

Determinación numérica de la conductividad estática de una suspensión electrolítica de partículas cargadas

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

Se calculó la conductividad estática de una serie de suspensiones de partículas cargadas en electrolitos fuertes con dos tipos de iones de igual valencia, sin tener en cuenta efectos convectivos. Para ello se resolvió numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden que describe el comportamiento de los iones en presencia de una partícula esférica cargada y bajo la acción de un campo eléctrico estacionario.

The static conductivity of a series of suspensions of charged particles in strong electrolytes with two types of ions with equal valencies was calculated without considering convective effects. This was done by solving numerically the system of second order differential equations which describe the behavior of ions under the action of the field of a charged particle and a stationary applied field.

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades dieléctricas de suspensiones electrolíticas de partículas esféricas cargadas ha sido objeto de mucho estudio a partir del descubrimiento de su relajación de baja frecuencia (Schwan[1]). Este fenómeno que conduce a valores de la permitividad del orden de miles de unidades dieléctricas para frecuencias del orden del kHz, ha conducido a numerosos modelos teóricos (Schwarz[2], Chew[3], Fixman[4], Grosse[5], Shilov[6]). A pesar que el mecanismo en que estos se basan, la polarización de contraiones, parece satisfactoriamente descrito, los resultados teóricos no logran describir adecuadamente los datos experimentales (Myers [7]). Con el fin de discernir si las discrepancias observadas son debidas a las hipótesis de partida de los modelos teóricos o a las aproximaciones matemáticas contenidas en sus soluciones, se hace necesario recurrir a métodos numéricos. Hasta la fecha sólo hay dos trabajos de este tipo (DeLacey y White [8], y Fixman[9]) que resuelven el problema en el caso más general de campo alterno aplicado. Sin embargo a pesar de resolver exactamente el mismo sistema de ecuaciones, estos trabajos conducen a soluciones diferentes. Esta situación a llevado a encarar nuevamente la solución numérica de este problema.

II. MÉTODO DE CÁLCULO Y RESULTADOS

Como primer paso se calculó el potencial electrostático, ϕ_0 y las concentraciones de los iones positivos y negativos, C_0^\pm , alrededor de una partícula esférica cargada sin campo aplicado. El método numérico de resolución de las ecuaciones diferenciales utilizado es el de Adams-Bashforth predictor corrector de cuarto orden. El algoritmo ha sido implementado en lenguaje C y en sistema operativo Unix, ya que la magnitud del cálculo hace necesario disponer de toda la memoria de la máquina.

La ecuación diferencial a resolver es :

$$\nabla^2 \tilde{\phi}_0 = -z^+ z^- N [e^{-z^+ \tilde{\phi}_0} - e^{+z^- \tilde{\phi}_0}] \frac{e^2}{\epsilon_e k T} \quad (1)$$

$$\text{donde } \tilde{\phi} = \frac{\phi e}{k T} \quad (2)$$

donde N es la concentración volumétrica de sal, z^+ y z^- las valencias de cada tipo de ión y ϵ_e la permitividad del electrolito.

La integración se realiza desde el infinito hasta la superficie de la partícula. Se inicia calculando un valor del potencial a partir de la solución analítica límite para grandes distancias. Como el método numérico es de cuarto orden se precisa conocer la solución en otros tres puntos que se obtienen con el método de Runge Kutta. La constante de integración de las expresiones asintóticas se determina por prueba y error hasta que se obtiene el potencial $\zeta = \phi_0(R)$ buscado.

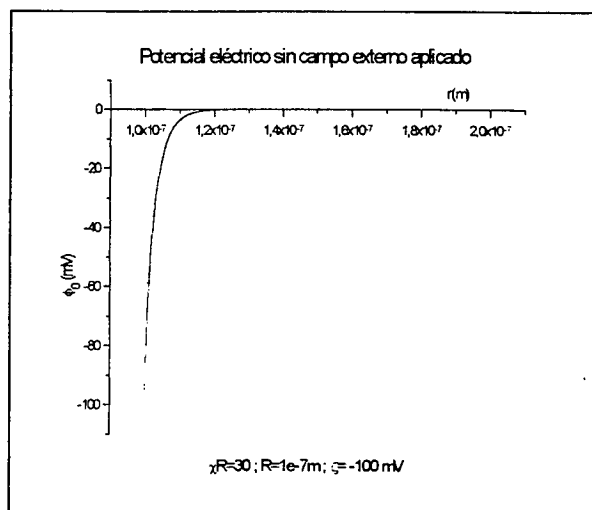


Figura (1) - Potencial eléctrico como función de la distancia sin campo externo aplicado.

Se obtuvieron resultados para el potencial y para las concentraciones de contra y coiones:

$$C_0^\pm = z^\pm N e^{-z^\pm \bar{\phi}_0} \quad (3)$$

para diferentes valores de los parámetros ζ y de χR , donde χ es la inversa del radio de Debye:

$$\chi = \sqrt{\frac{z^+ z^- (z^+ + z^-) e^2 N}{k T \epsilon_e}} \quad (4)$$

y R es el radio de la partícula. Un ejemplo de los resultados puede verse en las Figuras (1) y (2).

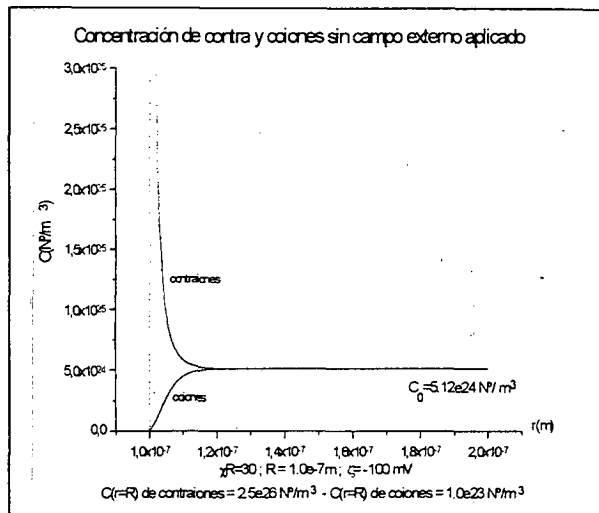


Figura (2) - Concentración de contra y coiones como función de la distancia sin campo aplicado

Los resultados se compararon con los calculados por Guggenheim [10], obteniéndose un excelente acuerdo, Figura (3).

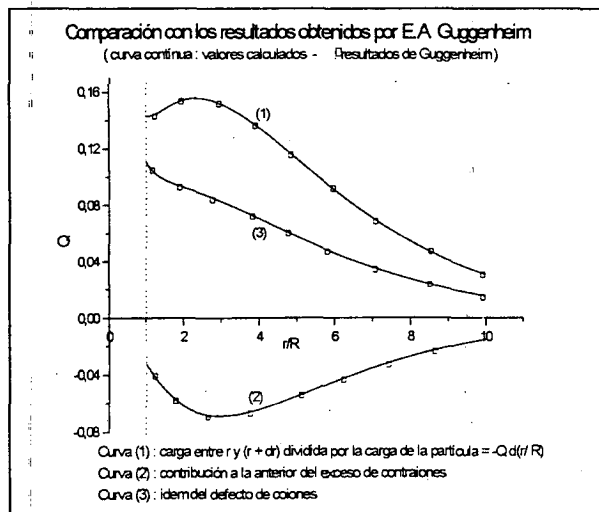


Figura (3) - Comparación con los resultados obtenidos por Guggenheim [9].

Cuando se aplica un campo estático, conviene expresar las ecuaciones a resolver en función de las variaciones de los potenciales electroquímicos y del potencial eléctrico:

$$\nabla^2 \bar{\mu}^\pm = \pm z^\pm \nabla \bar{\phi}_0 \cdot \nabla \bar{\mu}^\pm \quad (5)$$

$$\nabla^2 \bar{\phi} = [(z^+ C_0^+ + z^- C_0^-) \bar{\phi} - z^+ C_0^+ \bar{\mu}^+ + z^- C_0^- \bar{\mu}^-] \frac{e^2}{\epsilon_e k T} \quad (6)$$

$$\text{donde } \bar{\mu}^\pm = \frac{\bar{\mu}^\pm}{C_0^\pm} \pm z^\pm \bar{\phi} \quad (7)$$

Estas ecuaciones corresponden a un desarrollo de primer orden en el campo aplicado. Como se ve en las mismas, para resolverlas es necesario utilizar los resultados obtenidos anteriormente para el potencial eléctrico sin campo aplicado.

Escribimos las soluciones en la forma:

$$\phi = \phi_{\text{inhomogenea}} + c \cdot \phi_{\text{homogenea}} \quad (8)$$

donde la constante c se determina a partir de las condiciones de borde sobre la superficie de la partícula:

- Continuidad del potencial eléctrico:

$$\phi_i|_{r=R} = \phi_e|_{r=R} \quad (9)$$

- Desplazamiento radial discontinuo:

$$-\epsilon_e \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial r} \right|_{r=R} + \epsilon_i \left. \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right|_{r=R} = \text{carga superficial} \quad (10)$$

- Anulación del flujo radial de iones:

$$\vec{j}^\pm(R) \cdot \vec{n} = 0 \quad (11)$$

El método de solución consiste integrar las funciones homogénea e inhomogénea desde el infinito hasta la superficie de la partícula, utilizándose para iniciar el cálculo los valores que toman las expresiones analíticas asintóticas de las mismas. Las constantes c se determinan a partir del valor de las funciones sobre la superficie de la partícula y de las condiciones de borde.

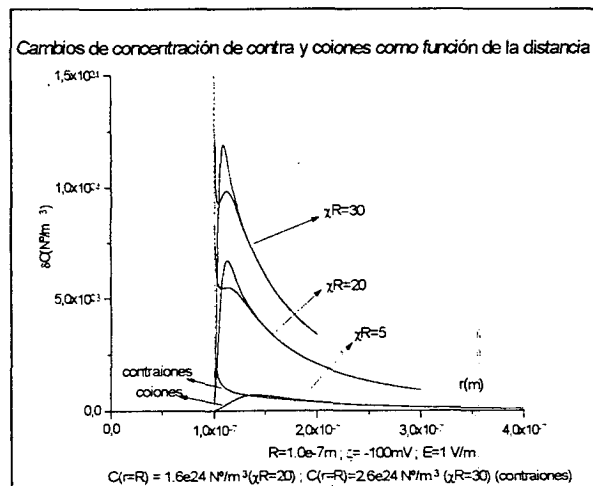


Figura (4) - Concentración de contra y coiones como función de la distancia, con un campo eléctrico externo aplicado de 1 V/m, para distintos valores de χR .

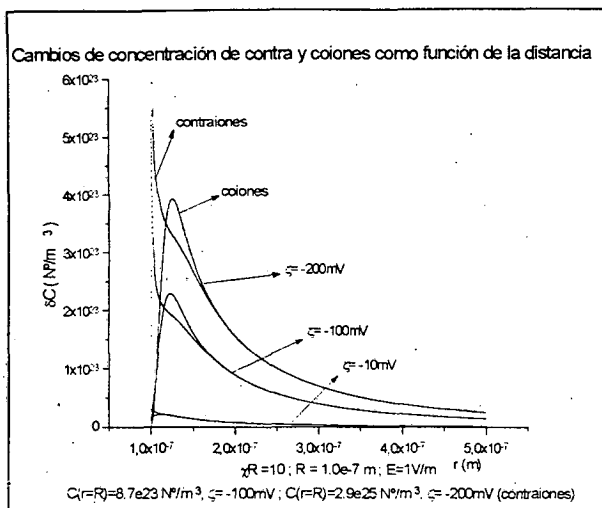


Figura (5) - Concentración de contra y coiones como función de la distancia, con un campo eléctrico externo aplicado de 1 V/m, para distintos potenciales ζ .

El sistema se resolvió para diferentes valores de χR y del potencial ζ . Algunos resultados se muestran en las Figuras (4) y (5). Las variaciones de las concentraciones de contra y coiones se calcularon así a partir del potencial eléctrico sin campo aplicado, las variaciones de los potenciales electroquímicos y del potencial eléctrico.

En la Figura (6) se ve una curva de concentración de contra y coiones, con un campo estático aplicado.

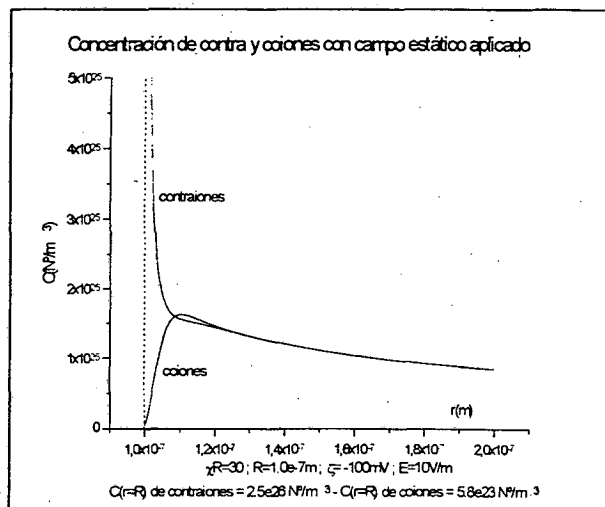


Figura (6) - Concentración de contra y coiones como función de la distancia con un campo estático aplicado de 10 V/m

Finalmente se calculó la conductividad estática, $\sigma(0)$ del sistema a partir del coeficiente dipolar, $d(0)$:

$$\sigma(0) = \sigma_e(0) + 3\nu\sigma_e(0)d(0) \quad (12)$$

el que se obtuvo a partir del comportamiento límite del potencial a gran distancia de la partícula. En esta ecuación ν es la fracción de volumen ocupada por las

partículas en la suspensión (en nuestro caso $\nu=0.1$) y $\sigma_e(0)$ es la conductividad estática del electrolito.

Los valores calculados del coeficiente dipolar y la conductividad se muestran en las Figuras (7) y (8) junto con valores calculados usando el modelo teórico de Shilov[6].

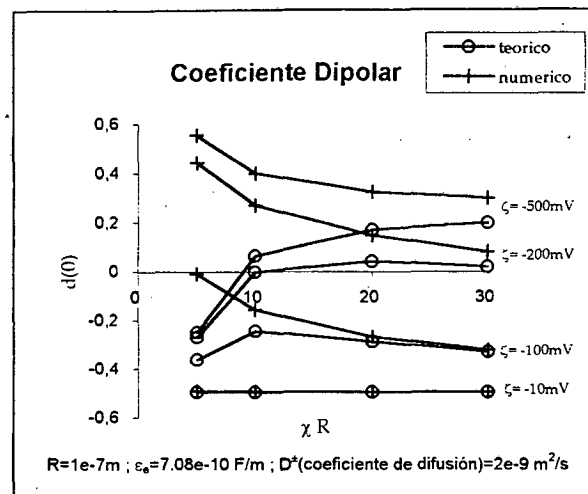


Figura (7) - Momento dipolar estático como función de χR , para distintos potenciales ζ .

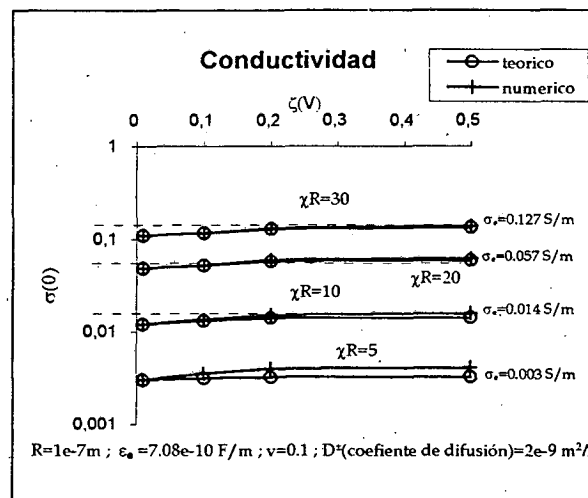


Figura (8) - Conductividad estática como función del potencial ζ , para distintos valores de χR .

III. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para el momento dipolar presentan el comportamiento esperado para partículas poco cargadas ($d(0) \rightarrow -0.5$ cuando $\zeta \rightarrow 0$) y para partículas relativamente grandes y fuertemente cargadas en electrolitos de alta conductividad ($d(0) \rightarrow 0.25$ cuando $|\zeta| > 200$ mV y $\chi R > 30$).

Los resultados para la conductividad muestran que el modelo teórico de Shilov[6] sólo es satisfactorio cerca de estos mismos límites.

En este momento se está resolviendo el problema con campo estático pero incluyendo efectos convectivos, los que agregan al cálculo un grado de

complejidad bastante elevado ya que el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver se torna acoplado.

Referencias :

1. H.P.Schwan, G.Schwarz, J.Maczuk, H.Pauly, J.Phys.Chem., v 66, p 2626, (1962).
2. G.Schwarz, J.Phys.Chem., v 66, p 2636, (1962).
3. W.C.Chew y P.N.Sen, J.Chem.Phys., v 77, p 4684, (1982).
4. M.Fixman, J.Chem.Phys., v 78, p 1483, (1983).
5. C.Grosse y K.R.Foster, J.Phys.Chem., v 91, p 3073, (1987).
6. V.N.Shilov y S.S.Dukhin, Kolloidn. Zhurn., v 32, p 117 y p 293 (1970). S.S.Dukhin and V.N.Shilov, Dielectric Phenomena and the Double Layer in Dispersed Systems and Polyelectrolytes, Halsted, Jerusalem, (1974).
7. Myers D.F., Saville D.A. , J. Colloid Interface Sci., v 131, p 461, (1989).
8. DeLacey y L.R.White, J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2, v 22, p 2007, (1981).
9. M.Fixman, J.Chem.Phys., v 78, p 1483, (1983).
10. E.A.Guggenheim, "The accurate numerical solution of the Poisson-Boltzmann Equation", New York 1962