

Análisis numérico del mecanismo de polarización de contraiones en suspensiones electrolíticas coloidales

S. Pedrosa* y C. Grosse*†

*Instituto de Física - Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología - Universidad Nacional de Tucumán - Av. Independencia 1800 - (4000) - San Miguel de Tucumán - Tucumán - Argentina

†Carrera del Investigador del CONICET

e-mail : grosse@herrera.unt.edu.ar

Se interpretan los cambios de concentración de contra y coiones alrededor de una partícula esférica cargada suspendida en una solución electrolítica y sometida a la acción de un campo eléctrico estático, sin considerar efectos convectivos. La solución numérica de las ecuaciones de electrodifusión muestra una intersección característica entre las curvas de concentración versus distancia correspondientes a los dos tipos de ion. Este cruce se explica mediante la superposición de dos mecanismos interrelacionados: 1) la redistribución de contraiones en la doble capa bajo la acción del campo y de la componente tangencial del gradiente de concentración y 2) la variación del espesor de la doble capa debida a los cambios locales de la concentración de electrolito. Se reproducen numéricamente los cambios de concentración originales mediante la superposición de dos configuraciones. La primera con campo aplicado y una concentración de electrolito decrementada respecto de la original. La segunda sin campo y con una concentración de electrolito incrementada en el mismo valor.

An interpretation is given for the concentration changes of counter and coions around a charged spherical particle suspended in an electrolyte solution and under the action of a static electric field, without considering convective effects. The numerical solution of the electrodiffusion equations shows a characteristic intersection of the concentration versus distance curves corresponding to the two types of ions. This crossover is explained as a superposition of two interrelated mechanisms: 1) the redistribution of counterions in the double layer under the action of the field and the tangential component of the concentration gradient and 2) the variation of the double layer thickness due to the local electrolyte concentration changes. The original concentration changes are numerically reproduced superposing two configurations. The first with an applied field and an electrolyte concentration lowered with respect to the original value. The second without a field and with electrolyte concentration incremented in the same amount.

I. INTRODUCCIÓN

Una partícula cargada suspendida en una solución electrolítica se encuentra rodeada por una nube de contraiones, que apantallan su carga. El espesor de esta nube, caracterizado por el radio de Debye, depende de la concentración del electrolito. Cuanto mayor sea ésta tanto menor es el radio de Debye, cuyo inverso χ es⁽¹⁾:

$$\chi = \sqrt{\frac{2e^2 N}{k T \epsilon_m}} \quad (1)$$

donde N es la concentración numérica de electrolito, ϵ_m la permitividad absoluta de la solución electrolítica, e la carga elemental y se ha considerado que las valencias de ambos tipos de ion son iguales a uno.

Cuando se aplica un campo eléctrico estático al sistema, se producen redistribuciones de los iones alrededor de la partícula, fenómeno conocido como polarización de contraiones. Las concentraciones de contra y coiones pueden calcularse resolviendo numéricamente las ecuaciones de electrodifusión. En este trabajo se explican los mecanismos que intervienen en dicha polarización, reproduciendo los resultados de las ecuaciones mediante la superposición de distribuciones

de concentración con diferentes espesores de nube y distribuciones de carga.

II. RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES

La distribución de contra y coiones alrededor de una partícula puede obtenerse resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \tilde{\phi}_0 = -[C_0^+ - C_0^-] \frac{e^2}{\epsilon_m k T} \quad (2)$$

donde $\tilde{\phi} = \frac{\phi e}{k T}$ es el potencial eléctrico adimensional y

$C_0^\pm = N e^{\mp \tilde{\phi}_0}$ son las concentraciones. El subíndice 0 indica magnitudes de equilibrio sin campo aplicado y la tilde ~ magnitudes adimensionales.

La integración numérica se realiza desde el infinito hasta la superficie de la partícula⁽²⁾. Los valores iniciales para el cálculo se obtienen a partir de la solución analítica límite para grandes distancias. La constante de integración de las expresiones asintóticas se determina por prueba y error hasta obtener el potencial buscado en la superficie de la partícula (potencial ζ).

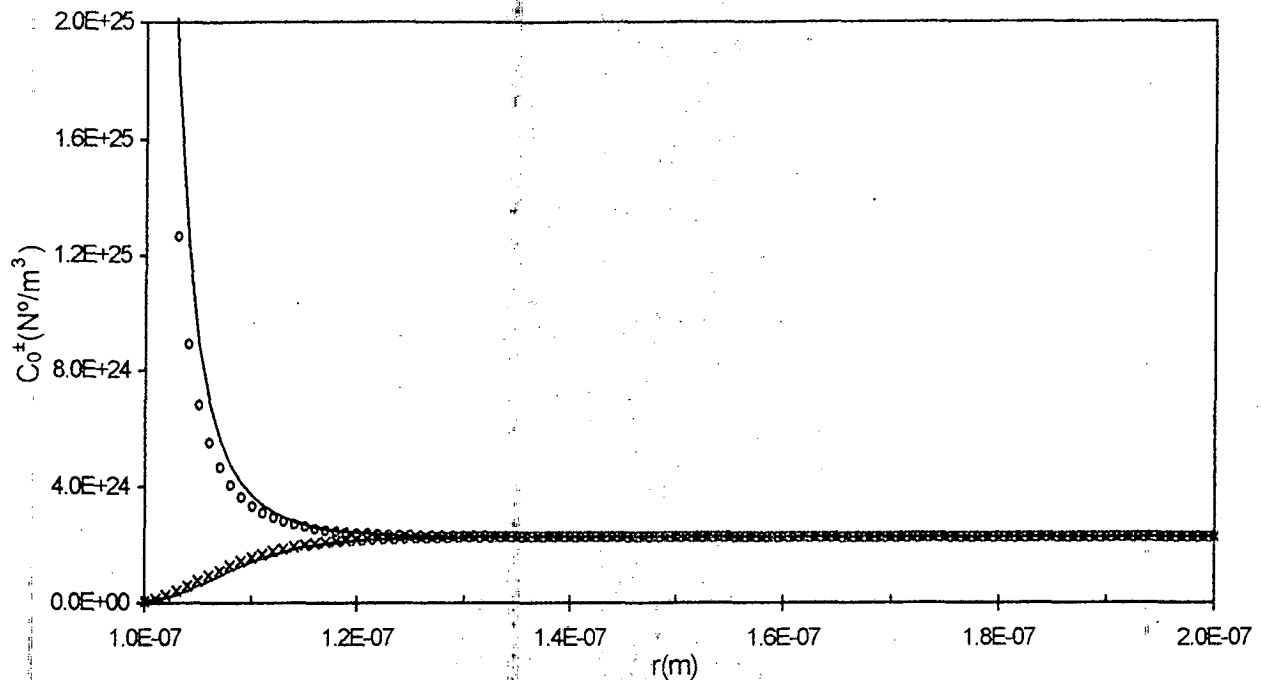


Figura 1. Concentración de equilibrio de contra(o) y coiones(x). Radio de la partícula = $1E-7$ m, potencial $\zeta = -100$ mV, $\chi R = 20$. Los símbolos corresponden a los resultados numéricos y la línea continua a la solución de Debye-Hückel.

Se obtuvieron resultados para el potencial y para las concentraciones de contra y coiones en función del potencial ζ y del producto χR , donde R es el radio de la partícula. Un ejemplo de las concentraciones para ambos tipos de ion aparece en la Fig. 1, en la que los valores numéricos se comparan con la solución analítica de Debye-Hückel⁽³⁾.

Cuando se aplica un campo eléctrico estático al sistema, aparecen flujos iónicos que modifican estas concentraciones. Las nuevas distribuciones se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones de electrodifusión:

$$\begin{aligned} \vec{j}^\pm &= -D^\pm \nabla \tilde{\mu}^\pm \\ \nabla \cdot \vec{j}^\pm &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\nabla^2 \phi = -[C^+ - C^-] \frac{e}{\epsilon_m}$$

donde j^\pm son los flujos de contra y coiones, D^\pm los coeficientes de difusión y $\tilde{\mu}^\pm = \ln \frac{C^\pm}{C_0^\pm} \pm \tilde{\phi}$ los potenciales electroquímicos. En este trabajo no se ha tenido en cuenta la convección de fluido alrededor de la partícula, ya que ésta no modifica sustancialmente los fenómenos que se quieren explicar.

Considerando que el campo eléctrico es débil, se puede escribir:

$$\begin{aligned} C^\pm &= C_0^\pm + \delta C^\pm, \text{ con } \delta C^\pm \ll C_0^\pm \\ \tilde{\mu}^\pm &= \tilde{\mu}_0^\pm + \delta \tilde{\mu}^\pm \\ \tilde{\phi} &= \tilde{\phi}_0 + \delta \tilde{\phi} \end{aligned} \quad (4)$$

donde los términos en δ son proporcionales al campo. Usando este hecho pueden expresarse las ecuaciones en términos de los cambios de los potenciales electroquímicos y del potencial eléctrico, resultando finalmente:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \delta \tilde{\mu}^\pm &= \pm \nabla \tilde{\phi}_0 \cdot \nabla \delta \tilde{\mu}^\pm \\ \nabla^2 \delta \tilde{\phi} &= [(C_0^+ + C_0^-) \delta \tilde{\phi} - C_0^+ \delta \tilde{\mu}^+ \\ &\quad + C_0^- \delta \tilde{\mu}^-] \frac{e^2}{\epsilon_m k T} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{donde } \delta \tilde{\mu}^\pm = \frac{\delta C^\pm}{C_0^\pm} \pm \delta \tilde{\phi}$$

Las condiciones de borde en la superficie de la partícula son:

- Continuidad del cambio de potencial eléctrico:

$$\delta \tilde{\phi} \Big|_{r=R} = \delta \tilde{\phi}_I \Big|_{r=R} \quad (6)$$

donde ϕ_I es el potencial en el interior de la partícula.

- Continuidad del cambio de la componente radial del desplazamiento:

$$\left[\epsilon_m \nabla \delta \tilde{\phi} - \epsilon_I \nabla \delta \tilde{\phi}_I \right] \Big|_{r=R} \cdot \vec{n} = 0 \quad (7)$$

donde ϵ_I es la permitividad de la partícula y. Esta condición expresa que, debido a la difusión, el campo no puede inducir distribuciones superficiales de carga. La distribución de carga de la partícula misma puede ser superficial o no, basta con que tenga simetría radial y no sea modificada por el campo.

- Anulación del flujo radial de iones:

$$\vec{j}^{\pm}(R) \cdot \vec{n} = 0 \quad (8)$$

que expresa que la partícula es aislante.

Un ejemplo de las curvas que se obtienen para los cambios de la concentración de contra y coiones sobre

el eje de simetría y del lado hacia el cual está dirigido el campo, está representado en la Fig. 2. Se observa que ambas curvas se cruzan, fenómeno que también ha sido observado, pero no interpretado, en⁽⁴⁾.

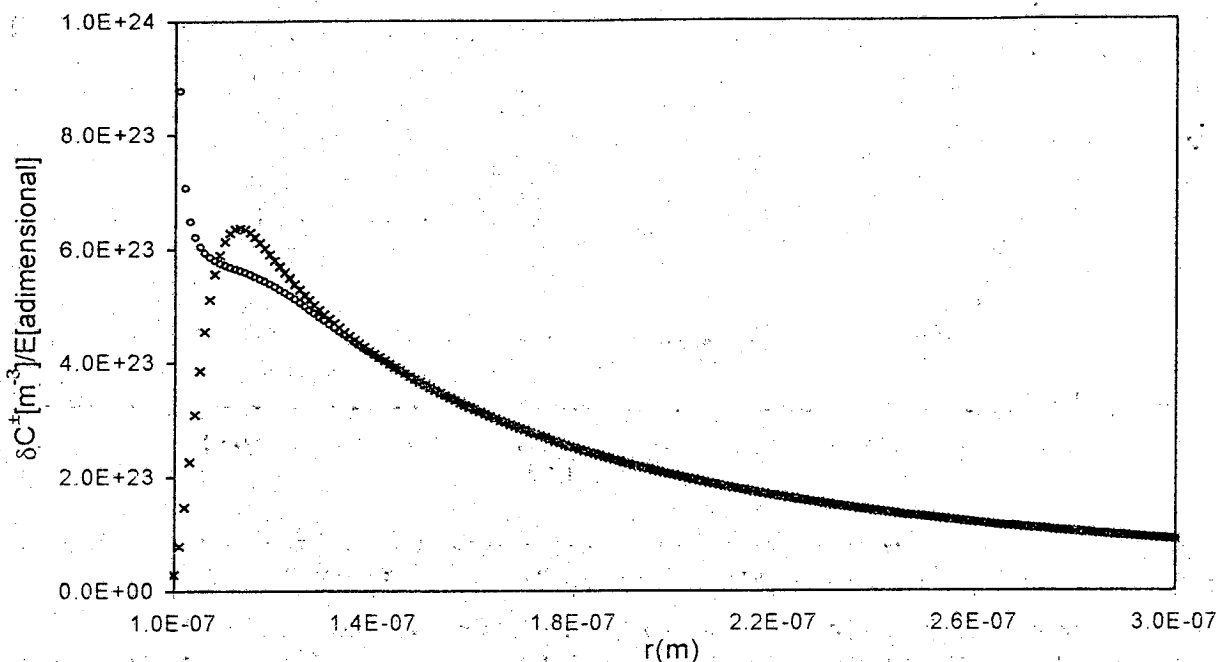


Figura 2. Cambios de concentración de contra(o) y coiones(x) inducidos por el campo, obtenidos a partir de la resolución numérica de las ecuaciones de electrodifusión. Radio de la partícula = $1E-7$ m, potencial $\zeta = -100$ mV, $\chi R = 20$.

III. INTERPRETACION.

En presencia de campo estático aplicado, la partícula está rodeada de una zona cargada relativamente fina (doble capa deformada) y de una gruesa nube neutra. Fig. 2. Para un campo aplicado de izquierda a derecha y partícula cargada negativamente, esta nube consiste en un incremento de concentración de electrolito a la derecha de la partícula y el correspondiente decremento a la izquierda. Su origen se debe a la diferencia de las dependencias espaciales de las concentraciones de contra y coiones. Lejos de la superficie los flujos de ambos signos son prácticamente iguales, aunque de sentido opuesto. Cerca, el flujo de contraiones es mucho mayor que el de coiones debido a que la concentración de estos últimos es muy pequeña.

El cruce que se observa en la Fig. 2 aparece en la zona cercana de la partícula y corresponde a un cambio de la densidad de carga inducida por el campo. Su origen se puede explicar mediante dos fenómenos: la distribución dipolar de iones en la doble capa y la variación de su espesor.

El primero consiste en el desplazamiento de los iones en la doble capa movidos por las componentes tangenciales del campo y del gradiente de concentración. Este proceso genera un aumento de la densidad de carga positiva a la derecha de la partícula y una disminución a la izquierda.

El segundo consiste en la variación del espesor de la doble capa, que disminuye del lado derecho y aumenta del lado izquierdo de la partícula. Este fenómeno se debe a la dependencia del radio de Debye con la concentración del electrolito, ec. (1), y a la variación de dicha concentración alrededor de la partícula. Su resultado es un desplazamiento neto de la carga de los contraiones hacia la izquierda lo que genera, junto con la carga de la partícula, un dipolo orientado en sentido contrario al campo.

Esta interpretación se ha verificado numéricamente representando los cambios de concentración que se obtienen sobre el eje de simetría y a la derecha de la partícula, Fig. 2, mediante la superposición, de las siguientes distribuciones:

$$C^{\pm}(N) - C_0^{\pm}(N) = \underbrace{C^{\pm}(N - \Delta N) - C_0^{\pm}(N)}_{\text{Redistribucion de la carga}} + \underbrace{C_0^{\pm}(N + \Delta N) - C_0^{\pm}(N)}_{\text{Desplazamiento de la nube}} \quad (9)$$

En esta expresión, C_0^{\pm} y C^{\pm} son las concentraciones de contra y coiones de equilibrio y con campo aplicado y ΔN es el cambio de concentración de electrolito sobre la superficie de la partícula. Este valor se obtiene extrapolando hasta dicha superficie la expresión asintótica de las concentraciones, con coeficiente

deducido de la solución numérica del sistema de ecuaciones (5).

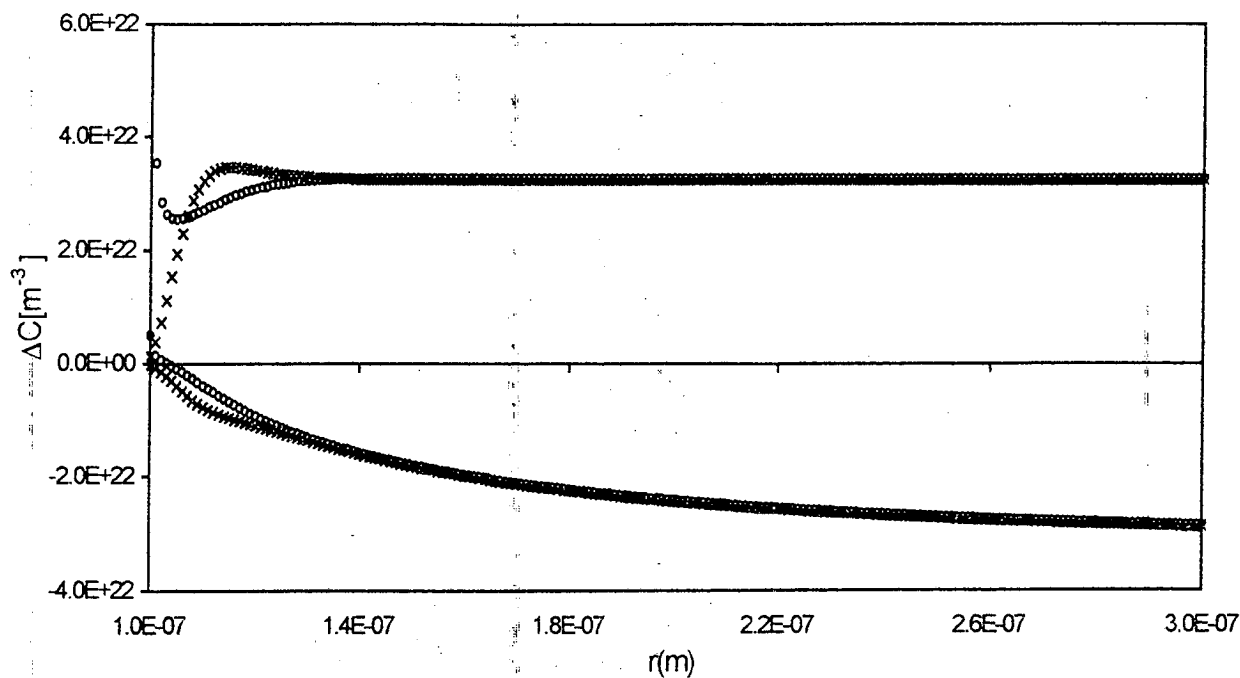


Figura 3. Descomposición de los cambios de concentración. Las curvas superiores corresponden al primer sumando del segundo miembro de ec.(10) y las inferiores al segundo; (o) contraiones y (x) coiones.

El primer término del segundo miembro de la ec.(9) da cuenta de la distribución dipolar de carga inducida por el campo. Para poder analizar solamente el efecto de la redistribución dipolar es necesario eliminar

la deformación de la nube. Por ello se ha considerado que la concentración inicial de electrolito está disminuida en el valor ΔN . Así, al aplicar el campo, la concentración,

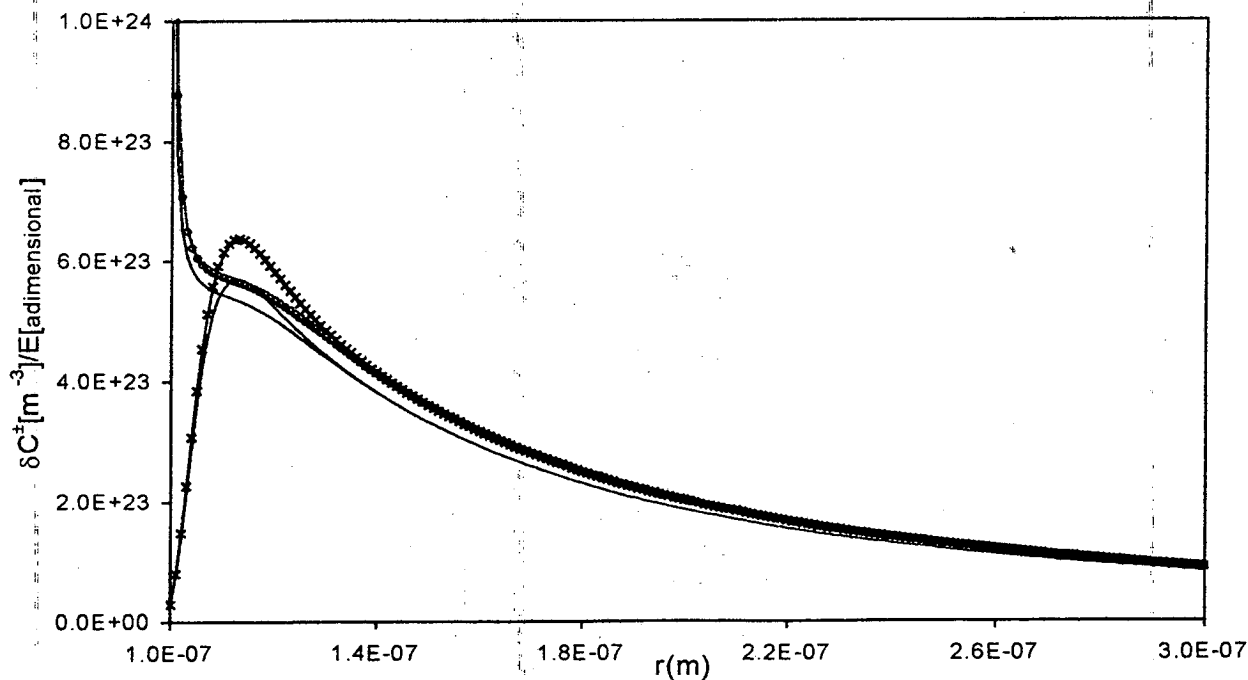


Figura 4. Cambios de concentración de contra(o) y coiones(x). Los símbolos corresponden a los resultados numéricos y las líneas continuas al cálculo por superposición de distribuciones, $E_{adimensional} = 0.04$ y 0.4 para superiores e inferiores respectivamente. Radio de la partícula = $1E-7$ m, potencial $\zeta = -100$ mV, $\chi R = 20$.

que aumenta en ΔN , vuelve a su valor original N quedando solamente el efecto de la distribución dipolar.

El segundo, es debido a la deformación de la nube iónica debida a la variación de la concentración de electrolito a ambos lados de la partícula. Este efecto se calcula considerando una distribución de equilibrio con la concentración de electrolito aumentada en el valor ΔN , lo que reduce el espesor de la doble capa.

En la Fig. 3 se ven por separado las gráficas de los dos términos de la ec.(9). En la Fig. 4 se representa la suma de estos dos términos junto con las curvas originales de los cambios de concentración de iones, Fig. 2. Se observa que la diferencia depende de la intensidad del campo, de forma que la descomposición propuesta en la ecuación ec.(9) describe perfectamente los resultados numéricos en el límite de campos débiles.

La dependencia con el campo se debe a que el sistema de ecuaciones de electrodifusión (5) se ha linealizado en tanto que en el cálculo de los términos de la ec.(9) existe una dependencia cuadrática con el campo. Ella aparece en el término $C^\pm(N - \Delta N)$ y proviene del hecho que ΔN es proporcional al campo.

III. CONCLUSION

Se ha interpretado la forma de las curvas obtenidas numéricamente para los cambios de concentración de contra y coiones cerca de la superficie de una partícula coloidal sometida a la acción de un campo estático. El cruce de estas curvas, que corresponde a un cambio de signo de la densidad de carga inducida, se debe a la superposición de dos fenómenos: la distribución dipolar de iones en la doble capa y la variación de su espesor. Se ha verificado numéricamente que esta interpretación lleva a resultados indistinguibles de los obtenidos por integración directa de las ecuaciones de electrodifusión.

Referencias :

1. Dielectric Phenomena and the Double Layer in Dispersed Systems and Polyelectrolytes, Halsted, Jerusalem, (1974).
2. S. Pedrosa y C. Grosse, Anales de AFA 96, en prensa.
3. Debye & Hückel, Phys. Z., v 24, p 185, (1927).
4. J.J. López García, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, España, (1998).