fijo de carga Q y un número N_i de pequeños iones móviles i con carga $z_i e$. Se debe cumplir que la celda total sea eléctricamente neutra tal que;

$$Q + e \sum z_i N_i = 0$$

Este sistema corresponderá a una solución con concentración de macroiones $1/V_c$ y una concentración de iones

$$c_i = N_i / V_c$$

El uso del modelo de celda toma en cuenta los efectos de la concentración de macroiones colocando un macroión en cada celda. Cuando el volumen de la celda crece, se obtiene el límite de disolución infinita. Estudios con PB indican que los efectos de concentración de macroiones están relacionados con la distribución de contraiones. A pesar de que los macroiones se repelen entre ellos, la energía libre electrostática por macroión disminuye con el aumento de concentración de macroiones^{27,28}. La carga del macroión es tratada de manera que está distribuida uniformemente sobre su superficie. Con el modelo primitivo podemos escribir que:

$$u_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} e^2 z_i z_j / 4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r_{ij}, & r_{ij} \geq R_i + R_j \\ \infty, & r_{ij} \leq R_i + R_j \end{cases}$$

donde $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ es la permitividad dieléctrica del solvente, $u_{ij}(r_{ij})$ es el potencial de interacción entre los iones móviles y R_i y R_j son los radios de los iones. El potencial de interacción del macroión-ión pequeño $u_{p_i}(\vec{r}_i)$ puede escribirse como

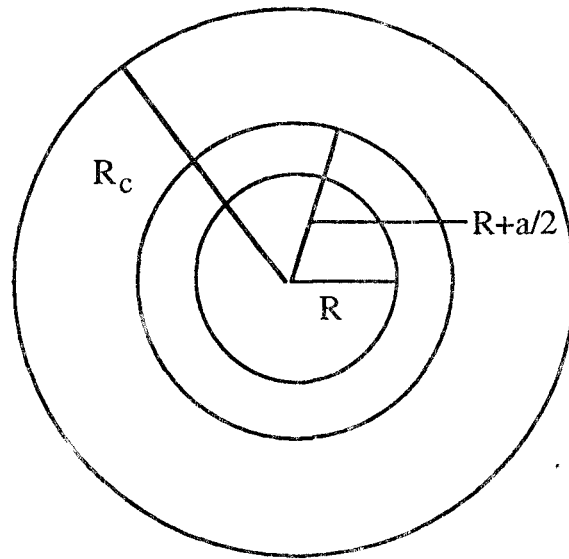
$$u_{p_i}(\vec{r}_i) = \begin{cases} ze\phi_p(\vec{r}_i), & \vec{r}_i \text{ fuera del macroión} \\ \infty, & \text{otro caso} \end{cases}$$

donde $\phi_p(\vec{r}_i)$ es el potencial electrostático generado por el macroión.

La función de partición configuracional semiclásica es

$$Z = \int_R^{R_c} \dots \int_{2N} \dots \int \exp \left[- \left(\sum_i u_{p_i} + \sum_{i>j} u_{ij} \right) / kT \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

donde se ha usado que la celda y los macroiones tienen una geometría simple. La pared cargada del macroión está localizada a una distancia R , del centro del macroión, $a/2$ es el radio de los iones y R_c el el radio de la caja concéntrica al centro macroión Las especies de iones pequeños tienen radios iguales. El campo fuera de la esfera cargada es el mismo que para una carga puntual en el centro del macroión y la interacción entre el ión pequeño y el macroión con potencial $u_{p_i}(\vec{r}_i)$ se toma donde los iones están confinados en la región $R + a/2 \leq x \leq R_c$, de acuerdo con la siguiente figura



El volumen de la caja esférica es V , que contiene $N/2$ cationes y $N/2$ aniones con N iones. La condición de frontera "periódica" puede verse como una caja que está rodeada de un arreglo infinito de cajas esféricas simples similares, cada una teniendo la misma configuración de N partículas como la caja central. Usando el modelo primitivo restringido con el objeto de estimar la función de partición, se necesita la suma U de los potenciales u_{ij} . El cálculo de U se hace usando la aproximación de imagen mínima^{2,3,4,5,29,30}. Contando las interacciones i y j sólo una vez tal que

$$U = \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_{ij}, \quad r_{ij} \geq R + a/2$$

donde se supone que si $u_{ij} = z_i z_j e^2 / \epsilon r_{ij}$,

Las configuraciones fueron generadas usando probabilidades de transición de "Metropolis".. Para obtener las funciones de correlación par $g_j(r_i)$, la frecuencia de ocurrencia de varias separaciones iónicas es calculado para obtener la "densidad" iónica a una cierta distancia.

2.2) Resultados y Discusión.

Los cálculos de la teoría de HNC/MSA fueron calculados numéricamente, los cálculos de MC fueron realizados en compañía del Dr. Leo Degève y del Dr. Marcelo Lozada. El radio de la celda de MC fue elegido por incremento progresivo de su tamaño y observando si los perfiles de densidad son estables para condiciones difíciles (como alta densidad de carga superficial y/o radio de la macropartícula grande y/o valencia del electrolito alta y/o concentraciones altas), las dimensiones del sistema son tan grandes que la alta anisotropía no permite generar muestreo de estados canónicos. En estos casos se usaron las condiciones periódicas sin imagen de macropartícula, este proceso está justificado para sistemas grandes con disolución finita de macropartículas. Los valores típicos de los radios de la caja MC esférica, en donde la partícula central y el fluido están confinados, están entre 50 (a bajas densidades) y 20 (a altas densidades) radios iónicos. El número total de iones ($N_+ + N_-$) varía de 109 (a baja concentración iónica, radio pequeño) a 1100 (a alta concentración iónica y R grande). No se usó interrupción (cut-off) de la energía usada. El parámetro de MC (intervalo de distancia donde una nueva posición es intentada) fue ajustado con objeto de observar cerca del 50% de aceptación. Simulaciones constituidas de 5 conjuntos independientes de pasos de MC fueron hechas con el objeto de verificar la reproducibilidad de los resultados. El número total de configuraciones generadas varió de más de 10 millones, a baja concentración, a 3 millones a alta concentración. La variancia más grande para la reproducibilidad fue observada cerca de la distancia de contacto ión-macropartícula y fue de alrededor de 0.003 y de 0.002 a distancias grandes.

Se comparan varias propiedades termodinámicas y estructurales dadas por la teoría y por simulaciones con el método de Monte Carlo, HNC/MSA, PB y MPB5, estas propiedades, que son dos de las más representativas e informativas, son el perfil de densidad reducido de iones alrededor de una macropartícula, $g_{ij}(r)$ y el potencial ζ de la macropartícula como una función de su densidad de carga superficial σ . El subíndice j en $g_{ij}(r)$ se refiere a las especies iónicas negativas y positivas, y se ha seguido la convención de definir ζ como el potencial electrostático medio $\psi(r)$ (refs 31,14 y 32), a una distancia ión-macropartícula de aproximación máxima, es decir $\zeta = \psi(R+a/2)$. En la fig.1, se presentan los resultados de MC de ζ vs σ para un electrolito 1:1 en el modelo primitivo restringido (RPM).

Los cálculos se hicieron para dos valores de la concentración del electrolito: 0.01M y 1.0M, y dos valores del radio de la macropartícula; 5.0 Å y 15.0 Å. Los datos de la teoría de MC son comparados con los datos de las teorías de PB, HNC/MSA y MPB5. Las coincidencias de HNC/MSA y MPB5 con MC son muy buenas. En cambio tiene discrepancias MC con PB; se pueden, entonces, obtener límites de aplicación para la hipótesis punto-ión; las características de las curvas pueden verse en términos de que una doble capa eléctrica (EDL) más estrecha se establece cuando el tamaño de los iones se toma en consideración y entonces se obtienen valores más bajos de ζ . En general, los resultados de 1:1 siguen una pauta similar a la EDL plana. En las figuras 2 y 3 se presentan resultados de los electrolitos con 2:2 en RPM para $R=5$ Å, y 15 Å respectivamente, los cálculos son para dos concentraciones de electrolito 0.005M y 0.5M. Las curvas de HNC/MSA y MPB5 van de acuerdo con MC a concentraciones altas y MPB5 es mejor a 0.005M, sin embargo la teoría de PB discrepa con MC. Las simulaciones de MC muestran un máximo del potencial ζ , así como también HNC/MSA y MPB5, pero esto no ocurre con los resultados PB. A bajas concentraciones ($\rho=0.005M$), todas las teorías están de acuerdo con los resultados de MC para σ pequeña. Se observa también que a mayor densidad de carga superficial las curvas tanto de HNC/MSA como MPB5, están muy cercanas a los puntos de MC y a concentración

de 0.005M MPB5 esta más cercana a MC que HNC/MSA. Sin embargo las curvas HNC/MSA tienen una conducta no monotónica; en estudios de EDL en planos^{14,33} y cilindros³² con resultados de HNC/MSA y MC se ha observado un máximo en las gráficas de ζ en función de σ .

En las figuras 4 a 6 se comparan las funciones de distribución radial de los iones del sistema de las teorías de HNC/MSA y PB con MC, no se tienen resultados de MPB5 disponibles todavía para poder estudiar las características de las propiedades termodinámicas de la EDL esféricas. En la fig. 4 se muestran los resultados para un electrolito 1:1 con concentración 1.0M y radio de la macropartícula de 15 Å y $\sigma=0.102\text{C/m}^2$. Se observa que las RDFs de HNC/MSA permanecen cercanas a las de MC, mientras que las curvas de PB no. En la fig.5 se muestran los resultados para un electrolito de 0.5M y 2:2 con radio de la macropartícula de 15 Å y densidad de carga de 0.204C/m². Se observa que las curvas de HNC/MSA y MC van muy de acuerdo y PB que difiere de las dos anteriores, sobre todo cerca de la superficie de contacto. En la fig. 6 los resultados para un electrolito de 0.005M y 2:2, con densidad de carga de 0.204C/m² y radio de la macropartícula de 5 Å. Se observa una situación similar a la gráfica anterior, sin embargo, cerca de la superficie de contacto ya hay discrepancias entre las teorías para el caso de los iones.

2.3) Conclusiones.

En general se puede observar que la teoría de PB no va de acuerdo con HNC/MSA ni con MC, excepto a concentraciones, carga densidad y radios pequeños. Las teorías MPB5 y HNC/MSA predicen resultados muy parecidos para 1:1 para diferentes concentraciones del electrolito. Los resultados de HNC/MSA y MPB5 muestran buen acuerdo en ciertas condiciones para el caso 2:2. Las teorías PB, HNC/MSA, MPB5 van de acuerdo con MC para radios grandes. A bajas concentraciones de un electrolito 2:2 se notan diferencias en las teorías HNC/MSA, MPB5 y MC.

En todos los sistemas se observó adsorción positiva o negativa sobre las paredes de las celdas, eligiéndose distancias adecuadas entre la superficie de la macropartícula y la pared de la celda en el método de Monte Carlo de tal manera que no haya superposición de EDL de las partículas. En las curvas de ζ vs σ se pueden apreciar diferencias entre PB con las otras teorías. Las ecuaciones de MPB y HNC/MSA predicen resultados casi iguales para electrolitos 1:1 sobre un amplio intervalo de concentración de electrolito, del tamaño del coloide y de la carga. Las diferencias ocurren en sales 2:2, a la concentración 0.005M, para concentración más alta ($c=0.5M$) se encuentran resultados cualitativos similares las dos teorías HNC/MSA Y PB también se mantienen en estrecho acuerdo cuando R disminuye, pudiendo ser por reducirse la asimetría en la geometría esférica. La teoría de PB puede ser útil para estudiar electrolitos 1:1, dentro de sus limitaciones, pero para sales con valencias mayores no es confiable a menos que se tenga densidad superficial de carga y concentraciones extremadamente bajas. El potencial electrostático puede determinarse principalmente por la densidad de cargas. Las diferencias entre HNC/MSA y MC pueden ser importantes como puede verse en las figuras 2 y 3. Para bajas concentraciones con 2:2, se presentan diferencias entre sí con las teorías HNC/MSA, MPB5 y MC.

Referencias

- 1) Outhwaite C.W., Statistical Mechanics Vol.2, The Chemical Society, London; p.188, 1975.
- 2) M.N. Metropolis, A.W. Metropolis, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953)
- 3) M.N. Rosenbluth, and A.W. Rosenbluth, J. Chem. Phys., **22**, 881 (1954)
- 4) W.W. Wood and F.R. Parker, J. Chem. Phys., **27**, 720 (1957)
- 5) Wood W.W., "Physics of Simple Liquids" (H.N.V. Temperley J.S. Rowlinson and G.S. Rushbrooke eds.) North Holland Amsterdam.
- 6) H. Wennerström, B. Jönsson and P. Linse, J. Chem. Phys., **76**, 4665 (1982)
- 7) G. Ciccotti, D. Frenkel and I.R. McDonald, Simulation of Liquids and Solids, Molecular dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics, North Holland, The Netherlands (1990)
- 8) Vold R.D. and Vold M.J., "Colloid and Interface Chemistry", Addison-Wesley, Mass., (1983); Hiemenz P.C., "Principles of Colloid And Surface Chemistry", M. Dekker, N.Y. (1977); M. Lozada-Cassou, In Fluids Between Walls and Pores, Chap.8, in "Fundamentals of Inhomogeneous Fluids, Edited by D. Henderson (Marcel Dekker, N.Y., 1992); S. S. Duhkin and B.V. Derjaguin, "In Surface and Colloids Science, edited by E. Matijevic, Vol7, Wiley-Interscience, N.Y., (1974)
- 9) H.C. Andersen, In statistical Mechanics, part A: Equilibrium techniques, vol.5. of Modern Theoretical Chemistry, edited by B.J. Berne (Plenum, N.Y., 1977)
- 10) J.E. Mayer and M. Mayer, statistical Mechanics (Wiley, N.Y. 1940); J.E. Mayer, J. Chem. Phys., **18**, 1426 (1950)
- 11) W.G. McMillan and J.E. Mayer, J. Chem. Phys., **13**, 276 (1945)
- 12) H. Friedman, Ionic Solution Theory Based on Cluster Expansion Methods (Wiley Interscience, N.Y. 1962)
- 13) J.P. Valleau, L.K. Cohen and D.N. Card, J. Chem. Phys., **72**, 5942 (1980).
- 14) E. González-Tovar and M. Lozada-Cassou, J. Phys. Chem., **93**, 3761, (1989)
- 15) Patey G.N., J. Chem. Phys. **72**, 5763 (1980)
- 16) M. Lozada-Cassou, Fluids between walls and Pores, in fundamentals, of inhomogeneous Fluids, edited by D Henderson (M. Dekker, N.Y. in Press)

- 17) C.W.Outhwaite, *J.Chem.Soc.FaradayII*, **74**,1214(1978);S.Levine and C.W.Outhwaite, *J.Chem.Soc.FaradayII*, **74**,1670(1978);C.W. Outhwaite, L.B. Bhuiyan and S.Levine, *Chem.Phys.Letters*, **64**,150 (1979);L.B.Bhuiyan,C.W.Outhwaite and S.Levine, *J.Chem.Soc.*, **76**, 1388(1980);S.Levine,C.W.Outhwaite and L.B.Bhuiyan, *J.Electroanal Chem.* **123**,105(1981);C.W.Outhwaite,L.B.Bhuiyan and S.Levine, *Chem.Phys.Letters*, **78**,413(1981),L.B.Bhuiyan,C.W.Outhwaite and S.Levine, *Mol.Phys*, **42**,1271(1981);C.W.Outhwaite and L.B. Bhuiyan, *J.Chem.Soc.FaradayII*, **78**,775(1982), *Ibid.* **79**,707(1983)
- 18) D.N.Card and J.P.Valleau, *J.Chem.Phys*, **52**,6832(1970);J.P. Valleau andL.K.Cohen, *J.Chem.Phys*, **72**,5935(1980);J.P.Valleau,L.K. Cohen and D.Card, *J.Chem.Phys*, **72**,5942(1980).
- 19) Outhwaite C.W., *Statistical Mechanics Vol.2*, The Chemical Society, London;p.188,1975.
- 20) Burley D.M.,Hutson V.C.L.,Outhwaite C.W. and Thomlinson M.M., *J.Chem.Phys.* **75**,3159(1981)
- 21) C.W. Outhwaite, L.B. Bhuiyan, *Mol.Phys.* , Vol74, No.2,367-381 (1991)
- 22) Kirkwood J.G., *J.Chem.Phys.* **2**,767(1934)
- 23) Loeb, A.L., *J.Colloid Sci.*, **6**,75(1951)
- 24) Outhwaite C.W. and Bhuiyan *J.Chem.Soc. Tran.II*, **78**,775(1982)
- 25) Carnie S.L. and Torrie G.M., *Adv.Chem.Phys.* **56**,141(1984)
- 26) *Statistical Mechanis, Part A., Equilibrium Techniques*, edited by Bruce J. Berne, Plenum Press, N.Y.(1977)
- 27) G.Gunnarsson, B.Jönsson and H.Wennersrtröm, *J.Phys.Chem.*, **84**, 3114(1980)
- 28) B.Jönsson and H.Wennerström, *J.Colloid. Interface Sci*, **80**,,482(1981)
- 29) J.P.Valleau and G.M.Torrie, "A guide to Monte Carlo for statistical Mechanics 2 Byways", in *Modern Theoretical Chemistry, Vol.5, A Statistical Mechanics: Equilibrium Techniques*, edited by B.Berne (Plenum, N.Y., 1977), P.169
- 30) W.W.Wood, in *physic of simple liquids*; edited by H.N.V. Temperley, G.S.Rushbrooke and J.S.Rowlinson (north Holland, Amsterdam, 1968) chap5
- 31) Levine S.,Marriott J.R.,Neale G. and Epstein N., *J.Colloid interfase Sci*, **52**,136(1975)

- 32) M.Lozada-Cassou, J.Phys.Chem., **87**, 3279(1983), E.González-Tovar, M.Lozada-Cassou and D. Henderson J. Chem.Phys., **83**, 361 (1985)
- 33) V.Vlachy and D.A.McQuarrie, J. Phys. Chem., **90**, 3248 (1986)

Pies de Figura

Para todas las gráficas se tienen los parámetros

$$\epsilon = 78.5$$

$$T = 298K$$

$$a = 4.25\text{Å}$$

Fig 1) Potencial de la macropartícula ζ como función de su densidad de carga, $R=5 \text{ Å}$ y 15 Å , para 1:1 con $c= 0.01M$ y $1.0M$. Los puntos sólidos son datos de MC, las curvas continuas corresponden a HNC/MSA, las líneas cortadas a PB y las cruces a MPB5.

Fig 2) Potencial electrostático promedio a la distancia de máximo acercamiento de los iones como función de la densidad de carga superficial para $R=15 \text{ Å}$, 2:2, $c=0.005M$ y $0.5M$, notación de las curvas igual a la fig 1.

Fig 3) Potencial electrostático promedio a la distancia de máximo acercamiento de los iones como función de la densidad de carga superficial, $R=15 \text{ Å}$, 2:2, $c=0.005M$ y $0.5M$, notación igual a la fig 1.

Fig 4) Perfil de densidad reducida de coiones y contraiones $g_{\pm}(r)$ contra la distancia a la superficie de la macropartícula r , con $R=15 \text{ Å}$ (radio del macroión), $\sigma =0.102C/m^2$, las curvas de arriba son contraiones y las de abajo coiones, $c=1.0M$ y 1:1, la notación es igual a la fig 1 sin curvas de MPB5.

Fig 5) Función de distribución radial de los contraiones y los coiones en función de la distancia a la superficie del macroión, $R=15 \text{ Å}$, $\sigma =0.204C/m^2$, 2:2, $c=0.5M$, con notación igual a la fig 4.

Fig 6) Función de distribución radial de los contraiones y los coiones en función de la distancia a la superficie del macroión, $R=5 \text{ Å}$ 2:2, $c=0.005M$, $\sigma =0.204C/m^2$ con la misma notación que la fig 4.

Fig 1

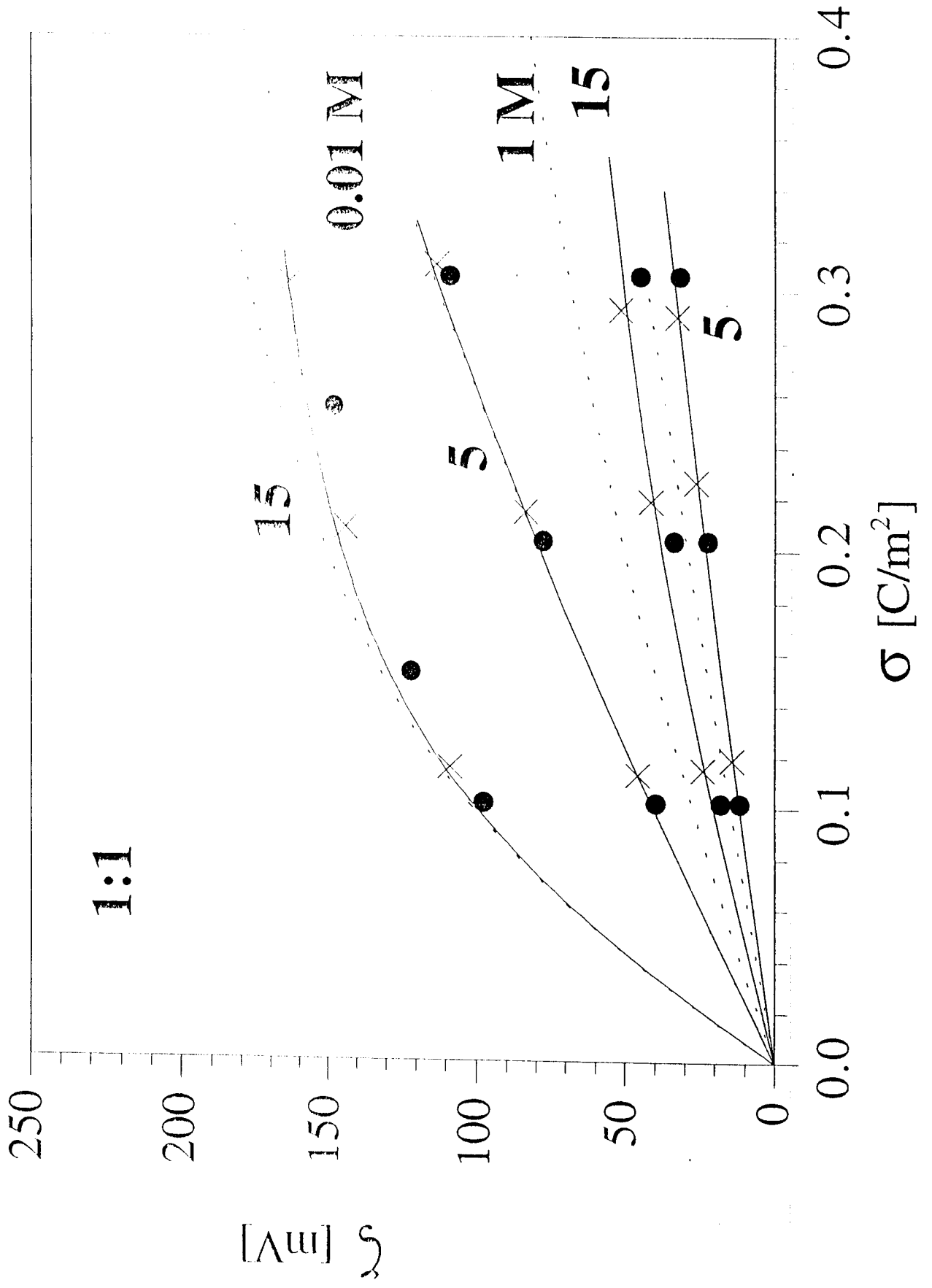


Fig 2

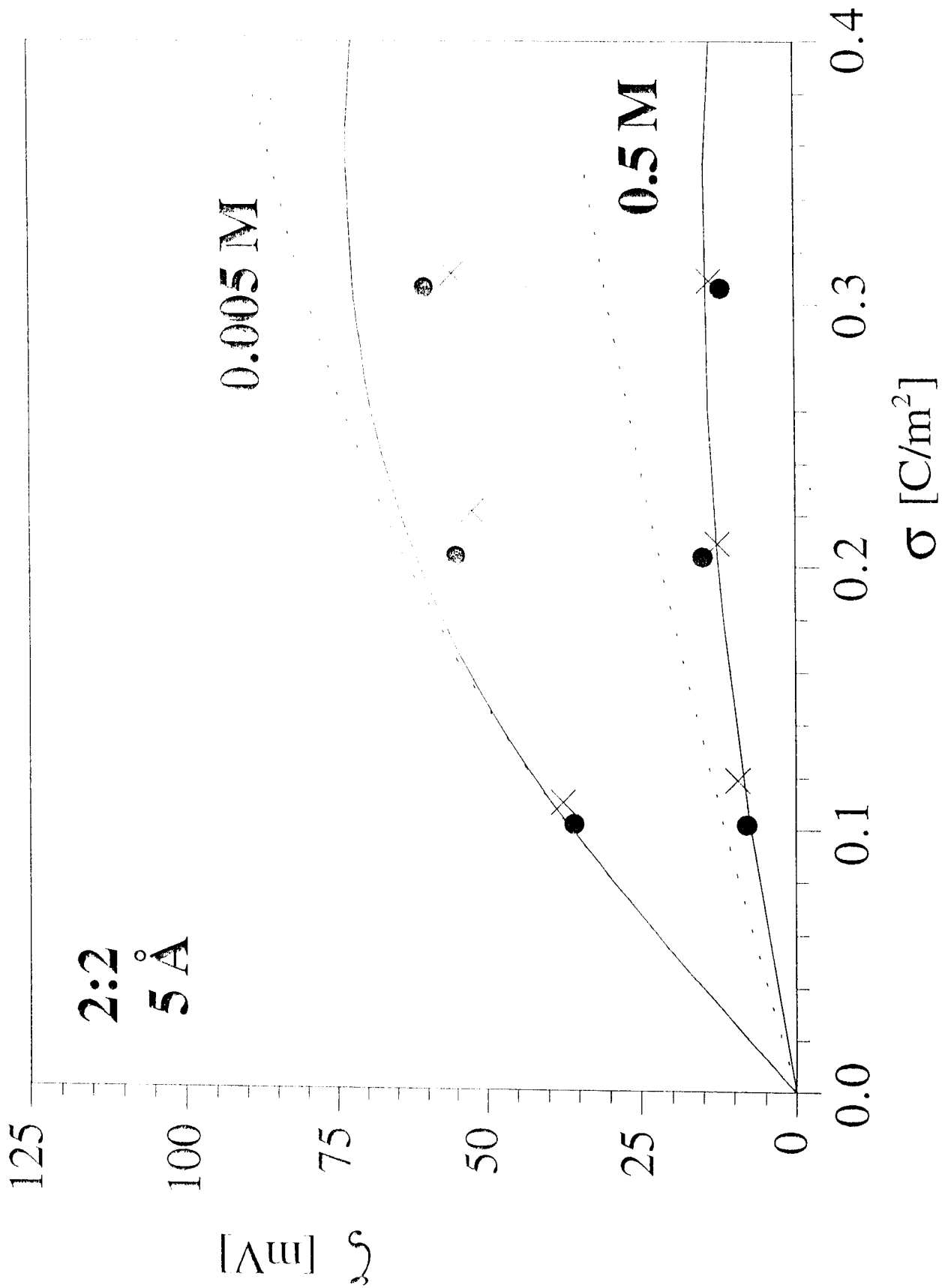


Fig 3

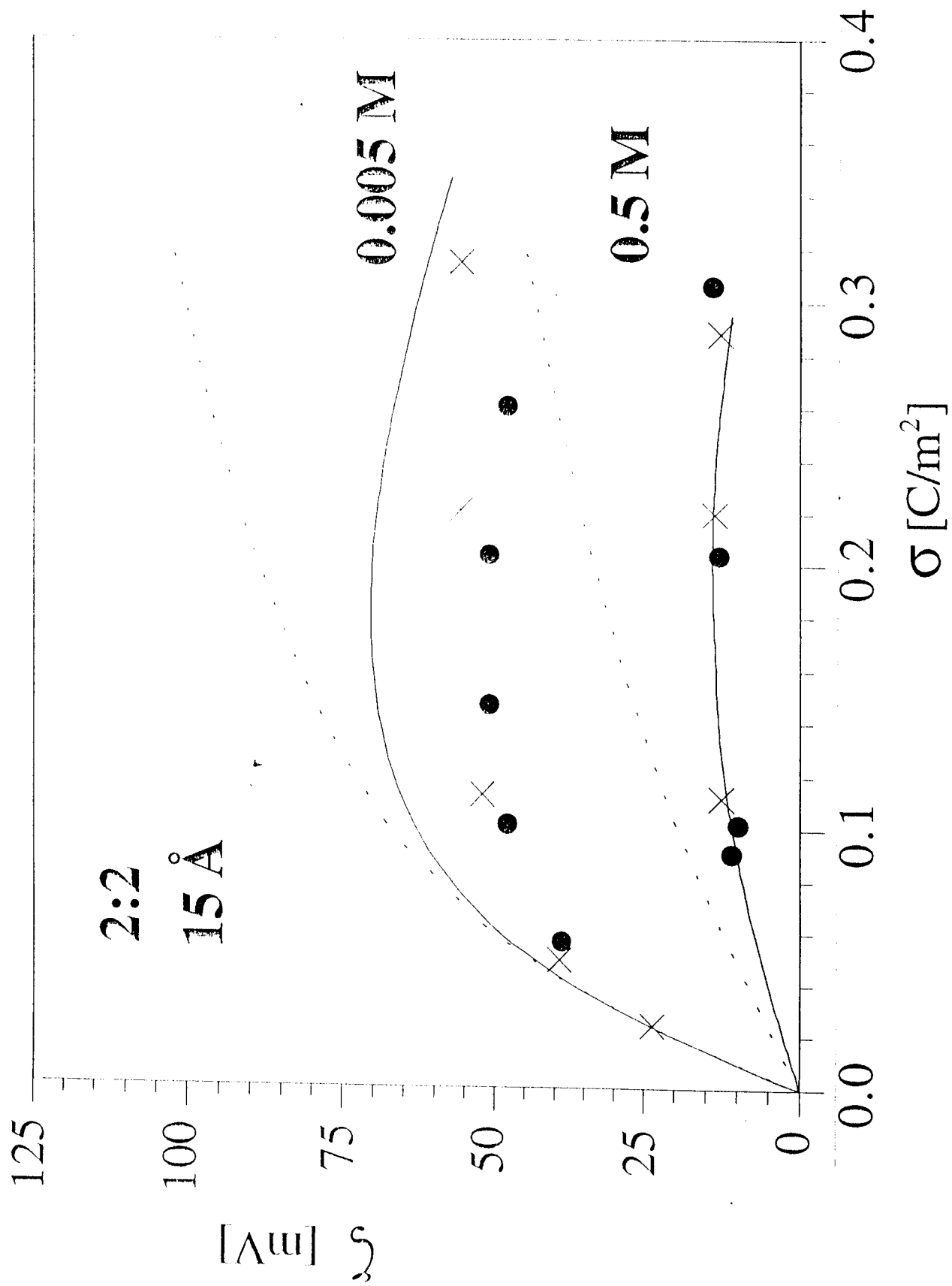


Fig 4

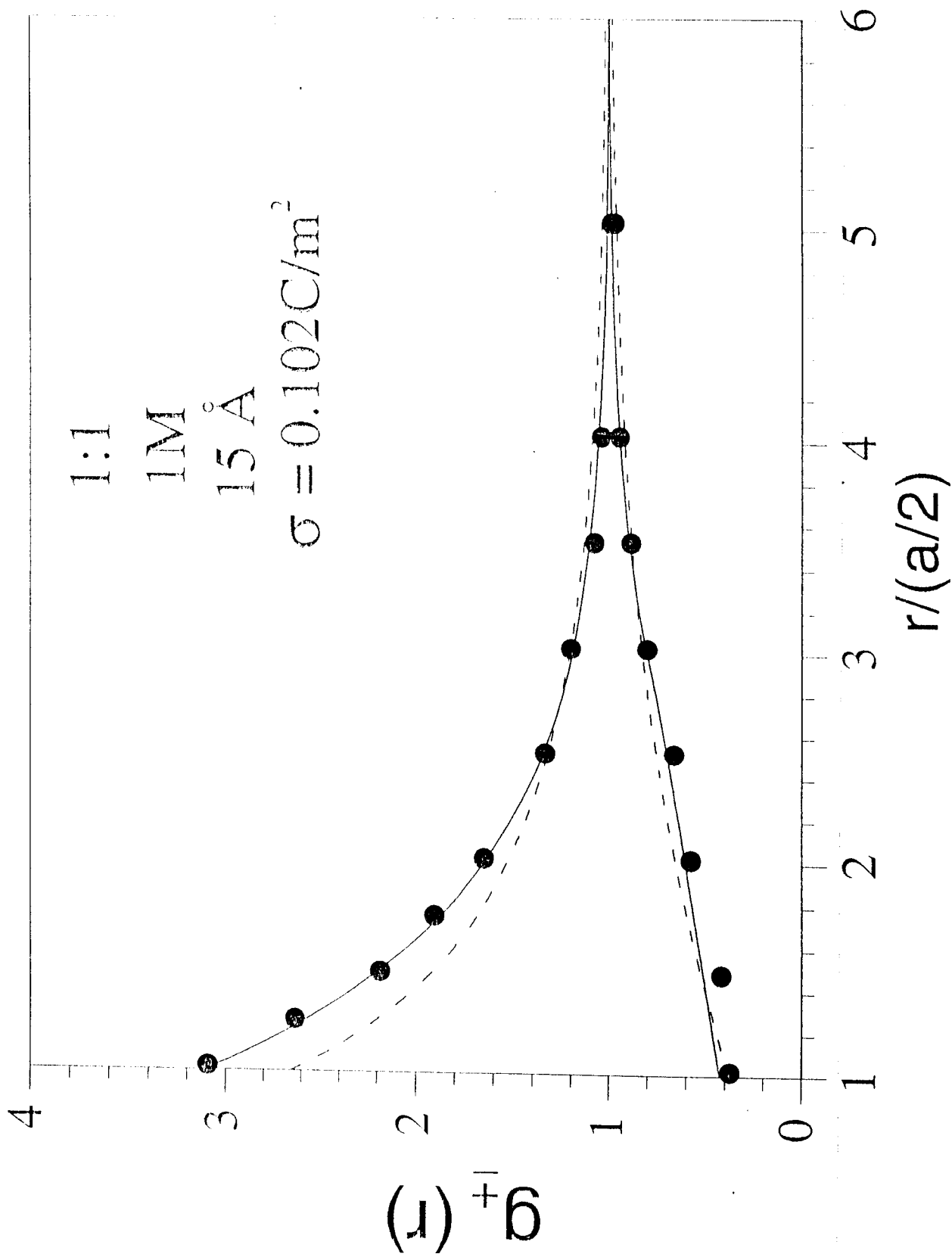


Fig 5

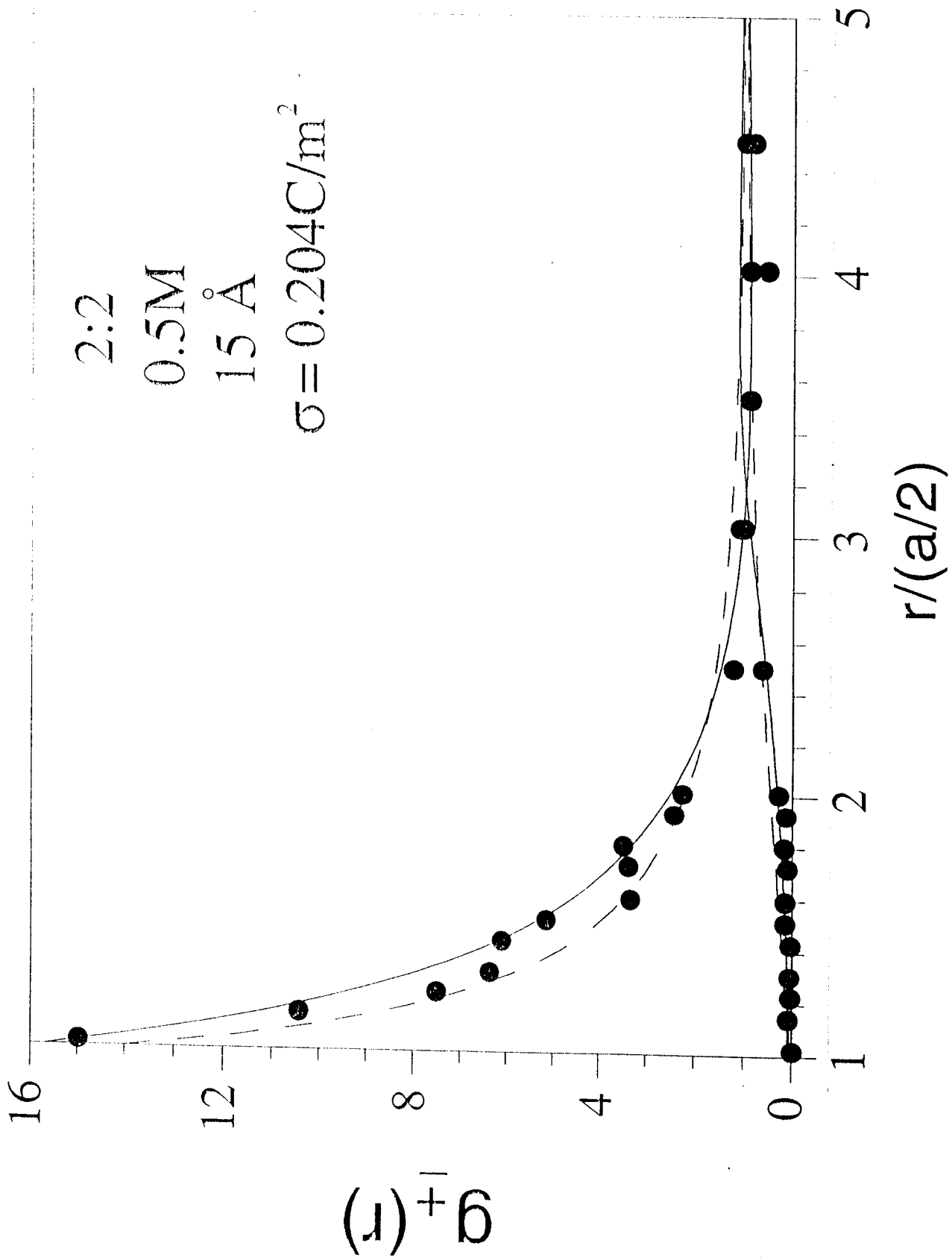
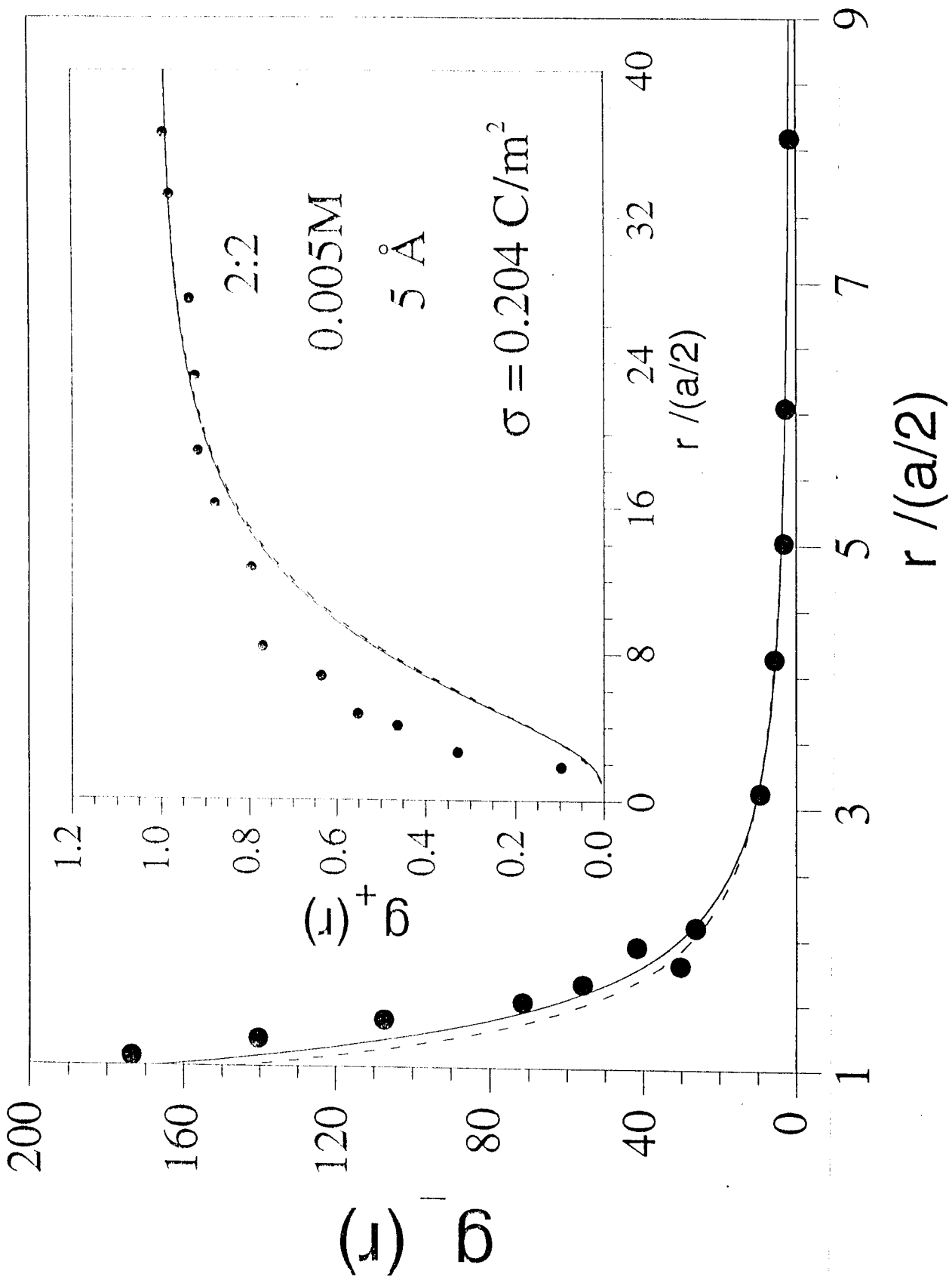


Fig 6



APENDICE A

Potencial electrostático medio para un capilar cilíndrico

Para regiones donde hay electrolito el fluido se rige por la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \rho_{id}(x), \quad (A1)$$

tal que $\rho_{id}(x)$ es la densidad iónica. Por la simetría del problema, esta densidad depende exclusivamente de la distancia radial x de los iones con respecto al centro del cilindro. Por otro lado

$$\rho_{id}(y) = \sum_{l=1}^n \rho_l z_l h_{il}(y) \quad (A2)$$

Donde no hay carga, el sistema se rige por la ecuación de Laplace

$$\nabla^2 \psi(x) = 0 \quad (A3)$$

El laplaciano en coordenadas cilíndricas con simetría axial y sin dependencia en la coordenada z , es decir con simetría azimutal (pues se trata de un cilindro infinito) es

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} = \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d}{dx} \right), \quad (A4)$$

se considera que el cilindro tiene la misma constante dieléctrica que el electrolito ϵ . Los nombres para el cilindro utilizados indistintamente a todo lo largo del escrito son poro y capilar. El espacio está dividido en cinco regiones ;

$$\begin{aligned} \text{Región } 1). - & \quad x \in [0, t - a/2] \\ \text{,, } 2). - & \quad x \in [t - a/2, t] \\ \text{,, } 3). - & \quad x \in [t, t + d] \\ \text{,, } 4). - & \quad x \in [t + d, t + d + a/2] \\ \text{,, } 5). - & \quad x \in [t + d + a/2, \infty) \end{aligned} \quad (A5)$$

Donde la notación empleada es la siguiente:

$a/2$ es el radio de los iones

d es el ancho de la pared del cilindro.

t es la distancia del centro del capilar a la pared interna del cilindro.

x es la distancia del centro del cilindro a cualquier punto en el espacio.

$\psi_j(x)$ es el potencial electrostático promedio en la i -ésima región con $j=1, 2, \dots, 5$.

ϕ_0 es potencial sobre la superficie externa del capilar.
 ϕ_H es el potencial externo a un radio iónico fuera de la pared externa.
 ψ_0 es el potencial en la pared interna.
 ψ_H es el potencial a un radio iónico de la pared interna en el interior del cilindro.
 ψ_d es el potencial en el centro del cilindro
 σ_{in} densidad de carga en la superficie interior del poro.
 σ_{out} densidad de carga en la superficie exterior del poro.
 q_{ee} carga en el electrolito fuera del poro.
 q_e carga en la pared exterior del poro.
 q_{ie} carga en el electrolito dentro del poro
 q_i carga en la pared interior del poro.

La unidad de distancia utilizada para todas las longitudes por convención está dada en radios iónicos excepto para los iones que están medidos en Angstroms. Para cada región se deben cumplir las condiciones de frontera. Las condiciones de frontera fuera del cilindro en la región 5 son

$$\psi(x \rightarrow \infty) = 0$$

$$d\psi(x \rightarrow \infty) / dx = 0$$

Con estas condiciones e integrando la ec. (A1) obtenemos

$$\psi_5(x) = \frac{4\pi\epsilon}{\epsilon} \int_x^{\infty} \ln\left(\frac{x}{y}\right) \rho_{id}(y) y dy, \quad (A6)$$

donde se debe cumplir

$$\phi_H \equiv \psi_5(x = t + d + a / 2)$$

de tal manera que

$$\phi_H = \frac{4\pi\epsilon}{\epsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} \ln\left(\frac{t+d+a/2}{y}\right) \rho_{id}(y) y dy \quad (A7)$$

Para encontrar el potencial en la región 4 se tienen las siguientes condiciones de frontera

$$\psi_4(t + d + a / 2) = \psi_5(t + d + a / 2) = \phi_H$$

$$\frac{d\psi_5(x=t+d+a/2)}{dx} = \frac{d\psi_4(x=t+d+a/2)}{dx}$$

$$\frac{d\psi_4(x=t+d)}{dx} = -E$$

$$\psi_e = \psi_4(x = t + d)$$

$$\int_s \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{4\pi}{\epsilon} (q_e + q_i + q_{ie})$$

integrando la ec A1 y aplicando las condiciones de frontera, entonces

$$\psi_4(x) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} \ln\left(\frac{x}{y}\right) \rho_{id}(y) y dy \quad (A8)$$

donde

$$\psi_0 = \psi_4(t+d) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} \ln\left(\frac{t+d}{y}\right) \rho_{id}(y) y dy \quad (A9)$$

donde se ha usado la condición de electroneutralidad del sistema; dado por

$$q_e + q_i + q_{ie} + q_{ee} = 0$$

o en términos de las densidades superficiales:

$$e \int_0^{\infty} \rho_{id}(y) y dy = -\sigma_{out}(t+d) - \sigma_{in}(t). \quad (A10)$$

En la región 3 las condiciones de frontera son

$$\psi_4(t+d) = \psi_3(t+d) \quad (A11)$$

$$E_4 - E_3 = \frac{d\psi_4(x=t+d)}{dx} + \frac{\psi_3(x=t+d)}{dx} = \frac{4\pi\sigma_{out}}{\epsilon}$$

tal que integrando la ec. de Laplace se obtiene

$$\psi_3(x) = \frac{4\pi\sigma_{out}}{\epsilon} (t+d) \ln\left(\frac{x}{t+d}\right) + \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} \ln\left(\frac{x}{y}\right) \rho_{id}(y) y dy \quad (A12)$$

donde $\psi_0 = \psi_3(t)$, entonces

$$\psi_0 = \phi_0 + \frac{4\pi\sigma_{out}}{\epsilon}(t+d)\ln\left(\frac{t}{t+d}\right) + \frac{4\pi e}{\epsilon}\ln\left(\frac{t}{t+d}\right) \int_{t+d+a/2}^{\infty} \rho_{id}(y)ydy \quad (A13)$$

o tambien

$$\psi_0 = \frac{4\pi\sigma_{out}}{\epsilon}(t+d)\ln\left(\frac{t}{t+d}\right) + \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{t+d+a/2}^{\infty} \ln\left(\frac{t}{y}\right)\rho_{id}(y)ydy \quad (A14)$$

usando la condición de electroneutralidad (A10); puede escribirse como

$$\psi_0 = \phi_0 + \frac{4\pi\sigma_{in}}{\epsilon}(t)\ln\left(\frac{t}{t+d}\right) - \frac{4\pi e}{\epsilon}\ln\left(\frac{t}{t+d}\right) \int_0^{t-a/2} \rho_{id}(y)ydy \quad (A15)$$

Para la región 2 las condiciones de frontera son

$$\psi_2(t) = \psi_3(t) = \psi_0 \quad (A16)$$

$$E_3 - E_2 = -\frac{d\psi_3(x=t)}{dx} + \frac{\psi_2(x=t)}{dx} = \frac{4\pi\sigma_{in}}{\epsilon}$$

e integrando la ec. de Laplace se obtiene

$$\psi_2(x) = \psi_0 + \frac{4\pi e}{\epsilon}\ln\left(\frac{t}{x}\right) \int_0^{t-a/2} \rho_{id}(y)ydy \quad (A17)$$

$$\psi_H = \psi_2(t-a/2) = \psi_0 + \frac{4\pi e}{\epsilon}\ln\left(\frac{t}{x}\right) \int_0^{t-a/2} \rho_{id}(y)ydy \quad (A18)$$

Para la región 1 las condiciones de frontera son

$$\psi_H = \psi_1(t-a/2)$$

$$\psi_1(t-a/2) = \psi_2(t-a/2)$$

$$\frac{d\psi_3(x=t-a/2)}{dx} = \frac{\psi_2(x=t-a/2)}{dx}$$

integrando la ec. de Poisson;

$$\psi_1(x) = \psi_0 + \frac{4\pi e}{\epsilon} \ln\left(\frac{t}{x}\right) \int_0^{t-a/2} \rho_{id}(y) y dy + \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_x^{t-a/2} \ln\left(\frac{x}{y}\right) \rho_{id}(y) y dy$$

(A19)

con $\psi_d = \psi_1(0)$

$$\psi_d = \psi_0 - \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_0^{t-a/2} \ln\left(\frac{t}{y}\right) \rho_{id}(y) y dy$$

(A20)

APENDICE B

Expresiones para los kernels de HNC/MSA para geometría cilíndrica

a)-Para el potencial electrostático Capilar-Ión: Si se definen tres regiones, una fuera del cilindro (A), otra en la pared del poro (B) y la última dentro del cilindro (C) se tiene:

E_A campo en la región A

E_B campo en la región B

E_C campo en la región C

$$E_A(x) = \frac{4\pi}{\epsilon x} [(t+a/2)\sigma_i + (t+d+a/2)\sigma_e]$$

$$E_B(x) = \frac{4\pi}{\epsilon x} (t+a/2)\sigma_i$$

$$E_C(x) = 0$$

$$u_{ij}(x) = -ez_j \int_{\infty}^{t+d+a/2} E_A(x) dx - ez_j \int_{t+d+a/2}^{t+a/2} E_B(x) dx - ez_j \int_{t+a/2}^x E_C(x) dx$$

$$u_{ij} = -\frac{4\pi ez_j}{\epsilon} [(t+a/2)\sigma_i + (t+d+a/2)\sigma_e] \ln(t+a/2)$$

$$-\frac{4\pi ez_j}{\epsilon} (t+d+a/2)\sigma_e \ln\left(\frac{t+d+a/2}{t+a/2}\right) + \frac{4\pi ez_j}{\epsilon} [(t+a/2)\sigma_i + (t+d+a/2)\sigma_e] \ln(\infty)$$

b)- definiendo

$$A = x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi .$$

Las expresiones para los Kernels en HNC/MSA para el caso de geometría cilíndrica y expresiones adicionales.

$$I_1 \equiv \int c_s(s) \rho_{is}(y) dV \tag{1B}$$

$$I_2 \equiv \int c_d^{sr}(s) \rho_{id}(y) dV$$

en coordenadas cilíndricas

$$I_1 \equiv \int_0^{\infty} \rho_{is}(y) y dy \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dz c_s(s)$$

$$I_2 \equiv z_j \int_0^{\infty} \rho_{id}(y) y dy \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dz c_d^{sr}(s)$$

usando la relación $s = [x^2 + y^2 + z^2 - 2xy \cos \phi]^{\frac{1}{2}}$ y la condición de que $c_s(s)$ y $c_d^{sr}(s)$ son cero para $s > a$, marcando los límites de integración sobre dz de acuerdo a

$$z \leq \sqrt{a^2 - (x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi)} \equiv z_0$$

$$-z_0 \leq z \leq z_0$$
(2B)

además

$$x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi \leq a^2$$

$$\phi \leq \cos^{-1} \left(\frac{x^2 + y^2 - a^2}{2xy} \right) \equiv \phi_0$$
(3B)

$$0 \leq \phi \leq \phi_0$$
(4B)

en el intervalo $t - a/2 \leq y \leq t + d + a/2$

$$\rho_{is}(y) = - \sum_{l=1}^n \rho_l \equiv -\rho \quad \text{y} \quad \rho_{id}(y) = 0$$
(5B)

combinando las ecs. (2B), (4B), (5B) con (1B)

$$I_1 = 4 \int_0^{t-a/2} \rho_{is}(y) y dy \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} dz c_s(s) - 4\rho \int_{t+a/2}^{t+d+a/2} y dy \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} dz c_s(s)$$

$$+ 4 \int_{t+d+a/2}^{t-a/2} \rho_{is}(y) y dy \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} dz c_s(s)$$

y

$$I_2 = 4z_j \int_0^{t-a/2} \rho_{id}(y) y dy \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} dz c_d^{sr}(s) + 4z_j \int_{t+d+a/2}^{\infty} \rho_{id}(y) y dy \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} dz c_d^{sr}(s) ,$$

definiendo $K(x,y)$ como

$$K(x,y) = \begin{cases} 0 & y < x - a \\ 4y \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} dz c_s(s) & x - a \leq y \leq x + a , \\ 0 & y > x + a \end{cases} \quad (6B)$$

y $L(x,y)$ por

$$L(x,y) = \begin{cases} 0 & y < x - a \\ 4y \int_0^{\phi_0} d\phi \int_0^{z_0} dz c_d^{sr}(s) & x - a \leq y \leq x + a , \\ 0 & y > x + a \end{cases} \quad (7B)$$

se tiene que

$$I_1 = \int_0^{t-a/2} dy K(x,y) \rho_{is}(y) - \rho \int_{t-a/2}^{t+d+a/2} dy K(x,y) + \int_{t+d+a/2}^{\infty} dy K(x,y) \rho_{is}(y)$$

$$I_2 = z_j \int_0^{t-a/2} dy L(x,y) \rho_{id}(y) + z_j \int_{t+d+a/2}^{\infty} dy L(x,y) \rho_{id}(y)$$

estas son las ecuaciones para dentro y fuera del cilindro.

Tomando $K(x,y)=L(x,y)=0$ para $|x-y| > a$, entonces

$$I_1 = \int_{t+d+a/2}^{\infty} dy K(x,y) \rho_{is}(y) + A(x) \quad t+d+a/2 \leq x \leq \infty$$

$$I_2 = z_j \int_{t+d+a/2}^{\infty} dy L(x,y) \rho_{id}(y) \quad t+d+a/2 \leq x \leq \infty$$

para la región fuera del cilindro, y

$$I_1 = 4 \int_0^{t-a/2} dy K(x,y) \rho_{is}(y) + A'(x) \quad 0 \leq x \leq t-a/2$$

$$I_2 = z_j \int_0^{t-a/2} dy L(x,y) \rho_{id}(y) \quad 0 \leq x \leq t-a/2$$

para la región dentro del cilindro, donde

$$A(x) = -\rho \int_{x-a}^{t+d+a/2} dy K(x,y)$$

y

$$A'(x) = -\rho \int_{t-a/2}^{x+a} dy K(x,y)$$

para obtener $K(x,y)$ y $L(x,y)$ se combinan los resultados de MSA definidos en las ecs. (20-23b) del capítulo 1 con las ecs. (6B) y (7B) para obtener

$$K(x,y) = \begin{cases} 0 & y < x - a \\ -4y \int_0^{\phi} \left[c_1 J_0 + 6\eta c_2 J_1 + \frac{1}{2} \eta c_3 J_3 \right] d\phi & x - a \leq y \leq x + a \\ 0 & y > x + a \end{cases}$$

$$L(x,y) = \begin{cases} 0 & y < x - a \\ \frac{4e^2\beta}{\varepsilon} y \int_0^\phi \left[J_2 - \frac{2\Gamma}{1+\Gamma a} J_0 + \frac{\Gamma^2}{(1+\Gamma a)^2} J_1 \right] d\phi & x - a \leq y \leq x + a \\ 0 & y > x + a \end{cases}$$

donde

$$J_0 = \int_0^{z_0} dz$$

$$J_0 = \sqrt{a^2 - x^2 - y^2 + 2xy \cos \phi}$$

$$J_1 = \int_0^{z_0} s dz$$

$$J_1 = \frac{a}{2} \sqrt{a^2 - x^2 - y^2 + 2xy \cos \phi} + \frac{1}{2} (x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi) \ln \left[\frac{\sqrt{a^2 - x^2 - y^2 + 2xy \cos \phi} + a}{\sqrt{x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi}} \right],$$

$$J_2 = \int_0^{z_0} \frac{dz}{s}$$

$$J_2 = \ln \left[\frac{\sqrt{a^2 - x^2 - y^2 + 2xy \cos \phi} + a}{\sqrt{x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi}} \right],$$

$$J_3 = \int_0^{z_0} s^3 dz$$

$$J_3 = \frac{a}{4} \left[a^2 + \frac{3}{2} (x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi) \right] \sqrt{a^2 - x^2 - y^2 + 2xy \cos \phi} \\ + \frac{3}{8} (x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi)^2 \ln \left[\frac{\sqrt{a^2 - x^2 - y^2 + 2xy \cos \phi} + a}{\sqrt{x^2 + y^2 - 2xy \cos \phi}} \right]$$

Si $x=0$ y/o $y=0$ a ec.(3B) diverge. Para este caso las expresiones analíticas para $K(x,y)$ y $L(x,y)$ son tales que si $y=0$, para toda x , $K(x,y)=L(x,y)=0$. Si $y \neq 0$ y $x=0$, $K(x,y) = 4\pi y I_s$ y $L(x,y) = 4\pi y I_d^{sf}$ para $-a \leq y \leq a$ y son cero en otro caso; donde

$$I_s = \left\{ \left[c_1 + 3\eta c_2 a + \frac{1}{8} \eta c_3 a^3 + \frac{3}{16} \eta c_3 a y^2 \right] D(y) + \left[3\eta c_2 y^2 + \frac{3}{16} \eta c_3 y^4 \right] E(y) \right\},$$

$$I_d^{sf} = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left\{ \left[\frac{1}{2} G a - 2 \right] G D(y) + \left[1 + \frac{1}{2} G^2 y^2 \right] E(y) \right\}$$

donde

$$D(y) = \left(a^2 - y^2 \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$E(y) = \ln \left[\frac{a + \left(a^2 - y^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{y} \right],$$

$$G = \frac{\Gamma}{1+\Gamma}$$

APENDICE C

Breve descripción del programa de cómputo

El programa se elaboró en lenguaje FORTRAN. Que consta del programa principal y 17 subrutinas, para los cálculos necesarios en la determinación de $h(x)$, y 5 subrutinas para cálculos adicionales, como son la densidad de carga superficial, la adsorción isotérmica y los potenciales en el centro del capilar y en la distancia de máximo acercamiento de los iones con la pared del capilar. El programa principal controla el proceso iterativo de Newton y envía la secuencia del programa hacia las subrutinas correspondientes de los cálculos adicionales. Este programa resuelve numéricamente la ecuación integral HNC/MSA para el interior de un capilar cargado a un potencial constante, inmerso en una solución electrolítica. El método utilizado es de elemento finito con funciones base cuadráticas, ciertas integrales se realizan con el método de Gauss y otras por el método de Simpson. Se comienza a correr el programa con datos que simulan una solución aproximada o de prueba. La malla o división de los intervalos dentro del cilindro se construye de tal manera que el radio interno del capilar no necesariamente es un múltiplo del radio de de los iones ($a/2$). El programa principal consta de 4 subrutinas principales que denominamos prog1, prog2, etc., hasta prog4.

prog1- Envía la secuencia del programa hacia las subrutinas encargadas de construir las divisiones de la malla, los kerneles y evaluar el error con los datos de prueba.

prog2- Contiene los formatos de salida de las cantidades calculadas y llama a todos los resultados, produciendo la salida con los resultados finales.

prog3- Solución del sistema de $2N$ ecuaciones lineales con $2N+2$ incognitas (método de eliminación Gaussiana).

prog4- Evaluación de $h_{ij}(x)$

- a) evaluación del error en cada iteración.
- b) construcción de $h(x)$ de cada iteración

APENDICE D

Expresiones para los Kerneles de HNC/MSA para una geometría esférica

$$\rho = \sum_{l=1}^n \rho_l$$

$$\eta = \pi a^3 \rho / 6$$

$$c_1 = (1 + 2\eta)^2 / a(1 - \eta)^4$$

$$c_2 = -\left(1 + \frac{\eta}{2}\right)^2 / a(1 - \eta)^4$$

$$c_3 = c_1 / a^3$$

$$k^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i \rho_i$$

$$\Gamma = \frac{1}{2a} ((1 + 2ka)^{1/2} - 1)$$

$$s^2 = r^2 + t^2 - 2rt \cos \theta$$

para $|r - t| \geq 0$:

$$K_s(r, t) = -2\pi t^2 (c_1 J_0 + 6\eta c_2 J_1 + \frac{1}{2} \eta c_3 J_1)$$

$$K_d(r, t) = \frac{2\pi\beta e^2}{\epsilon} t^2 (J_{-1} + \frac{2\Gamma}{(1+\Gamma a)} J_0 + \frac{\Gamma}{(1+\Gamma a)^2} J_1)$$

para $|r - t| \leq a$ y $K_s(r, t) = K_d(r, t) = 0$ con $|r - t| > a$

$$A(r) = - \int_0^{R+a/2} K_s(r, t) dt$$

para $R + a/2 \leq r \leq R + 3a/2$

$$J_1 = \frac{1}{(l+2)\pi} (a^{l+2} - |r-t|^{l+2})$$

La función $K_s(r, t)$ en $A(r)$ puede ser integrada para obtener

$$A(r) = \frac{2\pi}{r} \left\{ T_2 \left[\frac{c_1}{2} (a^2 + r^2) + 2\eta c_2 (a^3 - R^3) + \frac{\eta c_3}{10} (a^5 - r^5) \right] + \right. \\ T_3 \left[c_1 r + 6\eta c_2 r^2 + \frac{\eta c_3}{2} r^4 \right] - T_4 \left[\frac{c_1}{2} + 6\eta c_2 r + \eta c_3 r^3 \right] + \\ \left. T_5 \left[2\eta c_2 + \eta c_3 r^2 \right] - T_6 \frac{\eta c_3 r}{2} + T_7 \frac{\eta c_3}{10} \right\}$$

$$T_1 = \frac{(R+a/2)^l - (r-a)^l}{l}$$

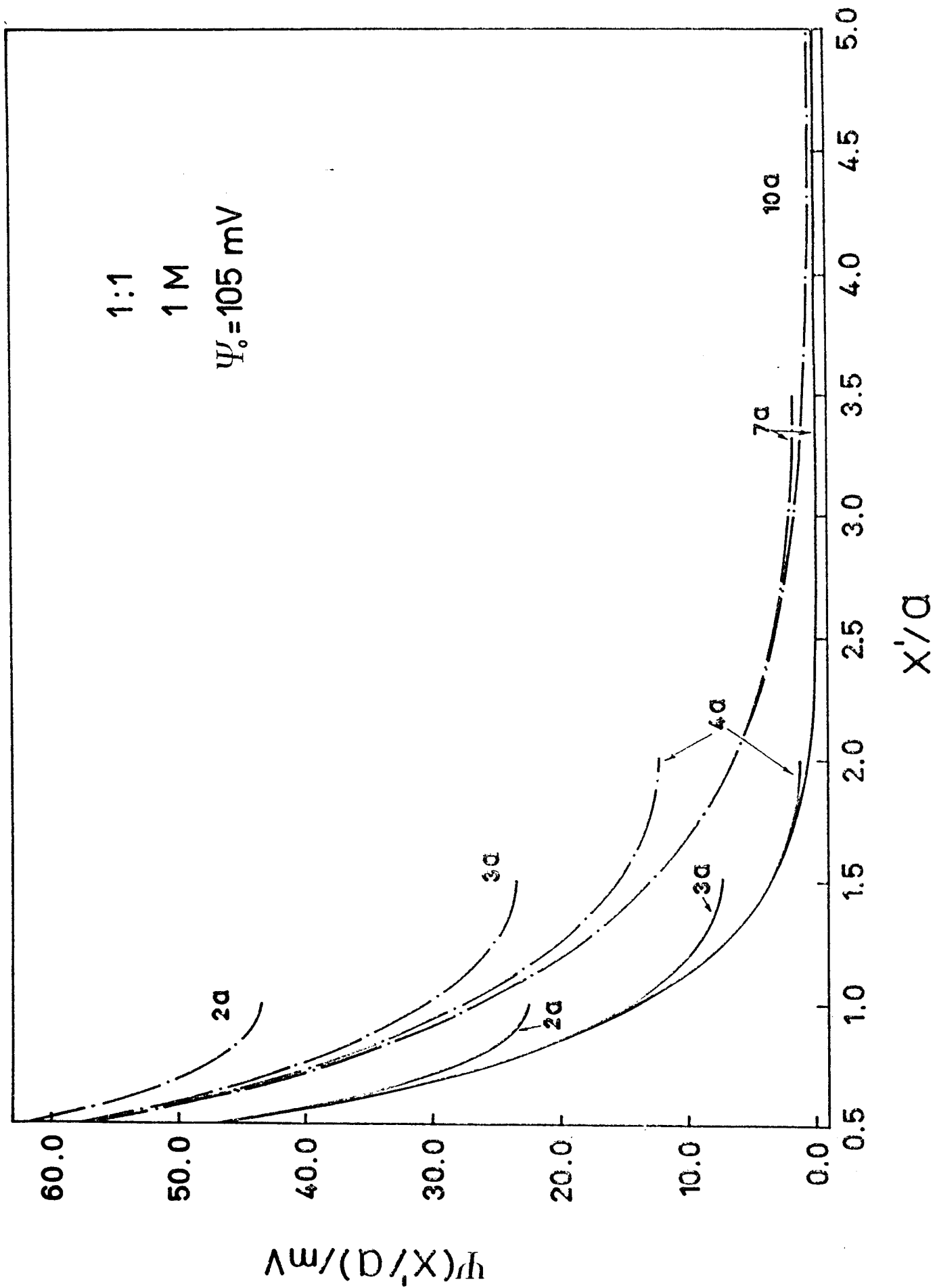


Fig 7 (Ref. 17)

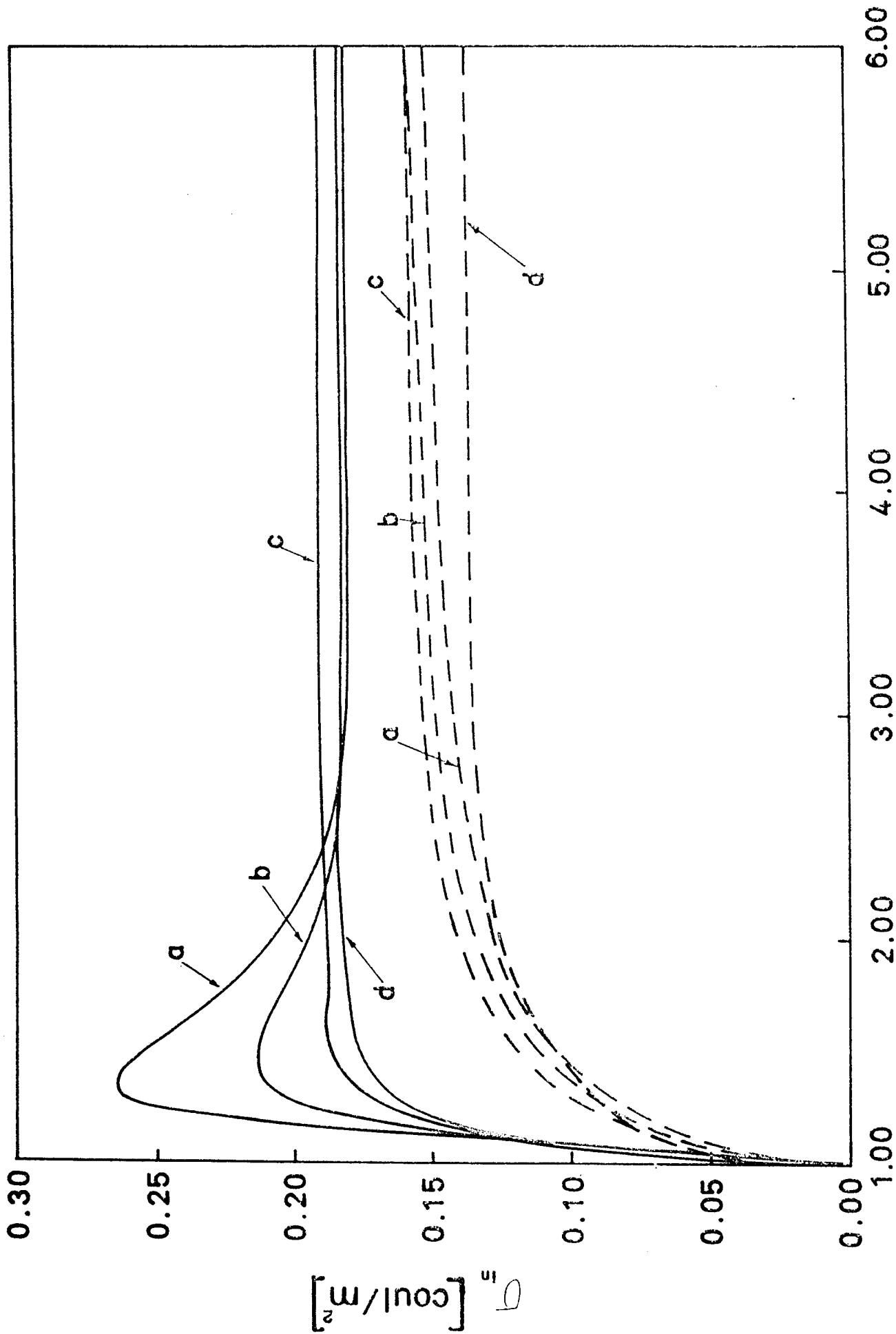


Fig 9 (Ref. 17)