

PERFILES DE DENSIDAD PARA LA INTERFACE ELECTRODO-SUSPENSION
DE MACROIONES

J. N. Herrera y O. L. Fuchs

Escuela de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma
de Puebla, Apdo. Postal 1152, C.P. 72000, Puebla, México

J. L. Carrillo

Depto. de Física del Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma
de Puebla, Apdo. Postal J-48, C. P. 72570. Puebla, México.

Las dispersiones acuosas de partículas cargadas en presencia de superficies exhiben cierta estructura que se manifiesta en las propiedades ópticas y eléctricas de la interface. En este trabajo mediante un procedimiento paramétrico y tomando como punto de partida la Aproximación Esférica Media, derivamos expresiones analíticas sencillas para las cantidades físicas de interés de la interface.

En los últimos años se ha incrementado notablemente el interés por el estudio de los sistemas Coulombianos y en particular por las dispersiones de partículas coloidales. Estos sistemas han sido estudiados extensivamente tanto teórica como experimentalmente, sin embargo, la gran mayoría de los estudios se refieren a las propiedades físicas de las dispersiones coloidales en el volumen.¹

La Aproximación Esférica Media (MSA) permite describir con buena exactitud las propiedades físicas de volumen de una dispersión coloidal hasta concentraciones moderadas.² En la actualidad el interés en la investigación de estos sistemas se ha enfocado en la problemática que aparece cuando la suspensión se encuentra en presencia de superficies limitadoras. En estas condiciones el problema de la doble capa y el de interacción entre dobles capas adquiere una gran relevancia dado que sirve como punto de partida para el estudio de problemas complejos como pueden ser la estabilidad de coloides en presencia de electrolitos, la saturación de la capacidad de solvatación de los solventes, las concentraciones óptimas para procesos catalíticos, etc. También el problema de la doble capa sirve como una aproximación al estudio de la dinámica de estructuras en sólidos.³

El carácter molecular del solvente y el efecto de este sobre la interacción entre macroiones, y entre macroiones y la superficies, son aspectos que aún no

son bien entendidos y se piensa que los modelos usados hasta ahora son muy pobres como para reflejar algunas características que son determinantes sobre todo en condiciones extremas de altas concentraciones y densidades de carga sobre las superficies. La introducción de características realistas en los modelos complica demasiado el tratamiento teórico del sistema haciendo necesario, la mayoría de las veces, un trabajo numérico muy extenso. Se han propuesto algunos métodos alternativos para evitar el trabajo numérico extenso. La mayor parte de estos consisten en aproximaciones basadas en MSA que permiten un tratamiento analítico. Cuando el tamaño de los iones es grande comparado con las dimensiones atómicas, i.e. considerando una suspensión de macropartículas, se introduce la dificultad de tener que describir la interacción entre macroiones lo cual significa tomar en cuenta la interacción entre dobles capas.⁴

El modelo primitivo de este sistema consiste en considerar la superficie cargada como un macroión de dimensiones mucho mayores que las de las macropartículas cargadas ($D \gg \sigma$), el solvente es modelado como un medio de constante dieléctrica efectiva ϵ y los macroiones son concebidos como esferas duras con una carga Z localizada en su centro.

En este trabajo se analiza una extensión al modelo primitivo, la cual consiste fundamentalmente en introducir

los efectos de estructura del solvente y las propiedades microscópicas del electrodo por medio de una constante dieléctrica efectiva de la interface. La función de distribución simple o perfil de densidad reducido a una distancia x de la superficie cargada en la MSA esta dada por:

$$g_1(x) = \begin{cases} 0 & x < \sigma \\ g_0(x) \pm bf(x-\sigma/2) & x > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

donde $g(x)$ es el perfil de esferas duras cerca de una pared con $b=E/(\epsilon\kappa KT)$, donde κ^2 es la intensidad iónica, ϵ es la constante dieléctrica, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y $f(t)$ es obtenida de la inversión de la ecuación

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-sx} f(x) dx = \frac{s}{s^2 + 2(\Gamma\sigma)s + 2(\Gamma\sigma)^2(1-e^{-s})} \quad (2)$$

con $\Gamma = ((1+2\kappa\sigma)^{1/2} - 1)/2\sigma$. A bajas concentraciones la ecuación (1) se simplifica a la expresión.

$$g_1(x) = \begin{cases} 0 & x < \sigma/2 \\ 1 \pm be^{-x(x-\sigma/2)} & x > \sigma/2 \end{cases} \quad (3)$$

En un trabajo previo esta última expresión es modificada por un proceso paramétrico⁶ de la manera siguiente: La forma funcional de MSA se parametriza modificando la amplitud de la distribución y la longitud inversa de apantallamiento del potencial de la fuerza promedio asociado^{1,4}, determinando los parámetros mediante la imposición de dos condiciones físicas (como se discute en detalle en la referencia 6), obteniéndose

$$g_1(x) = \begin{cases} 0 & x < \sigma/2 \\ 1 \pm abe^{-\alpha x(x-\sigma/2)} & x > \sigma/2 \end{cases} \quad (4)$$

y α satisface la ecuación

$$(\alpha\kappa)^3 [\kappa^2\sigma^3 - 6\sigma] + (\alpha\kappa)^2 [3\kappa^2\sigma - 6] + 6(\alpha\kappa)\kappa^2\sigma + 6\kappa^2 = 0 \quad (5)$$

En este trabajo se hace una extensión al procedimiento paramétrico mencionado, que nos permite analizar el caso de un sistema de macropartículas cargadas.

Usualmente se caracteriza la interface entre la superficie electrificada y la suspensión iónica mediante dos

cantidades físicas: una constante dieléctrica efectiva y una capacitancia diferencial, esta última está definida por:

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (6)$$

La diferencia de potencial V a través de la doble capa está determinada por la expresión

$$V = \phi(0) = \frac{\sigma E}{2\epsilon} + \phi(\sigma/2) \quad (7)$$

donde

$$\phi(x) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_i z_i \rho_i \int_x (t-x) g_1(x) dt \quad (8)$$

La capacitancia diferencial, ec. (6), calculada con las expresiones (4), (7) y (8) no contiene explícitamente el carácter molecular del solvente ni de las interacciones de este con los iones y el electrodo. A fin de incorporar la contribución de la interacción electrodo solvente a la capacitancia diferencial, Rosinberg ha propuesto la siguiente expresión semiempírica⁷.

$$C_d = \frac{\epsilon}{2\pi} \left(\sigma + \frac{\epsilon-1}{\lambda} \sigma_s \right)^{-1} \quad (9)$$

donde σ es el diámetro del solvente y λ es la solución de la ecuación

$$16\epsilon = \lambda^2(1+\lambda)^4$$

Suponiendo que la capacitancia diferencial equivalente debida a todas las interacciones puede ser escrita aproximadamente como

$$C^{-1} = \sum_j C_j^{-1} \quad (10)$$

y considerando solamente las contribuciones más importantes, ie. la obtenida a partir de la ec. (7) y la dada por la ec. (9) se obtiene:

$$C_d = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\kappa}{\frac{1}{2} \kappa \sigma \left(\frac{\epsilon}{\epsilon^*} \right) + 1} \quad (11)$$

en esta expresión ϵ^* es la constante dieléctrica efectiva de la capa difusa dada por

$$\epsilon^* = \epsilon \left[2 \frac{(\alpha-1)}{\alpha\sigma} (1+\Gamma\sigma) + \frac{\epsilon-1}{\lambda} \frac{\sigma_s}{\sigma} + 2 \left(1 - \frac{\sigma\Gamma^2}{\kappa} \right) \right]^{-1} \quad (12)$$

Este procedimiento permite analizar mediante (11) y (12) las cantidades físicas de la doble capa. Los resultados que se obtienen de estas expresiones, en el límite de carga cero, para electrolitos z-z están en buen acuerdo cuantitativo con los resultados experimentales^{6,8}.

Como se mencionó antes, el considerar una suspensión de macroiones, en vez de una solución iónica donde los diámetros promedio ión-solvente son del mismo orden, implicaba considerar la interacción entre dobles capas. Para visualizar esto establezcamos las diferencias fundamentales entre iones y macroiones. En la imagen de la teoría de Debye-Huckel los iones pueden ser considerados como partículas puntuales y uno de ellos escogido arbitrariamente puede servir como ión de prueba, además la movilidad de ellos permite que el estado de equilibrio termodinámico y electrostático se establezcan rápidamente. Si el radio de los iones es decenas de veces más grande que el radio del solvente y su masa es grande entonces la movilidad es menor (el modelo adiabático es en tales condiciones apropiado), y entonces aparecen estados de agregación propios como son la sedimentación, la coagulación, etc.^{1,9}

A pesar de las diferencias mencionadas entre dispersiones de macropartículas y soluciones iónicas en el límite de muy bajas concentraciones el modelo primitivo^{1,4,10} puede seguir siendo utilizado. Con el fin de que algunos aspectos aún no bien entendidos de la interacción entre dobles capas. Es de esperarse que el radio del macroión tenga una influencia importante en las propiedades eléctricas de la doble capa, en particular ésta debe manifestarse en la capacitancia diferencial y en la constante dieléctrica efectiva. Con la modificación semiempírica incorporada en la capacitancia diferencial ec. (10), el modelo aquí usado para el análisis de la interface electrodo - suspensión es el siguiente:

Se considera a las macropartículas de la suspensión como esferas duras cargadas de diámetro promedio σ , inmersas en un solvente de constante dieléctrica ϵ y diámetro promedio σ_s en presencia de una superficie plana infinita y cargada.

En la ref. 6 se analizan los perfiles de densidad para la doble capa en una solución iónica. El análisis del presente trabajo pretende ser un complemento en el siguiente sentido. Las macropartículas cargadas en suspensión se comportan aproximadamente dentro del modelo adiabático como electrodos que

generan en torno a si mismas una doble capa de iones y dipolos, así entonces para describir la interacción entre dobles capas, ie., una suspensión de macropartículas cargadas es necesario tener una idea completa de como se modifican las propiedades físicas de la doble capa para diferentes diámetros iónicos y diferentes diámetros del solvente. De ésta manera si se cuenta con una descripción de la doble capa para diferentes geometrías del electrodo se tendría una descripción aproximada dentro de las limitaciones del modelo para una suspensión de macroiones.

Los valores numéricos aquí usados para los diámetros de los iones y el solvente son representativos de una amplia variedad de coloides y solventes. Las concentraciones molares también son representativas de un amplio rango de concentraciones posibles en diferentes sistemas de dispersiones de coloides.

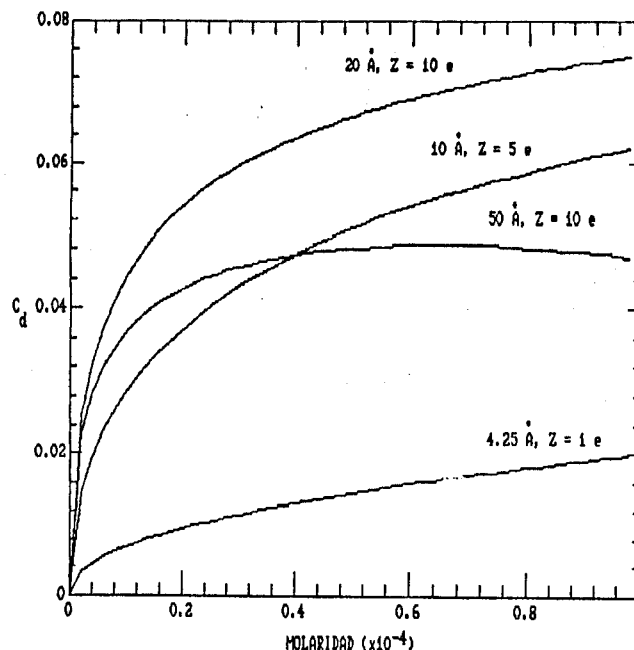


Figura 1. Capacitancia diferencial vs. molaridad para diferentes diámetros iónicos.

En la figura 1. se muestra el comportamiento de la capacitancia diferencial calculada con la ec.(11), para sistemas cuya temperatura es $T=298$ K y constante dieléctrica de bulo del solvente $\epsilon=78.4$, para un mismo rango de valores de la concentración pero diferentes diámetros de los iones.

Observece que la dependencia en el diámetro es muy marcada. En la curva inferior aparece el comportamiento de la capacitancia diferencial típica de una solución iónica (NaCl en H₂O); a medida que el diámetro iónico crece, para la misma concentración, el valor de capacitancia se incrementa también, pero para diámetros del orden de 20 veces el diámetro del solvente dicha capacitancia presenta un decremento.

En la figura 2. se muestra como varía la capacitancia diferencial si el diámetro del solvente crece, para una solución de iones de diámetro $\sigma=20\text{Å}$ y carga $Z=10e$, ahí puede notarse que la capacitancia diferencial disminuye a medida que aumenta el diámetro del solvente, los diámetros y las cargas aparecen especificados en la figura.

En la figura 3 se grafica la constante dieléctrica efectiva como función de la concentración a la temperatura de 298K, para diferentes diámetros iónicos y para el valor del diámetro del solvente de 2.76Å. Observece que para los diámetros que se especifican en la figura el comportamiento de la constante dieléctrica es decreciente en todos los casos con diferentes pendientes. La carencia de resultados experimentales impide un análisis comparativo, no obstante se debe tomar en cuenta que las sencillas del modelo y las aproximaciones usadas en este trabajo pueden ser el origen de este comportamiento.

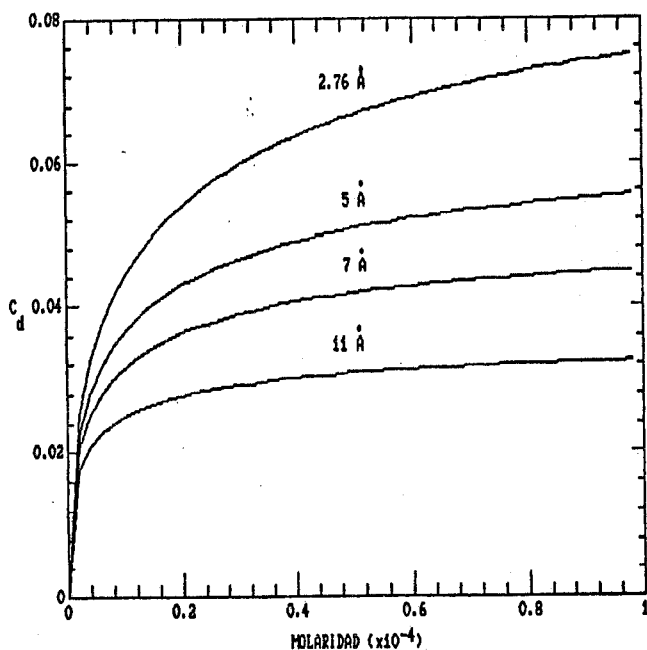


Figura 2. Capacitancia diferencial vs. molaridad para diferentes diámetros del solvente.

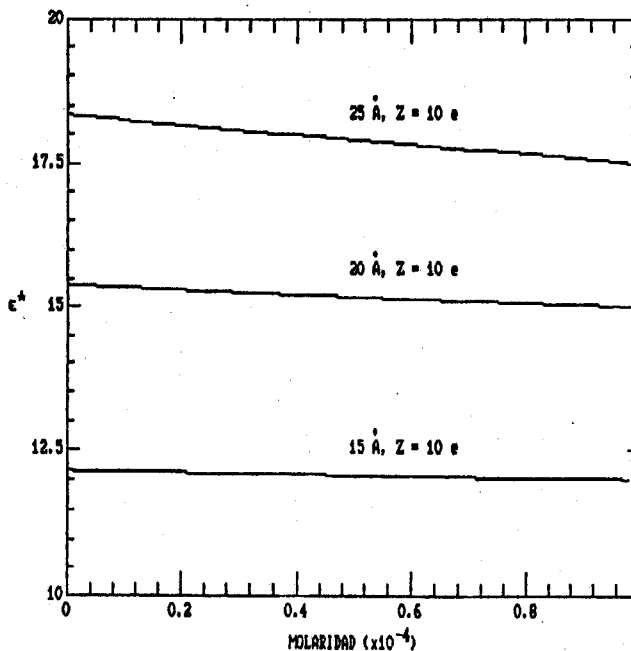


Figura 3. Constante dieléctrica efectiva vs. molaridad para diferentes diámetros iónicos.

Agradecemos el financiamiento parcial del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT y de la Dirección General de Intercambio Científico y Superación Académica de la Secretaría de Educación Pública D.G.I.C.S.A. SEP.México.

1. I. Sogami and N. Ise, *J. Chem. Phys.*, **81**,6320(1984).
2. J. P.Hansen and J. B. Hayter, *Mol. Phys.* **46**,651(1982); L. Blum, *J. Phys. Chem.*, **81**,136(1977).
3. S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, and P.Pincus, *J. Chem. Phys.*, **80**,5776(1984).
4. M. Medina-Noyola and D A. McQuarrie, *J. Chem. Phys.* **73**,6279(1980); M. Lozada-Cassou, *J. Chem. Phys.* **80**, 3344(1984).
5. D. Henderson, J barojas, and L. Blum, *Proceedingsof Second Escuela Mexicana de Física Estadística, EMFE2(1985)* pp.1-100.
6. J.N. Herrera and J.L. Carrillo, *Phys Lett.* **A130**,243(1988).
7. M. L. Rosinberg, Ph. D. Theses, *Universite Pierre et Marie Curie*, 1983.
8. W. Schmickler and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **80**,3381(1984).
9. E. D. Schikin, A. V. Pertsov, E. A. Améline, *Química Coloidal* Ed. Mir. 1988.
10. E.J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek *Theory of stability of Lyophobic Colloids* Ed. Elsevier Amsterdam, 1984.