



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE FÍSICA

*SOLUCIÓN A LA FORMULACIÓN INTEGRAL DE LA TEORÍA COLOIDAL URMGC
EN DIVERSAS GEOMETRÍAS*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

Lic. en Física José Marcelo Padrón Zamora

ASESOR DE TESIS

Dr. Enrique González Tovar

San Luis Potosí, S.L.P
Febrero 2022

Solución a la formulación integral de la teoría
coloidal URMGC en diversas geometrías

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

José Marcelo Padrón Zamora

17 de julio de 2023



Solución a la formulación integral de la teoría URMGC en diversas geometrías por José Marcelo Padrón Zamora se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.

Resumen

En este trabajo teórico se presenta un análisis exhaustivo de las propiedades estructurales y electrostáticas de la doble capa eléctrica en el marco de la teoría URMG (Unequal-Radius Modified Gouy-Chapman). El presente estudio se llevó a cabo considerando interfases cargadas con las geometrías que se encuentran más frecuentemente en sistemas reales, a saber: plana, cilíndrica y esférica. El problema general de un *colloide* electrificado, inmerso en un electrolito, y que origina la distribución iónica que se conoce, precisamente, como la *doble capa eléctrica* (DCE), tiene una importancia destacadísima en la fisicoquímica, debido a su relación directa con una gran multitud de fenómenos fundamentales y de aplicaciones biológicas, médicas y tecnológicas. Por lo anterior, el desarrollo de una descripción teórica adecuada de este tipo de materia “blanda” ha simbolizado uno de los objetivos centrales en la ciencia coloidal desde hace más de un siglo. Como es bien sabido, la teoría clásica y más conocida de la DCE está basada en la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB), la cual supone un modelo electrolítico con iones *puntuales*. Esta sencilla representación fue “ligeramente retocada” en 1982 por Valleau y Torrie [1], quienes en su nuevo formalismo introdujeron especies iónicas de naturaleza “semi-puntual”; esto es, iones que interactúan entre ellos como cargas puntuales, pero que, en relación con el electrodo cargado, se comportan como si fuesen *esferas duras* (con un radio que depende de la especie en cuestión, sea esta catiónica o aniónica). En este punto, es muy importante recordar que el formalismo original de PB se distingue por predecir un comportamiento *monotónico* en todas las propiedades de la DCE, tanto las estructurales y electrostáticas como las termodinámicas. Así, la gran relevancia de la teoría de URMGC ha sido que, tras su aparición, se han podido observar diversos comportamientos *no monotónicos* en las distribuciones iónicas, en el potencial electrostático promedio y en la carga acumulada, para electrodos planos y esféricos [1, 2], los cuales solo habían sido evidenciados previamente por teorías más sofisticadas que PB y URMGC, y que incorporan el tamaño iónico de manera consistente. De las peculiaridades no monotónicas ya mencionadas, dos de ellas serán de especial interés en esta investigación y son las denominadas como Reversión de Carga (RC) y Amplificación de Carga (AC). En este contexto, en las páginas siguientes se reportará un análisis muy amplio de la DCE sustentado en una novedosa *formulación integral* de la teoría de URMGC (que difiere de la típica expresión diferencial de la ecuación de PB), generalizada (y resuelta numéricamente) para geometrías plana, cilíndrica y esférica. Las cualidades más destacables de nuestra investigación son (a) su carácter general en lo que se refiere a geometría de la DCE, (b) su énfasis en el estudio de las anomalías de RC y AC, y (c), especialmente, *que significa el primer tratamiento publicado en la*

literatura acerca de la DCE cilíndrica en el marco de la teoría URMGC.

El contenido de esta tesis está dividido en los siguientes capítulos. Primeramente, se incluye una introducción al problema de la DCE. Ahí se hace una descripción muy detallada de los sistemas coulómicos a estudiar y, además, se revisan sucintamente los modelos y teorías precursores más relevantes. Asimismo, se dedica una sección completa a la introducción y discusión de los intrigantes fenómenos de Reversión y Amplificación de Carga. Por último, en este capítulo inicial se deduce, de manera “fenomenológica”, la famosa ecuación de Poisson-Boltzman. A continuación, sigue un capítulo de gran trascendencia asociado a la formulación integral de la teoría URMGC, en donde se deduce la correspondiente *ecuación integral* generalizada. Como complemento necesario de esta parte de la tesis, se explica detalladamente el método numérico de Picard, que fue empleado para resolver, con rapidez y precisión, la ecuación integral de URMGC en geometrías plana, cilíndrica y esférica. En el capítulo de Resultados se incluye un conjunto muy extenso de datos numéricos para una enorme cantidad de sistemas electrodo-electrolito, en donde se variaron la geometría de la DCE, las valencias y “radios” iónicos, el radio del electrodo (para los casos cilíndrico y esférico), y el potencial superficial. En particular, esta vasta examinación intentó dilucidar la influencia de la geometría y de los demás parámetros del sistema en la ocurrencia de RC y AC. Al final del capítulo, se resumen los principales hallazgos y aportaciones de esta extensa indagación. Entre ellos, queremos insistir en que aquí se presenta, por vez primera, la solución al esquema teórico de URMGC en geometría cilíndrica, lo que le da un valor agregado muy especial a esta obra. Finalmente, el último capítulo contiene nuestras conclusiones y algunas perspectivas que se desprenden de esta tesis. En los apéndices se pueden encontrar (i) una discusión de los fundamentos de los métodos de Iteración de Punto Fijo y de Picard, (ii) el listado (con comentarios) del programa en FORTRAN, escrito ex profeso para obtener los resultados de esta tesis, así como (iii) un recuento de los valores típicos de los parámetros y de la función de inicio empleados en la solución numérica de la ecuación integral generalizada de URMGC.

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Los coloides y la doble capa eléctrica	7
1.2. Más sobre la trascendencia de la reversión y de la amplificación de carga	11
1.3. Una breve revisión del desarrollo de modelos y esquemas teóricos para la doble capa eléctrica	12
1.4. Investigaciones relevantes previas acerca del problema de la DCE	15
1.5. Una deducción fenomenológica de distribución de Boltzmann	17
2. Teoría	22
2.1. Relaciones generales y la ecuación integral de la teoría URMGC para la DCE en tres geometrías	22
2.1.1. Algunas relaciones generales para la teoría URMGC en geometrías esférica, cilíndrica y plana	22
2.1.2. La teoría URMGC para una DCE con geometría esférica	25
2.1.3. La teoría URMGC para una DCE con geometría cilíndrica	34
2.1.4. La teoría URMGC para una DCE con geometría plana	38
2.1.5. Una expresión generalizada para la forma integral de la teoría URMGC para la DCE esférica, cilíndrica y plana	42
2.2. La densidad de carga acumulada y la densidad de carga superficial	44
2.2.1. Geometría esférica	44
2.2.2. Geometría Cilíndrica	47
2.2.3. Geometría plana	49
2.2.4. Expresiones generalizadas para la densidad de carga acumulada y para la densidad de carga superficial para la DCE esférica, cilíndrica y plana	51
2.3. Tratamiento numérico de la ecuación integral generalizada de URMGC: el Método de Picard	52
3. Resultados	57
3.1. Sistema -1:1	57
3.1.1. Caso esférico	58
3.1.2. Caso Cilíndrico	59
3.1.3. Caso plano	61
3.2. Sistema 1:-1	63
3.2.1. Caso esférico	63

3.2.2. Caso Cilíndrico	64
3.2.3. Caso plano	66
3.3. Sistema -2:2	68
3.3.1. Caso esférico	68
3.3.2. Caso Cilíndrico	69
3.3.3. Caso plano	71
3.4. Sistema 2:-2	74
3.4.1. Caso esférico	74
3.4.2. Caso Cilíndrico	75
3.4.3. Caso plano	77
3.5. Sistema -1:2	80
3.5.1. Caso esférico	80
3.5.2. Caso Cilíndrico	81
3.5.3. Caso plano	83
3.6. Sistema -1:3	84
3.6.1. Caso esférico	84
3.6.2. Caso Cilíndrico	86
3.6.3. Caso plano	87
3.7. Sistema -2:1	88
3.7.1. Caso esférico	89
3.7.2. Caso Cilíndrico	90
3.7.3. Caso plano	92
3.8. Sistema -3:1	93
3.8.1. Caso esférico	93
3.8.2. Caso Cilíndrico	95
3.8.3. Caso plano	96
3.9. Sistema 1:-2	97
3.9.1. Caso esférico	98
3.9.2. Caso Cilíndrico	99
3.9.3. Caso plano	101
3.10. Sistema 1:-3	102
3.10.1. Caso esférico	102
3.10.2. Caso Cilíndrico	104
3.10.3. Caso plano	105
3.11. Sistema 2:-1	106
3.11.1. Caso esférico	107
3.11.2. Caso Cilíndrico	108
3.11.3. Caso plano	110
3.12. Sistema 3:-1	111
3.12.1. Caso esférico	111
3.12.2. Caso Cilíndrico	113
3.12.3. Caso plano	114
3.13. Un resumen de las principales características de las DCEs Plana, Cilíndrica y Esférica en la teoría URMGC.	115

4. Conclusiones y Perspectivas	119
A. Un ejemplo instructivo del uso del método de Iteración de Punto Fijo para ecuaciones integrales	121
B. Programa	124
C. Valores de los parámetros y aproximación inicial empleados en la solución numérica de la ecuación integral de URMGC	132
C.1. Valores típicos de los parámetros para la solución numérica	132
C.2. Aproximación inicial	133
Bibliografía	134

Capítulo 1

Introducción

Dado que el objetivo principal de esta tesis es tratar de describir la fenomenología asociada a la *doble capa eléctrica* existente en las proximidades de un *electrodo* o de un *coloide cargado*, para comenzar, presentaremos una discusión introductoria de los principales conceptos involucrados en el problema central de esta tesis.

1.1. Los coloides y la doble capa eléctrica

En muchas ramas de la ciencia y de la tecnología es muy común encontrar situaciones en las que se tienen partículas de tamaño *mesoscópico* (véase la Fig. 1.1) inmersas en un medio dispersante. En términos fisicoquímicos, estamos tratando con un sistema compuesto por un soluto (fase discreta) y un solvente (fase continua), en el cual, típicamente, el soluto se encuentra disperso de manera uniforme en el solvente. Debemos puntualizar que en nuestra anterior descripción suponemos que las partículas del soluto dispersas son considerablemente más grandes (son *macropartículas*) que las del solvente (y, naturalmente, que los iones libres que pudiera haber). Si este es el caso, estamos entonces en presencia de lo que se denomina como un *sistema coloidal* (recibiendo las macropartículas el nombre de *coloides*). En general, podemos definir a un coloide como cualquier porción de materia con dimensiones entre los 10 Å y las micras (Figura 1.1), sin importar otras características, como podrían ser su forma o la sustancia que la constituye. Así, el principal interés de la ciencia coloidal es describir adecuadamente el comportamiento de esta materia discreta, en el seno un medio continuo, cuando las macropartículas conservan en todo momento su naturaleza [3].

Por su definición tan sencilla (que solo atiende al tamaño del soluto), las dispersiones coloidales son materiales “blandos” con una gran ubicuidad, y que, además, tienen una enorme relevancia en distintas áreas de la ciencia (como son la física, la química, la biología y la medicina) y en la tecnología, tanto por los interesantes fenómenos fundamentales que en ellos ocurren como por sus múltiples y valiosas aplicaciones. Para mayor abundamiento, en la Tabla 1.1 incluimos una dilatada lista de ejemplos que exhiben claramente la trascendencia de los sistemas coloidales en un amplio espectro de campos del conocimiento.

Es un hecho muy conocido en la fisicoquímica que, cuando un electrodo o un coloide

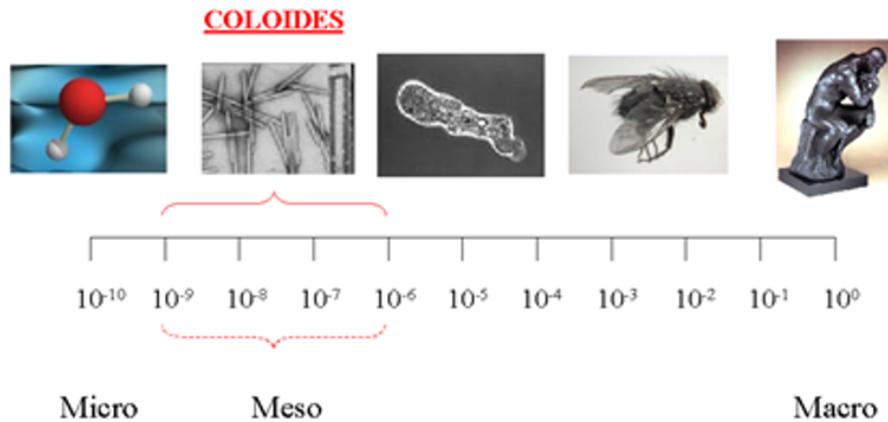


Figura 1.1: La escala coloidal.

se pone en contacto con un medio polar (un ejemplo típico sería el agua), por regla general, la superficie o la macropartícula se carga eléctricamente, ya sea por la *desorción* de grupos superficiales, o bien por la *adsorción* de iones libres presentes en el solvente [4]. Ahora bien, si el electrodo o el coloide electrificado está inmerso en un electrolito (esto es un solvente que originalmente contenía cationes y aniones disueltos), la acción combinada de las interacciones coulómbicas y estéricas, más el movimiento térmico de las partículas libres, genera una distribución espacial de los contraiones (especies electrólíticas con carga de signo opuesto a la de la superficie) y coiones (especies electrólíticas con carga de signo igual a la de la superficie) que recibe el nombre de *doble capa eléctrica*. En general, esta doble capa eléctrica (DCE) se divide en dos regiones principales. La primera zona, conocida como la *capa de Stern* (que, en su caso más sencillo, está acotada por el plano o superficie de Helmholtz), incluye a todos aquellos iones que están *adsorbidos* a la interfase cargada. Mientras que la segunda región, o *capa difusa*, es en donde los iones libres se distribuyen de manera no uniforme, a consecuencia de las fuerzas entre partículas y su agitación térmica. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de la DCE, así como otro de sus diferentes regiones.

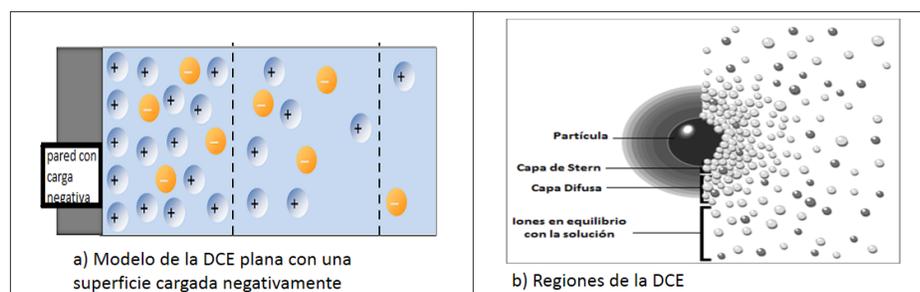


Figura 1.2: (a) Ilustración de la DCE y (b) sus distintas regiones.

La DCE es la idea central de esta tesis y, por ello, es necesario apuntar que su correcto entendimiento es crucial para el establecimiento de una descripción adecuada de los sistemas coulómicos, ya que sus características específicas son las que rigen las

Área	Ejemplos
Química analítica	Indicadores de adsorción, intercambio iónico, filtración de precipitados, y decoloración.
Físicoquímica	Nucleación, cristales líquidos, supercalentamiento, y super-enfriamiento
Bioquímica y biología molecular	Cataforesis, ósmosis, equilibrio de Donnan y otros fenómenos membranales, virus, ácidos nucleicos, proteínas, y hematología.
Manufactura química	Catálisis, jabones y detergentes, pinturas, adhesivos, colorantes y tintas, papel, pigmentos, y lubricantes.
Ciencias ambientales	Aerosol, neblina y <i>smog</i> , purificación del agua, “siembra” de nubes, y tecnología de “cuarto limpio”.
Ciencia de los materiales	Aleaciones, cerámicos, cemento, fibras, y plásticos.
Ciencia del petróleo, geología y ciencias del suelo	Extracción del petróleo, emulsificación, porosidad del suelo, flotación, y enriquecimiento mineral.
Productos domésticos y de consumo	Leche y otros productos lácteos, cerveza, impermeabilización, cosméticos, y productos encapsulados.
Tecnología de la imagen	Emulsión fotográfica, xerografía, y tintas de impresión.

Cuadro 1.1: Ejemplos de sistemas coloidales en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

propiedades de equilibrio y transporte, así como la estabilidad, de las suspensiones coloidales. Como ejemplo de lo anterior, el conocimiento de los perfiles de densidad iónica asociados a la DCE nos permite determinar otras funciones de suma relevancia, como son el potencial electrostático promedio y la carga acumulada (que es la suma de la carga superficial *nativa* más aquella de la “nube” iónica adjacente) en todo punto del espacio. A su vez, el valor del potencial electrostático en las cercanías de la interfase hace posible estimar (o, de hecho, aproximar), de manera teórica, el *potencial zeta*, ζ , una cantidad central en los experimentos de electroforesis [4, 5], puesto que su medición constituye una ruta práctica bien conocida para determinar la carga de un coloide y su consecuente estabilidad en una suspensión. Por otra parte, la carga acumulada se relaciona directamente con el significativo concepto de *carga efectiva*, que no es más que aquella con la que la macropartícula “parece” interaccionar con el resto del sistema. A este respecto, en tiempos recientes este mismo tema de la carga efectiva ha suscitado un enorme interés en el campo, a partir de la observación, tanto en el laboratorio como en teorías y simulaciones, de dos intrigantes fenómenos conocidos como la *reversión* y la

amplificación de la carga (RC y AC, respectivamente). De manera breve, cuando ocurre alguna de estas peculiaridades, una partícula coloidal o una superficie en solución se comporta extrañamente “como si” su carga cambiase de signo (para la RC) [6], o bien “como si” el valor de su carga aumentara, sin cambiar de signo (para la AC) [7, 8]. En el caso de la RC, su posible origen residiría en una presencia exacerbada de contraiones en las proximidades de la macropartícula o del electrodo, hasta el punto de producir una sobre-compensación de su carga nativa y el cambio en la polaridad del complejo superficie+contraiones. En contraparte, para la AC, la sobrepoblación inesperada de coiones cerca de la interfase se traduciría en un incremento de la carga total del complejo superficie+coiones (para una ilustración de esos efectos véase la Figura 1.3).

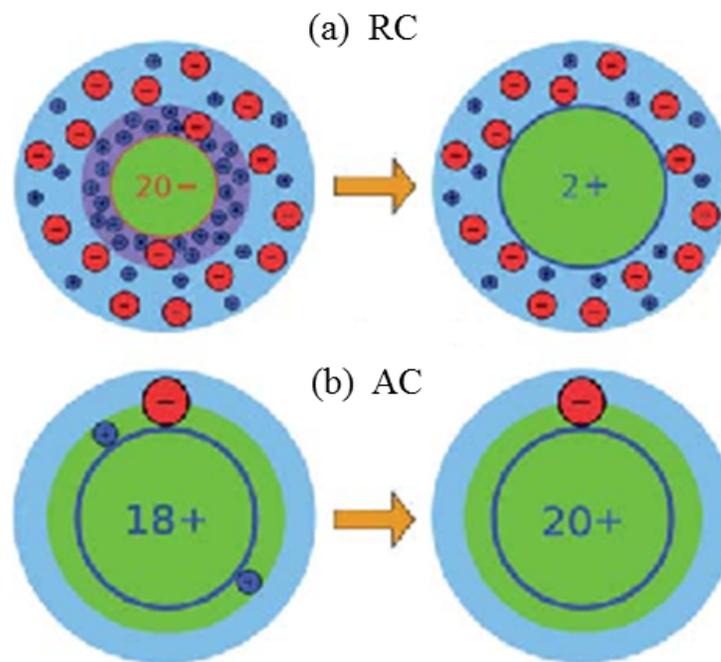


Figura 1.3: Los fenómenos de (a) Reversión de Carga y (b) Amplificación de Carga (adaptada de la referencia [8]).

En las líneas anteriores, además de dedicar buena parte de esta sección al concepto principalísimo de doble capa eléctrica, hemos también profundizado en los fenómenos de reversión y amplificación de carga, y la razón de este énfasis es que, como podrá advertirse claramente en lo que resta del presente trabajo, estas tres temáticas serán ejes centrales, y muy recurrentes, en la investigación teórica aquí reportada. Así pues, y como colofón a este apartado, queremos ejemplificar y enfatizar las trascendentales implicaciones que tienen actualmente la RC y la AC en un campo de la biología tan importante como es, sin duda, el comportamiento del ADN y del ARN (el primero de ellos considerado, incluso, como “la molécula de la vida”). En este sentido, invitamos al lector a escudriñar el fascinante artículo titulado “DNA-Inspired Electrostatics” [6] (ver la Figura 1.4), en donde los autores hacen un recuento muy instructivo de lo

que sabemos actualmente sobre el ADN, y dedican dos secciones enteras (“Counterion release and charge reversal” y “DNA-lipid complexes”) a una prolija discusión de la reversión de carga y de sus significativos efectos en la estructura, plegamiento, *binding*, electrocinética y complejación de esa famosa “molécula de la vida”.

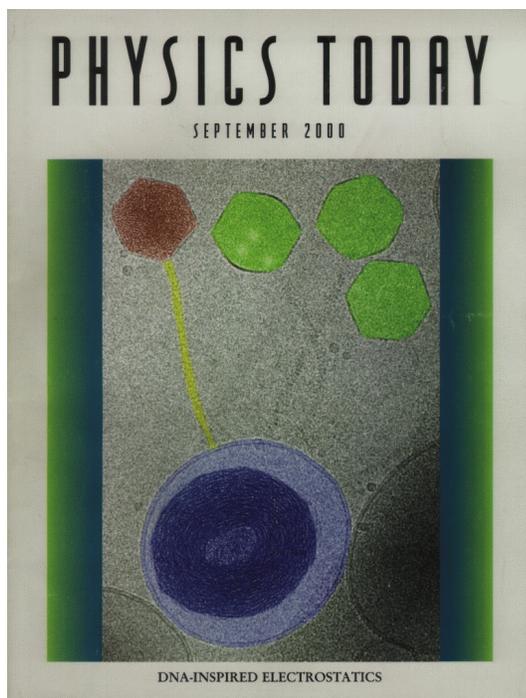


Figura 1.4: Artículo “DNA-inspired Electrostatics” [6].

1.2. Más sobre la trascendencia de la reversión y de la amplificación de carga

Como se he mencionado ya, el atractivo por los sistemas coloidales y su fenomenología no es exclusivo de la física; en particular, existen otras ramas de la ciencia, como la mineralogía y la agronomía, que están muy interesadas, por ejemplo, en el cambio en la presión de “hinchamiento” (*swelling*) y en la permeabilidad de arcillas en medios acuosos (a consecuencia de la asimetría en tamaño de las especies iónicas presentes) [9]. Asimismo, el movimiento de macroiones en presencia de campos eléctricos externos, o *electroforesis* [4, 5], es una área de mucho impacto en la caracterización de coloides y polielectrolitos, y, en este ámbito, las correspondientes mediciones de movilidad *invertida* e *incrementada* de macroiones en medios electrolíticos multivalentes han suscitado, naturalmente, la explicación de que su origen reside en las concomitantes reversión o amplificación de la carga coloidal *efectiva* [6, 10, 11, 12]. Adicionalmente, se han publicado diversos artículos que analizan la dinámica de coagulación [13] y el “empaquetamiento” del ARN en cápsidas virales [14] a la luz de la RC y AC.

Dado que las partículas coloidales están dentro de la escala nanométrica, también exis-

ten novedosas aplicaciones de ellas en la fabricación de nanotubos y nanocanales. En estos materiales es fundamental establecer una descripción correcta y moderna de sus sorprendentes propiedades de transporte iónico y de selección de carga, las cuales pueden tener repercusiones considerables en la biofísica de los canales iónicos [15, 16, 17]. En los experimentos, teorías y simulaciones reportados en esos artículos, de nueva cuenta, se ha planteado que la reversión y la amplificación de carga tienen un notable efecto modulador en dichos procesos de acarreo y discriminación de iones. Para concluir, en la apasionante interfase entre la biofísica molecular y la medicina, científicos de esa área han realizado grandes esfuerzos para crear tratamientos para atacar las células cancerígenas, basados en medicamentos que son dosificados eficientemente utilizando provechosamente el efecto de reversión de carga en los “acarreadores” [18, 19]. Tales medicamentos oncológicos de última generación buscan hacer llegar los péptidos anticancerígenos, diseñados *ad-hoc*, al interior de las células dañadas, en una forma altamente específica que evita afectar a las células sanas. Siendo esta una prometedora terapia para enfrentar tan terrible enfermedad que se beneficia sustancialmente de los avances contemporáneos en la física de los coloides.

1.3. Una breve revisión del desarrollo de modelos y esquemas teóricos para la doble capa eléctrica

Históricamente, la primera representación conocida de la DCE se atribuye a Helmholtz, quien, en 1853, trató a esta distribución de carga iónica como un *condensador* plano. En su modelo físico una capa de contraiones es adsorbida a un plano electrificado, lo que suponía, de manera intuitiva, que estas cargas iónicas compensarían la de la superficie. Los contraiones estarían a una distancia de un radio iónico con respecto al plano, formando así una doble capa *rígida*. Esta representación inicial era bastante simple y, con el pasar de los años, mostró poca utilidad, ya que no consideraba muchas otras características del electrolito circundante (como podría ser la naturaleza de los iones); sin embargo, sí que permitió la introducción, en forma cualitativa, del concepto de plano (o superficie) de Helmholtz y, en especial, dió origen a la idea básica de *doble capa eléctrica*.

La ruta más fundamental y rigurosa de obtener descripciones de la DCE es mediante la mecánica estadística. Es así que, a partir de la aplicación de estos principios físicos en los inicios del siglo XX, los formalismos resultantes han permitido avanzar notablemente en el conocimiento de los sistemas coloidales [20].

Con toda seguridad, la teoría más reconocida en el estudio de la DCE es la de Poisson-Boltzmann, la cual proviene de la combinación de la ecuación de Poisson del electromagnetismo con la hipótesis de que la distribución *de equilibrio* de los iones en el electrolito, determinada por el balance entre las fuerzas electrostáticas y la agitación térmica, obedece un comportamiento de tipo Boltzmann. De esta manera, la conjunción de estos dos elementos teóricos lleva, finalmente, a la conocidísima ecuación de Poisson-Boltzmann (PB). Este ruta teórica fue utilizada, primeramente, por el francés Louise Georges Gouy en 1910 [21] e, independientemente, por el británico David Chapman en 1913 [22], quienes propusieron la teoría iniciadora que lleva sus nombres,

Gouy-Chapman (GC). Pese a sus limitaciones, originadas en la conjetura simple de que los iones son cargas puntuales, este esquema planteó la existencia de una región, o capa, *difusa* asociada a los iones libres. En donde, el término *difusa* quiere dar a entender que la carga neutralizante en el solvente ya no está localizada en un plano fijo (como lo prescribía la visión de Helmholtz), sino que se *distribuye* en el espacio, decayendo progresivamente al alejarse de la interfase cargada. A pesar del progreso que significó en el campo la teoría de GC, dicho enfoque tenía el problema de que los iones, al ser puntuales, podían acercarse tanto como quisieran al plano electrificado y alcanzar concentraciones carentes de significado físico. Esta limitación, por otro lado, se manifestaba como una sobreestimación de la capacidad de apantallamiento de los iones. Por todo lo anterior fue que, años más tarde, Stern [23] concibió un importante cambio en el modelo de GC, consistente en la incorporación de una distancia de máximo acercamiento de los iones a la intercara. Este supuesto, aparentemente elemental, fue, sin embargo, el primer paso en la dirección de incluir los efectos de tamaño iónico finito en la descripción de la DCE. Posteriormente, se sumaron algunos otros añadidos y/o extensiones [24, 25], siendo un magnífico ejemplo de ello el artículo de Debye y Hückel de 1923 [26], quienes abordaron el caso de una geometría esférica para el electrodo, lo que abrió la puerta a la inminente aplicación de la ecuación de Poisson-Boltzmann al ámbito de los coloides de tamaño micro o nanométrico. En ese mismo marco teórico de Debye y Hückel (DH) apareció un concepto que posteriormente se convertiría en una cantidad emblemática en la fisicoquímica coloidal, y que se conoce como la *longitud de Debye*, λ_D . Esta distancia, que caracteriza al decaimiento espacial del potencial electrostático, está dada por el inverso de la “kappa de Debye”, κ , la cual, a su vez, tiene en consideración diversas propiedades del electrolito (como serían las valencias y las concentraciones iónicas, la constante dieléctrica de la solución y la temperatura). Estas subsecuentes variaciones al modelo de GC fueron determinantes en la evolución de la teoría de PB, ya que dieron la pauta a nuevos desarrollos que incluyeron la consideración de otras geometrías para la superficie cargada, la presencia de asimetrías en la valencia de los iones, o bien la posibilidad de incluir distancias de acercamiento iónico distintas para cada especie iónica. Esta última modificación fue, precisamente, el origen de la *Teoría Modificada de Gouy-Chapman para Radios Iónicos Desiguales* de Valleau y Torrie (URMGC por sus siglas en inglés) [1], la cual será el objeto central de estudio de esta tesis.

La principal limitación de URMGC es que no incluye el total de correlaciones *estéricas* resultantes del tamaño iónico (recuérdese que en esta teoría los iones son tomados como *semi-puntuales*). No obstante, para sistemas con cargas electrónicas y/o densidades iónicas y/o valencias bajas o medias, URMGC provee un tratamiento adecuado de la DCE, razón por la cual un estudio mediante URMGC de la atmósfera iónica en las proximidades de un electrodo con geometría variable significaría una contribución muy valiosa en esta área de investigación.

Por su papel primordial para esta tesis de Maestría, reservaremos para una sección siguiente un relato pormenorizado de la aparición de la teoría de URMGC en la literatura de la DCE y de su posterior evolución. Además, en los próximos capítulos presentaremos (i) el desarrollo explícito de la novedosa versión integral de URMGC, generalizada para una DCE ya sea con geometría plana, cilíndrica o esférica, (ii) la técnica de so-

lución numérica de tal ecuación integral, (iii) los resultados obtenidos para una gran variedad de sistemas, así como (iv) una discusión de los hallazgos más relevantes de nuestra indagación.

Como se ha mencionado a lo largo de este texto, las investigaciones sobre la DCE son de gran interés en vista de su amplia gama de aplicaciones en numerosas áreas del conocimiento, por lo que es muy importante la caracterización de sistemas que suelen ser mucho más complejos que la sencilla representación de la DCE implícita en el enfoque de URMGC. Es por ello que, si bien el presente proyecto está basado en esa variante de la teoría clásica de PB, sería oportuno incluir, como remate, una revisión somera de los esquemas teóricos que complementan y/o van más allá de URMGC.

Uno de los procedimientos numéricos más en boga para escudriñar la materia es el de las *simulaciones computacionales*. En particular, los “experimentos” en ordenador vía el método de Monte Carlo [27] son una forma común de “sustituir” alguna situación real con una representación simplificada del mismo, y hacer uso de variables aleatorias y funciones distribución de probabilidad con el propósito de calcular cierto *momento* una distribución de probabilidad específica, cuyo valor es el mismo que el de alguna de las propiedades del sistema “emulado”. De manera esquemática, la técnica de Monte Carlo consiste en la realización de muchísimos “experimentos” computacionales que involucran variables estocásticas, para luego obtener una estimación del promedio de alguna de esas variables a partir de la Ley de los Grandes Números. En el mejor de los casos, tales simulaciones de Monte Carlo permiten al modelo matemática “recrear” lo ocurrido en la situación real.

Otro de los enfoques teóricos modernos empleados para describir la DCE es la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por las siglas en inglés de Density Functional Theory). Para decirlo en pocas palabras, en la DFT se aproxima la energía libre de Helmholtz, F , por medio de un *funcional* (que es una extensión del concepto de *función*), tratando de incorporar las interacciones y/o contribuciones más relevantes para tal energía libre F . Una vez obtenida la F , y empleando el *cálculo funcional*, se procede entonces a determinar la correspondiente distribución iónica, amén del resto de propiedades termodinámicas del sistema [28, 29, 30].

Una última manera de tratar la DCE, y que es preciso destacar, es la Teoría de Ecuaciones Integrales para Líquidos. Este riguroso formalismo mecánico-estadístico se debe a Leonard Ornstein y Frits Zernike [26], quienes en 1914 propusieron la ecuación que tiene sus nombres con el fin de determinar la correlación total entre dos partículas en el líquido. Para ello expresaron esa función como la suma de dos términos: una parte directa, dada por una función de correlación directa, y otra indirecta, la cual describe cómo influye indirectamente la primera partícula sobre la segunda por la intermediación de una tercera (que puede ser cualquiera de las restantes en el fluido y que puede afectar directa o indirectamente a la segunda). Ahora bien, y el marco de la Teoría de Ecuaciones Integrales aplicada específicamente al problema de los sistemas coulómicos, tiene un lugar especial la ecuación integral híbrida de HNC/MSA (Hypernetted-Chain/Mean Spherical Approximation), que resulta de combinar en la ecuación de Ornstein-Zernike las *cerraduras* aproximadas de Cadena Hipertejida (HNC, por sus siglas en inglés) y la llamada Aproximación Esférica Media (MSA, igualmente por sus siglas en inglés). La explicación detallada de esta ecuación particular y varios ejemplos de su uso exitoso en

sistemas de DCE puede hallarse en las referencias [31, 32, 33]. Una de las características más relevantes de esta teoría es que incluye consistentemente los efectos de tamaño iónico *finito*, antes ignorados por todas las descripciones teóricas antecesoras basadas en la ecuación de Poisson-Boltzmann.

1.4. Investigaciones relevantes previas acerca del problema de la DCE

En esta sección reseñaremos algunos de los trabajos sobre la DCE que tienen una conexión directa y/o que son de mayor relevancia para esta tesis. La revisión de esos estudios seguirá un orden cronológico y consistirá en una breve descripción de su contenido. En varias de las referencias mencionadas se citan las investigaciones del asesor de esta tesis y de sus colaboradores, quienes han contribuido al tema de esta obra y cuyos artículos constituyen, en buena medida, el punto de partida del proyecto aquí reportado.

Sin lugar a dudas, el artículo más importante para esta tesis es el publicado, en 1982, por Valleau y Torrie [1], en donde sus autores introdujeron una “sencilla” adición al modelo de iones puntuales usado, desde siempre, al resolver la ecuación *diferencial* de Poisson-Boltzmann. Esa “simple” extensión consistió en suponer que los iones seguían interactuando entre ellos como cargas puntuales, pero que, en cambio, y en relación con un electrodo de geometría *plana*, las especies iónicas solo podían aproximarse a esta última hasta una *distancia de máximo acercamiento*, que, en principio, podía ser distinta dependiendo de la especie. En otras palabras, Valleau y Torrie “únicamente” introdujeron un cambio en el modelo de la DCE, consistente en una novedosa representación *semi-puntual* de los iones, en la cual los iones se “veían” entre sí como carentes de tamaño, en tanto que, al interactuar con la pared electrificada, se comportaban como *esferas duras* con radios *desiguales*. Debe advertirse que lo anterior significa que, matemáticamente hablando, solo se estarían cambiando *las condiciones a la frontera* al solucionar la ecuación diferencial de PB. Por tanto, el nuevo formalismo propuesto en [1], y denominado, entendiblemente, como la teoría de “Unequal-Radius Modified Gouy-Chapman” (URMGC, por sus siglas en inglés), sigue siendo equivalente, en la práctica, a resolver la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann.

En ese artículo inaugural de URMGC hay dos resultados a destacar. En primer lugar, se estableció que hay un marcado dominio de los contraiones en las propiedades de la DCE (o bien que los coiones no juegan un papel relevante en la misma), y, por otra parte, dicho estudio presentó, por vez primera, evidencias de un comportamiento *no monotónico* en los perfiles de concentración iónica y del potencial electrostático en el marco de la ecuación de PB. Desafortunadamente, la aparente “obviedad” de la ya señalada *dominancia de los contraiones*, y que puede explicarse fácilmente en base a la natural atracción(repulsión) *electrostática* de la pared cargada sobre los contraiones(coiones), fue aceptada como un hecho “evidente” por la generalidad de investigadores en el campo; y su validez se extendió, injustificadamente, incluso a simulaciones o descripciones teóricas de la DCE que iban más allá de las hipótesis de iones puntuales o semi-puntuales, vía la plena incorporación de los efectos de volumen excluido en las interacciones ion-

ion y ion-superficie. Esta infundada creencia en la “incuestionable” dominancia de los contraiones en la DCE tuvo como resultado, entre otras cosas, que, sorprendentemente, el llamativo efecto de la no monotonicidad de las propiedades estructurales de la atmósfera iónica pasara desapercibido durante las décadas posteriores.

Ahora bien, en una larga serie de publicaciones, iniciada en el año de 1985, González-Tovar y sus colaboradores (ver, p. ej., [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]) han desarrollado, precisamente, una teoría de ecuaciones integrales para la DCE (en la aproximación de HNC/MSA) que supera los alcances de los formalismos *à la* Poisson-Boltzmann, mediante la inclusión consistente de las correlaciones debidas al tamaño finito de los iones. En particular, en esos trabajos se ha demostrado que, por ejemplo, *los contraiones no dominan la doble capa eléctrica* y, más aún, que los coiones tienen, de hecho, un rol decisivo en las propiedades de esos sistemas coulómicos. Asimismo, tales artículos, aunados a los resultados de muchos más investigadores y/o con otros esquemas teóricos o de simulación [37, 38, 39, 40, 41, 42], han establecido fehacientemente que las oscilaciones en los perfiles de distribución iónica y potencial electrostático son la regla, más que la excepción, en la DCE. Sin embargo, una nota distintiva de los estudios de González-Tovar et al., y que es de suma trascendencia para la presente tesis, ha sido su especial interés en la *función de carga acumulada* en la doble capa (que es la suma de la carga superficial nativa más aquella de la capa difusa hasta un cierto punto), y que, hasta entonces, no había sido analizada. Es así que, desde los primeras investigaciones con la teoría de HNC/MSA [7, 31, 33, 37], tal densidad cumulativa de carga evidenció plenamente la ocurrencia de los fenómenos, por demás interesantes, de reversión y amplificación de carga (discutidos a conciencia en las secciones previas de este documento), así como sus llamativas consecuencias en el potencial zeta, ζ , y en la movilidad electroforética de coloides en soluciones electrolíticas [33, 43, 44].

Además de los trabajos mencionados, a lo largo de las últimos cuatro décadas, se han dado otros avances en cuanto al enfoque más químico o físico de la descripción de la DCE, así como en lo referente a la complejidad de los modelos tratados o al esquema teórico usado. Tocante al primer aspecto, puede citarse el artículo de Lyklema, cuyo título es más que indicativo de su contenido (“Overcharging, charge reversal: Chemistry or physics?”) [45]. Por otro lado, y en relación al tema de la mayor sofisticación en la representación de la DCE, hay, por ejemplo, diversas publicaciones en donde se caracterizaron pares de superficies planas [46, 47] o de agregados [48] inmersos en un electrolito, así como distintas investigaciones sobre las propiedades de equilibrio y transporte, y/o acerca de la RC y la AC para la doble capa en las inmediaciones de coloides con simetría cilíndrica o esférica, o de micelas [32, 33, 38, 39, 49, 50, 51], y, por supuesto, es preciso mencionar los recientes artículos que involucran iones de forma esferocilíndrica o dimérica [52, 53], la presencia de contraste dieléctrico en el sistema [54, 55], o bien una concentración finita de macroiones [56, 57]. Es oportuno enfatizar que en estas últimas tres situaciones (con iones de forma asimétrica, con heterogeneidad dieléctrica y a concentración coloidal finita) incluso se han predicho reversiones y amplificaciones de carga con una magnitud *gigantesca*. En cuanto a teorías alternas para la DCE, existe un buen número de referencias en las que se ha comparado el desempeño de varios de estos formalismos (Funcionales de la Densidad, Ecuaciones Integrales, y Ecuaciones Diferenciales para el Potencial Electrostático), p. ej., [43, 44, 58], y que han probado la

bondad de los mismos al ser aplicados a cuestiones de enorme interés, como puede ser la descripción de soluciones de ADN [59].

A todas luces, nuestro entendimiento del problema de la DCE, iniciado con los esfuerzos pioneros de Gouy y Chapman [21, 22], ha avanzado enormemente durante más de un siglo, y, en ese transcurso, la teoría de URMGC ha sido ciertamente superada en muchos sentidos [33, 34, 35]; no obstante, su precursora observación de un comportamiento no monotónico de la densidad iónica y del potencial electrostático locales [1], relatada líneas arriba, persiste como un fenómeno digno de atención. En esta dirección, y adoptando el novel enfoque derivado del análisis de la densidad de carga acumulada, en un par de indagaciones realizadas por Yu et al. [60] y Barrios-Contreras et al. [2] se ha revisitado la teoría de URMGC de Valleau y Torrie, para extenderla a los casos de la DCE para una cavidad plana y alrededor de un coloide esférico, respectivamente. *Ambos artículos, no solo han servido para reavivar el interés en URMGC, sino que han demostrado la relación existente entre la no monotonicidad en la estructura de la doble capa (revelada por Valleau y Torrie) y los fenómenos de reversión y amplificación de carga.* Cabe destacar que en [60] se resolvió numéricamente la usual ecuación diferencial de URMGC, mientras que en [2] se reformuló dicha ecuación diferencial en una versión integral equivalente, que fue también solucionada de manera numérica.

Es precisamente en este punto del estudio general de la DCE en donde se inserta esta tesis, la cual, inspirada en los hallazgos previos de URMGC [9, 1, 60, 2], estableció como su meta principal *la obtención de una concisa, unificada e inédita formulación integral de la teoría URMGC, cuya validez comprende a las geometrías más relevantes en la fisicoquímica de la DCE, a saber, plana, cilíndrica y esférica.* Como se verá, la correspondiente ecuación integral fue deducida exitosamente y se expresó convenientemente en términos de variables adimensionales adecuadas, lo que permite distinguir *el conjunto mínimo de parámetros que determina completamente las propiedades del sistema.* Así, en los capítulos siguientes, se presentará no solo el desarrollo teórico de la ecuación integral generalizada de URMGC, sino que, además, se discutirá la técnica empleada en su solución numérica y se reportarán los resultados para las propiedades estructurales y electrostáticas de un conjunto muy numeroso de sistemas de doble capa eléctrica, en geometrías plana, cilíndrica y esférica. Como una aportación más, este amplio estudio incluye una detallada caracterización de las fascinantes anomalías de reversión y amplificación de carga que se presentan en la gran mayoría de los casos aquí analizados.

1.5. Una deducción fenomenológica de distribución de Boltzmann

Como se mencionó antes, la teoría de URMGC, que se utilizará en esta tesis para obtener una descripción para la DCE con iones semi-puntuales, está basada en la hipótesis fundamental de Poisson-Boltzmann (PB), dada por

$$g_i(\vec{r}) = e^{-\frac{1}{k_B T} q_i \psi(\vec{r})},$$

en donde $\psi(\vec{r})$ es el *potencial electrostático promedio* en el punto \vec{r} . Esta expresión se puede obtener formalmente a partir de la teoría mecánico-estadística de líquidos [26, 27]; sin embargo, a continuación se presentará una deducción fenomenológica de la suposición de PB, basada en una analogía con la conocida ecuación barométrica.

Consideremos un gas de partículas no interactuantes (esto es, un gas ideal) dentro de un contenedor finito de volumen V , el cual experimenta la fuerza gravitacional. Si, ahora, fijamos nuestra atención en una “caja de píldoras” cilíndrica infinitesimal que contiene una muestra de ese gas *en equilibrio* (véase la Figura 1.5), y de acuerdo al digrama de fuerzas, tenemos que

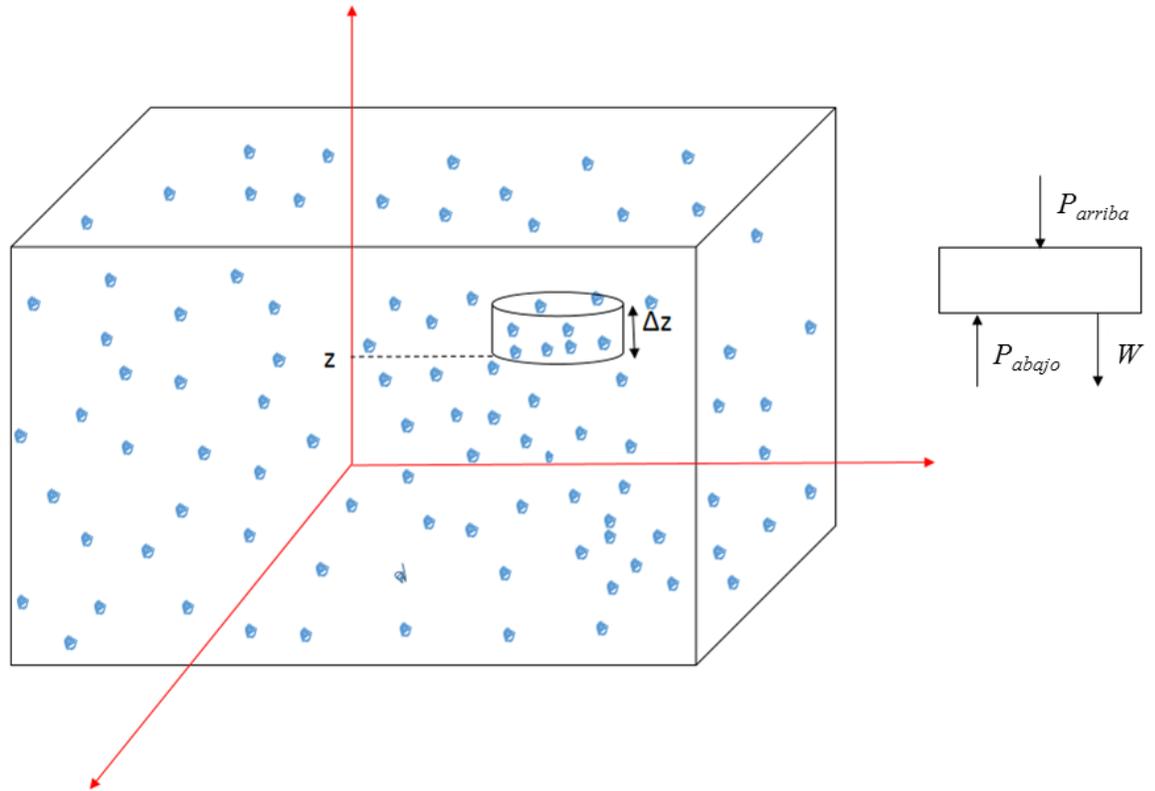


Figura 1.5: Gas confinado en un volumen V y sujeto al campo gravitacional terrestre.

$$P_{abajo}A - P_{arriba}A - (\Delta M)g = 0,$$

con $W = (\Delta M)g$, y siendo ΔM la masa del gas contenida en la “caja de píldoras”, A el área de sus tapas superior e inferior, y P_{abajo} y P_{arriba} las presiones ejercidas por el gas desde abajo y desde arriba de la “cajita”. Tomando la dirección vertical a lo largo del eje asociado a la coordenada z , y con el sentido positivo hacia arriba, entonces $P_{abajo} = P(z)$ y $P_{arriba} = P(z + \Delta z)$, por lo que

$$[P(z) - P(z + \Delta z)]A = (\Delta M)g$$

Además, $\Delta M = \rho_{masa}(z) \Delta V$ y $\Delta V = A \Delta z$, lo que nos lleva a

$$[P(z) - P(z + \Delta z)]A = \rho_{masa}(z) A \Delta z g,$$

o bien

$$\frac{P(z + \Delta z) - P(z)}{\Delta z} = -\rho_{masa}(z) g.$$

Tomando el limite cuando $\Delta z \rightarrow 0$,

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{P(z + \Delta z) - P(z)}{\Delta z} = \frac{dP}{dz} = -\rho_{masa}(z) g.$$

Por otra parte, ya que $\rho_{masa}(z) = m \frac{n(z)}{\Delta V}$, siendo m la masa de cada partícula gaseosa y $\frac{n(z)}{\Delta V}$ la correspondiente densidad de número, $\rho(z)$, se obtiene que

$$\frac{dP}{dz} = -mg\rho(z)$$

Tomando en cuenta que el gas que se está estudiando es un gas ideal sometido a un campo externo (que en este caso es la gravedad), podemos, en este punto, introducir la *Hipótesis de Equilibrio Local*, que equivale a

$$P(z) = \rho(z)k_B T(z),$$

y asumiendo, además, que la variación de la densidad numérica es más importante que aquella asociada a la temperatura, es decir que $T(z) \approx T$, podemos escribir lo siguiente:

$$\frac{dP}{dz} = k_B T \frac{d\rho(z)}{dz} = -mg\rho(z).$$

En resumen,

$$k_B T \frac{d\rho(z)}{dz} = -mg\rho(z),$$

cuya solución es

$$\rho(z) = C e^{-\beta mgz}, \tag{1.1}$$

con $\beta = \frac{1}{k_B T}$ y $C = \rho(z=0) = \rho(0)$, en donde esta última constante está determinada por las condiciones a la frontera del problema. La expresión (1.1) es la celebrada *ecuación barométrica*.

Reescribiendo la relación anterior en términos del potencial de la fuerza gravitacional *externa*, dado por $mgz = U_{ext}(z)$, se tiene que

$$\rho(z) = \rho(0) e^{-\beta U_{ext}(z)}. \tag{1.2}$$

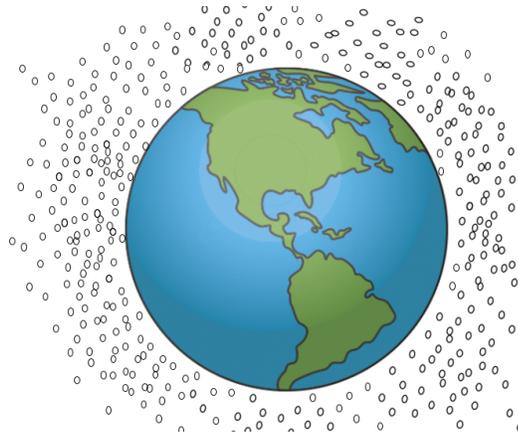


Figura 1.6: La atmósfera alrededor de la Tierra.

La ecuación obtenida nos dice como varía la atmósfera alrededor de la Tierra, como función de la distancia *desde la superficie* de nuestro planeta (ver Figura 1.6). Ahora bien, haciendo una analogía “gráfica” entre lo que ocurre en el caso de una atmósfera terrestre compuesta por un gas ideal (Figura 1.6) y nuestro problema del sistema coloide+electrolito (con iones puntuales), se tendría la situación que se muestra en la Figura 1.7 (nótese que en esta nueva situación hay dos tipos de partículas “atmosféricas”, es decir, iones: azules/cationes (+) y rojos/aniones (-)).

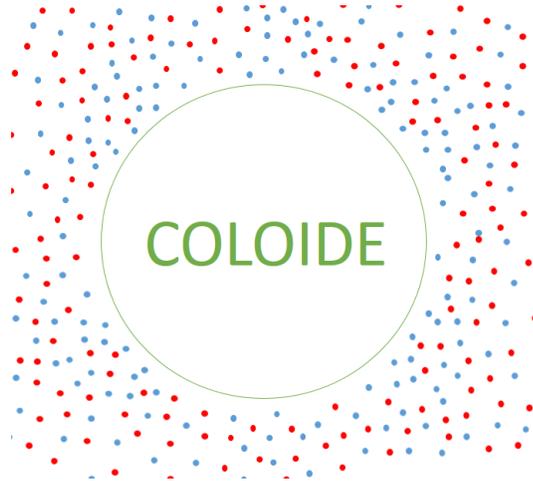


Figura 1.7: Analogía de la “atmósfera” iónica alrededor de un coloide.

Es así que, por “analogía”,

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho_i^{(bulk)} e^{-\beta U_i(\vec{r})}, \quad (1.3)$$

tal que $i = +, -$. Además, para este caso “semejante” de una “atmósfera” iónica, $U_i(\vec{r})$ sería el potencial de la fuerza electrostática que “siente” un ión de tipo i en el punto \vec{r} ; esto es $U_i(\vec{r}) = q_i \psi(\vec{r})$. De manera que

$$g_i(\vec{r}) \equiv \frac{\rho_i(\vec{r})}{\rho_i^{(bulk)}} = e^{-\frac{1}{k_B T} q_i \psi(\vec{r})}. \quad (1.4)$$

La ecuación (1.4) corresponde, precisamente, a la famosa *Hipótesis de Poisson-Boltzmann* de la ciencia coloidal, mencionada al inicio de esta sección.

Es importante destacar que, si los iones no fueran puntuales, podríamos “conjeturar” que la generalización de la anterior ecuación se escribiría como:

$$g_i(\vec{r}) = e^{-\frac{1}{k_B T} W_i(\vec{r})}, \quad (1.5)$$

en donde $W_i(\vec{r})$ sería el *potencial de la fuerza promedio total* sobre el ion de tipo i , potencial que podría incluir otros efectos más allá de los puramente coulómicos [26].

Para concluir este capítulo, recordaremos que la manera usual de establecer la teoría clásica de Poisson-Boltzmann para la DCE es combinando la hipótesis, o aproximación, expresada por la ecuación (1.4) con la ecuación *diferencial* de Poisson para el potencial electrostático $\psi(\vec{r})$, a saber

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_c(\vec{r}), \quad (1.6)$$

tal que $\rho_c(\vec{r})$ es la densidad volumétrica de carga en el punto \vec{r} , dada por

$$\rho_c(\vec{r}) = \sum_{l=1}^n q_l \rho_l(\vec{r}) = \sum_{l=1}^n q_l \rho_l^{(bulk)} g_l(\vec{r}), \quad (1.7)$$

y en donde el laplaciano adquiere su forma correspondiente dependiendo de la geometría de la DCE. Así, la conjugación de las ecuaciones (1.4), (1.6) y (1.7) nos lleva a

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{l=1}^n q_l \rho_l^{(bulk)} e^{-\frac{1}{k_B T} q_l \psi(\vec{r})}, \quad (1.8)$$

la cual es la forma bien conocida de la teoría (o ecuación *diferencial*) de PB para el potencial electrostático $\psi(\vec{r})$.



*En la presente tesis, no emplearemos esa típica versión diferencial de la teoría de Poisson-Boltzmann. En su lugar, reformularemos dicho esquema teórico en términos de un sistema de ecuaciones integrales para las n funciones de distribución, $g_i(\vec{r})$, de iones semi-puntuales; dando paso a la teoría de URMGC que es la que, ciertamente, usaremos aquí. Este procedimiento alternativo, generalizado para geometrías plana, cilíndrica y esférica de la DCE, es una de las principales aportaciones de esta investigación y será el tema del siguiente capítulo, en donde presentaremos el desarrollo detallado de la versión *integral* de la teoría URMGC para la DCE.*

Capítulo 2

Teoría

2.1. Relaciones generales y la ecuación integral de la teoría URMGC para la DCE en tres geometrías

2.1.1. Algunas relaciones generales para la teoría URMGC en geometrías esférica, cilíndrica y plana

En esta sección se deducirán las ecuaciones integrales que resolveremos utilizando el método aproximativo de Picard. Dichas ecuaciones se obtendrán en las tres geometrías que podrían considerarse las más relevantes, a saber: plana, cilíndrica y esférica. En este punto, quisiéramos hacer notar que, a pesar de que las ecuaciones integrales en esas tres simetrías pueden escribirse en términos de una misma *forma* general (como se evidenciará al final de esta sección), en los siguientes párrafos, se hará una derivación explícita para cada uno de los tres casos considerados.

Independientemente de la geometría, partiremos de la hipótesis (o aproximación) de Boltzmann para la densidad de *número* de la j -ésima especie iónica, $\rho_j(\vec{r})$:

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_j^{(\infty)} \exp(-\beta q_j \psi(\vec{r})), \quad (2.1)$$

en donde la suposición clave es que *hemos aproximado el potencial (adimensionalizado) de la fuerza promedio sobre los iones de tipo j , $\beta W_j(\vec{r})$, por el correspondiente potencial (adimensionalizado) de la fuerza electrostática promedio, $\beta q_j \psi(\vec{r})$* . En la expresión previa, $\rho_j^{(\infty)}$ es la densidad *en el bulto* y hemos usado la abreviatura usual $\beta = \frac{1}{k_b T}$. Asimismo, introducimos, ahora, la densidad numérica reducida $g_j(\vec{r}) = \rho_j(\vec{r})/\rho_j^{(\infty)}$, la cual juega un papel central en la descripción de la doble capa eléctrica (DCE), y que también se conoce como la función de distribución radial. Entonces

$$g_j(\vec{r}) = \exp(-\beta e z_j \psi(\vec{r})). \quad (2.2)$$

Adviértase arriba la sustitución $q_j = e z_j$, en la cual e representa a la carga elemental (o *protónica*) y z_j es la valencia de la especie j .

Cabe destacar que en esta tesis se considerará específicamente un electrolito de dos

especies (o binario), por lo que $j = 1, 2$. Ahora bien, y dado que las distancias de máximo acercamiento de las dos componentes iónicas pudieran ser, en general, diferentes, preferiremos la notación $j = s, b$, en la que s proviene de “small” (pequeño) y la b de “big” (grande).

En la teoría de Poisson-Boltzmann se cumple una relación muy importante y útil entre las funciones $g_b(\vec{r})$ y $g_s(\vec{r})$, que deducimos a continuación. *En aquellas regiones del espacio en donde $g_b(\vec{r}) \neq 0$:*

$$g_b(\vec{r}) = \exp(-\beta e z_b \psi(\vec{r})) = [\exp(-\beta e z_s \psi(\vec{r}))]^{\frac{z_b}{z_s}},$$

y, definiendo el parámetro $\lambda = \frac{z_b}{z_s}$, se tiene que

$$g_b(\vec{r}) = [g_s(\vec{r})]^\lambda. \quad (2.3)$$

De esta forma en las zonas en las que $g_b(\vec{r}) \neq 0$, esta función asociada con los iones grandes se podrá obtener, muy convenientemente, a partir de $g_s(\vec{r})$. En las geometrías que analizaremos, hay tres regiones a distinguir, las cuales resultan de considerar que los iones pequeños (o de tipo s) tienen una distancia de máximo acercamiento a la interfase cargada, r_s , y que los iones grandes (o de tipo b) poseen, a su vez, una distancia de máximo acercamiento a la interfase cargada, r_b (con $r_s \leq r_b$). Es así que, la región I, simbolizada por RI , es aquella en la que u (que denota la distancia medida desde la superficie cargada) está en el subintervalo $[0, r_s)$, la región II, o bien RII , es la que corresponde a $u \in [r_s, r_b]$, y, finalmente, la región III, identificada por $RIII$, abarca a $u \in [r_b, \infty)$. En las líneas previas se ha empleado el símbolo general u para significar alguna de las siguientes coordenadas: x (geometría plana), ρ (geometría cilíndrica), o r (geometría esférica). En dichas zonas, se cumple que:

$$g_s(u) = 0, \quad g_b(u) = 0, \quad \text{en } RI;$$

$$g_s(u) \neq 0, \quad g_b(u) = 0, \quad \text{en } RII;$$

$$g_s(u) \neq 0, \quad g_b(u) \neq 0, \quad \text{en } RIII.$$

Nótese que, en $RIII$, y a partir de la Ec. (2.3), se cumple que $g_b(u) = [g_s(u)]^\lambda$, por lo que, *en nuestra teoría de URMGC, la determinación de la estructura en toda la doble capa solo requiere del conocimiento de la distribución de los iones pequeños $g_s(u)$.*

La densidad de carga, $\rho_c(u)$, se puede escribir como

$$\rho_c(u) = \sum_{j=s,b} q_j \rho_j(u) = \sum_{j=s,b} e z_j \rho_j^{(\infty)} g_j(u). \quad (2.4)$$

Entonces

$$\rho_c(u) = 0, \quad \text{en } RI;$$

$$\rho_c(u) = e z_s \rho_s^{(\infty)} g_s(u), \quad \text{en } RII;$$

$$\rho_c(u) = ez_s \rho_s^{(\infty)} g_s(u) + ez_b \rho_b^{(\infty)} g_b(u), \quad \text{en } RIII.$$

Empleando, una vez más, la Ec. (2.3), se tiene que la última línea puede reescribirse como

$$\rho_c(u) = ez_s \rho_s^{(\infty)} g_s(u) + ez_b \rho_b^{(\infty)} [g_s(\vec{r})]^\lambda, \quad \text{en } RIII.$$

Por otra parte, la condición de electroneutralidad *global* establece que

$$q_s \rho_s^{(\infty)} + q_b \rho_b^{(\infty)} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad ez_b \rho_b^{(\infty)} = -ez_s \rho_s^{(\infty)}. \quad (2.5)$$

De lo anterior, la Ec. (2.4) puede expresarse en las distintas regiones de la manera siguiente:

$$\rho_c(u) = \begin{cases} 0, & \text{en } RI, \\ ez_s \rho_s^{(\infty)} g_s(u), & \text{en } RII, \\ ez_s \rho_s^{(\infty)} (g_s(u) - [g_s(u)]^\lambda), & \text{en } RIII. \end{cases} \quad (2.6)$$

Un parámetro fundamental en la fisicoquímica de sistemas coulómicos, y que utilizaremos frecuentemente en esta tesis, es la constante de Debye (o *kappa de Debye*), κ , cuya definición (para un electrolito con n especies iónicas) es

$$\kappa^2 \equiv \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{j=1}^n q_j^2 \rho_j^{(\infty)}. \quad (2.7)$$

En nuestro caso binario, con $j = 1, 2 = s, b$,

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} (z_s^2 \rho_s^{(\infty)} + z_b^2 \rho_b^{(\infty)})$$

Haciendo uso de la condición (2.5) y de la definición del parámetro λ , y luego de algunas manipulaciones, tenemos que

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta e^2 z_s^2 \rho_s^{(\infty)}}{\epsilon} (1 - \lambda). \quad (2.8)$$

Todas las expresiones contenidas en este apartado se usaran en algún momento en las próximas secciones dedicadas a las tres geometrías de la DCE que estudiaremos, por lo que, al presentarlas al inicio del capítulo, daremos pie a una deducción mucho más concisa de las ecuaciones integrales de la teoría URMGC en los casos esférico, cilíndrico y plano.

2.1.2. La teoría URMGC para una DCE con geometría esférica

A fin de establecer el procedimiento esencial que seguiremos en las próximas tres subsecciones para obtener las ecuaciones integrales de URMGC para la DCE en geometrías esférica, cilíndrica y plana, empezaremos con el caso esférico. Tal elección está basada en la gran simplicidad de todos los pasos algebraicos involucrados en la deducción de la correspondiente ecuación integral para esta simetría; lo que, a su vez, nos permitirá proceder con una mayor concisión en los apartados restantes dedicados a las geometrías cilíndrica y plana.

En general, el potencial electrostático promedio en la DCE está dado por

$$\psi(\vec{r}) = \varphi_c(\vec{r}) + \varphi_e(\vec{r}) \quad (2.9)$$

donde $\varphi_c(\vec{r})$, es el potencial debido al coloide y $\varphi_e(\vec{r})$, el potencial debido al electrolito.

Para $\varphi_c(\vec{r})$ tenemos

$$\nabla^2 \varphi_c(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho(\vec{r})$$

En particular, consideremos el caso de geometría esférica (ver la Fig. 1),

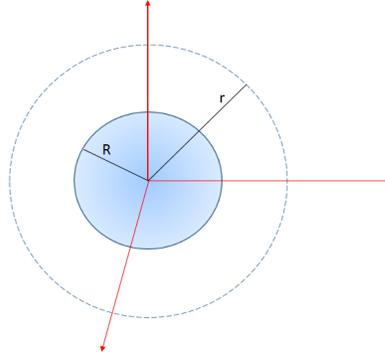


Figura 2.1: Doble capa eléctrica esférica.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho_c(\vec{r}) \Rightarrow \int_{V_r} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} d^3r = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_{V_r} \rho_c(\vec{r}) d^3r,$$

tal que d^3r es la diferencial de volumen y V_r es el volumen de la esfera de radio r . Por el Teorema de la Divergencia,

$$\int_{S_r} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{4\pi}{\epsilon} Q_{dentro},$$

siendo S_r la superficie de la esfera de radio r . Como el campo tiene simetría radial,

$$4\pi r^2 E(r) = \frac{4\pi}{\epsilon} (4\pi R^2 \sigma_0).$$

Dado que

$$\frac{d\varphi_c(r)}{dr} = -E(r),$$

y luego de sustituir e integrar,

$$\varphi_c(r) = \frac{4\pi R^2 \sigma_0}{\epsilon} \frac{1}{r} + C.$$

Además, sabemos que, si $r \rightarrow \infty$, entonces $\varphi_c(r) \rightarrow 0$, por lo que $C = 0$.

Ahora, si denominamos como $d\varphi_e(r)$ a la contribución al potencial electrostático del electrolito en r debida a la carga contenida en un volumen diferencial en el punto \vec{t} (externo al coloide de radio R , ver Fig. 2.2),

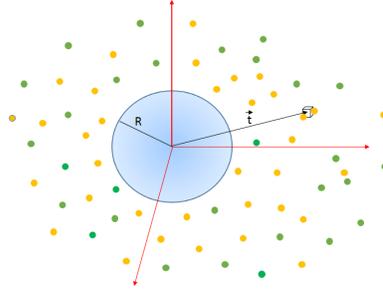


Figura 2.2: Diferencial de carga electrolítica en \vec{t} .

$$d\varphi_e(r) = \frac{dq(\vec{t})}{\epsilon |\vec{t} - \vec{r}|}.$$

Como $\rho_c(t) = \frac{dq(t)}{d^3t} \Rightarrow dq(t) = \rho_c(t) d^3t$. En donde se ha usado la independencia angular de $\rho_c(t)$.

Así

$$\varphi_e(r) = \int_{t \geq R} \frac{\rho_c(t) d^3t}{\epsilon |\vec{t} - \vec{r}|}.$$

Sustituyendo $\varphi_c(r)$ y $\varphi_e(r)$ en la Ec. (2.9):

$$\psi(r) = \frac{4\pi R^2 \sigma_0}{\epsilon} \frac{1}{r} + \frac{1}{\epsilon} \int_{t \geq R} \frac{\rho_c(t)}{|\vec{t} - \vec{r}|} d^3t. \quad (2.10)$$

Nuevamente, por la simetría esférica del problema, el potencial en cualquier punto r es igual para cualquier ángulo polar y acimutal, así que lo más conveniente es tomar $\vec{r} = (r, 0, 0)$ (véase la Fig. 2.3).

Con esto

$$|\vec{t} - \vec{r}| = [r^2 + t^2 - 2rt \cos \theta]^{1/2}.$$

Por lo que, la Ec. (2.10) resulta en

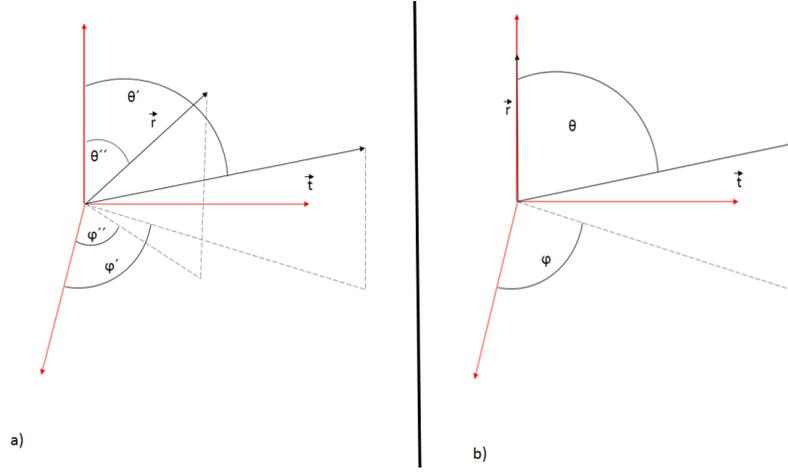


Figura 2.3: Vectores de posición \vec{r} y \vec{t} : a) caso general para cualquier θ'' y φ'' ; b) situación más conveniente para $\theta'' = \varphi'' = 0$. Asimismo, por simplicidad, $\theta = \theta'$ y $\varphi = \varphi'$.

$$\psi(r) = \frac{4\pi R^2 \sigma_0}{\epsilon} \frac{1}{r} + \frac{1}{\epsilon} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_R^\infty \frac{\rho_c(t)}{[r^2 + t^2 - 2rt \cos \theta]^{1/2}} t^2 \sin \theta dt d\theta d\varphi. \quad (2.11)$$

O bien

$$\psi(r) = \frac{4\pi R^2 \sigma_0}{\epsilon} \frac{1}{r} + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{[r^2 + t^2 - 2rt \cos \theta]^{1/2}} \right] \rho_c(t) t^2 dt. \quad (2.12)$$

Para la integral en θ , hacemos el cambio de variable $u = r^2 + t^2 - 2rt \cos \theta$, con r y t constantes, por lo que es claro que dicha integral será

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{[r^2 + t^2 - 2rt \cos \theta]^{1/2}} = \frac{1}{rt} [u(\pi)^{1/2} - u(0)^{1/2}],$$

pero $u(\pi) = r^2 + t^2 + 2rt = (r+t)^2$ y $u(0) = r^2 + t^2 - 2rt = (r-t)^2$. Luego entonces,

$$\frac{1}{rt} [u(\pi)^{1/2} - u(0)^{1/2}] = \frac{1}{rt} [(r+t) - |r-t|].$$

Es así que la Ec. (2.12) queda como

$$\psi(r) = \frac{4\pi R^2 \sigma_0}{\epsilon} \frac{1}{r} + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left(\frac{t}{r}\right) [(r+t) - |r-t|] \rho_c(t) dt. \quad (2.13)$$

La Ec. (2.13) es la primera expresión integral para el potencial electrostático promedio, dependiente de la distancia r , y que, en este caso, queda en términos de la carga superficial inicial σ_0 .

Definiendo el *kernel* $\mathcal{L}_e^{[\sigma_0]}(r, t)$ como

$$\mathcal{L}_e^{[\sigma_0]}(r, t) = \frac{2\pi}{\epsilon} \left(\frac{t}{r}\right) [(r+t) - |r-t|], \quad (2.14)$$

tal que el subíndice e señala que este kernel corresponde a una DCE de geometría esférica. Por tanto,

$$\psi(r) = \frac{4\pi R^2 \sigma_0}{\epsilon} \frac{1}{r} + \int_R^\infty \mathcal{L}_e^{[\sigma_0]}(r, t) \rho_c(t) dt. \quad (2.15)$$

De la condición de electroneutralidad global sabemos que

$$Q_{coloide} + Q_{electrolito} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{coloide} = -Q_{electrolito}.$$

Además,

$$Q_{coloide} = 4\pi R^2 \sigma_0 \quad \text{y} \quad Q_{DCE} = \int_{t>R} \rho_c(t) d^3t = 4\pi \int_R^\infty \rho_c(t) t^2 dt$$

lo que nos lleva a la importante relación

$$\sigma_0 = -\frac{1}{R^2} \int_R^\infty \rho_c(t) t^2 dt.$$

Sustituyendo la expresión previa en la Ec. (2.13),

$$\begin{aligned} \psi(r) &= -\frac{4\pi}{\epsilon} \frac{1}{r} \int_R^\infty \rho_c(t) t^2 dt + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left(\frac{t}{r}\right) [(r+t) - |r-t|] \rho_c(t) dt \\ &= \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{r}\right) (r+t - |r-t| - 2t) \right] \rho_c(t) dt. \end{aligned}$$

Si escribimos lo anterior en términos de un kernel:

$$\psi(r) = \int_R^\infty \mathcal{L}_e(r, t) \rho_c(t) dt, \quad (2.16)$$

en donde

$$\mathcal{L}_e(r, t) = \frac{2\pi}{\epsilon} \left(\frac{t}{r}\right) (r - t - |r - t|). \quad (2.17)$$

La previa es una segunda expresión para el potencial electrostático promedio, la cual es muy interesante pues *es independiente de la carga superficial y de cualquier otra condición a la frontera en la superficie del coloide esférico*. Por tal razón, *el potencial electrostático que cumple la Ec. (2.16) podría ser cualquier función que cumpla la condición a la frontera $\psi(r \rightarrow \infty) = 0$* .

Para incorporar en la última ecuación una condición a la frontera alternativa en $r = R$, consideremos el caso particular en el que $\psi(r = R) = \psi_0$. (2.16),

$$\psi_0 = \psi(r = R) = \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{R}\right) (R - t - |R - t|) \right] \rho_c(t) dt.$$

Ya que $t \geq R$, $|R - t| = t - R$, y

$$\psi_0 = \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{R}\right) 2(R - t) \right] \rho_c(t) dt$$

Sumando y restando ψ_0 a la Ec. (2.16) :

$$\psi(r) = \psi_0 - \psi_0 + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{r}\right) (r - t - |r - t|) \right] \rho_c(t) dt$$

y, luego de reemplazar ψ_0 en términos de la integral en t obtenida arriba,

$$\begin{aligned}
 \psi(r) &= \psi_0 - \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{R} \right) 2(R-t) \right] \rho_c(t) dt + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{r} \right) (r-t - |r-t|) \right] \rho_c(t) dt \\
 &= \psi_0 + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{r} \right) (r-t - |r-t| - \frac{2r}{R}(R-t)) \right] \rho_c(t) dt \\
 &= \psi_0 + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{r} \right) (r-t - |r-t| - 2r + \frac{2tr}{R}) \right] \rho_c(t) dt \\
 &= \psi_0 + \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \left[\left(\frac{t}{r} \right) (-(r+t) - |r-t| + \frac{2tr}{R}) \right] \rho_c(t) dt.
 \end{aligned}$$

O bien, escribiendo la integral en términos de un kernel,

$$\psi(r) = \psi_0 + \int_R^\infty \mathcal{L}_e^{[\psi_0]}(r, t) \rho_c(t) dt, \quad (2.18)$$

tal que

$$\mathcal{L}_e^{[\psi_0]}(r, t) = -\frac{2\pi}{\epsilon} d(r, t) \quad (2.19)$$

y

$$d(r, t) = \left(\frac{t}{r} \right) ((r+t) + |r-t| - \frac{2tr}{R}). \quad (2.20)$$

La Ec. (2.18) expresa igualmente al potencial electrostatico promedio como una integral en la variable t , no obstante, ahora, esta forma integral involucra la condicion a la frontera $\psi(r=R) = \psi_0$. Siendo así que la $\psi(r)$ que obedece esta ecuación es consistente con dicha restricción en la superficie de la macrosfera.

Hasta ahora hemos deducido tres expresiones de $\psi(r)$ como una integral en t , cualquiera de las cuales se podría utilizar en conjunción con las Ecs. (2.1) o (2.2) para encontrar la distribución de iones en la DCE esférica. *En particular, a lo largo de este tesis se empleará la Ec. (2.18), lo que presupone que el valor del potencial superficial, ψ_0 , es un dato conocido de nuestro sistema, y la razón de esta elección particular para $\psi(r)$ se presenta a continuación.*

Combinando las Ecs. (2.2) y (2.18), arribamos a

$$g_j(r) = \exp \left\{ -\beta e z_j \psi_0 + \frac{2\pi\beta e z_j}{\epsilon} \int_R^\infty d(r, t) \rho_c(t) dt \right\}, \quad (2.21)$$

con $j = s, b$.

Y es precisamente en este punto en donde se revela el motivo de emplear la Ec. (2.18), en específico, para generar una ecuación integral para la distribución de los iones de la especie s ; a saber, *y como se demostrará en las secciones siguientes, dedicadas a la DCE en geometrías cilíndrica y plana, la forma de la ecuación integral que se obtendrá en cada uno de esos otros casos será exactamente la misma que la de la Ec. (2.21), con*

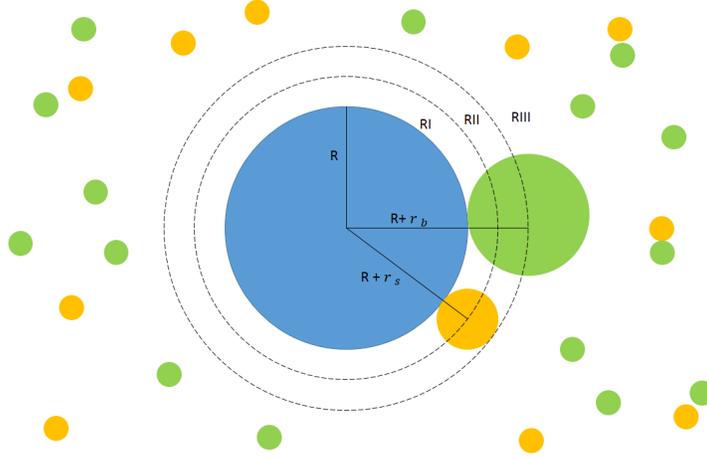


Figura 2.4: DCE esférica con iones *semi-puntuales*. En este modelo los iones interactúan con el coloide como si fuesen *esferas duras* (de radios r_s y r_b , respectivamente), mientras que, entre ellos, los iones se “ven” como cargas *puntuales*.

la única salvedad de que el kernel que aparece en el integrando tendrá una expresión distinta dependiendo de la geometría.

Regresando a la DCE esférica, separamos la integral en las dos regiones en donde la presencia iónica es diferente de cero (véase la Fig. 2.4) y, usando la Ec. (2.6) para $\rho_c(r)$, podemos escribir que

$$g_s(r) = \exp \left\{ -\beta e z_s \psi_0 + \frac{2\pi\beta e^2 z_s}{\epsilon} \left[\int_{R+r_s}^{R+r_b} d(r,t) z_s \rho_s^{(\infty)} g_s(t) dt + \int_{R+r_b}^{\infty} d(r,t) (z_s \rho_s^{(\infty)} g_s(t) - z_s \rho_s^{(\infty)} [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}, \quad (2.22)$$

para $r \geq R + r_s$. Hay que puntualizar que, al aplicar la Ec. (2.6) en la (2.22), hemos tomado en cuenta que r es la posición radial medida *desde el centro* de la macroesfera (en tanto que u , en la Ec. (2.6), representa la distancia *con respecto a la superficie* de la misma). Factorizando $z_s \rho_s^{(\infty)}$,

$$g_s(r) = \exp \left\{ -\beta e z_s \psi_0 + \frac{2\pi\beta e^2 z_s^2 \rho_s^{(\infty)}}{\epsilon} \left[\int_{R+r_s}^{R+r_b} d(r,t) g_s(t) dt + \int_{R+r_b}^{\infty} d(r,t) (g_s(t) - [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}. \quad (2.23)$$

Reemplazamos ahora la relación (2.8), que involucra la kappa de Debye, por lo cual

$$g_s(r) = \exp \left\{ -\beta e z_s \psi_0 + \frac{\kappa^2}{2(1-\lambda)} \left[\int_{R+r_s}^{R+r_b} d(r,t) g_s(t) dt + \int_{R+r_b}^{\infty} d(r,t) (g_s(t) - [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}. \quad (2.24)$$

En seguida, hacemos los cambios de variable

$$r' = r - R \quad \text{y} \quad t' = t - R,$$

lo que modifica los límites de integración y, por ende, las regiones cubiertas en la primera y segunda integrales a $[r_s, r_b]$ y $[r_b, \infty)$, respectivamente. En consecuencia,

$$g_s(r') = \exp \left\{ -\beta e z_s \psi_0 + \frac{\kappa^2}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s}^{r_b} d(r', t') g_s(t') dt' + \int_{r_b}^{\infty} d(r', t') (g_s(t') - [g_s(t')]^\lambda) dt' \right] \right\}, \quad (2.25)$$

para $r' \geq r_s$. En cuanto al kernel, este se transforma a

$$\begin{aligned} d(r', t') &= \left(\frac{R+t'}{R+r'} \right) (2R + r' + t' + |r' - t'| - \frac{2(R+t')(R+r')}{R}) \\ &= \left(\frac{R+t'}{R+r'} \right) (r' + t' + |r' - t'| - 2(r' + t') - \frac{2t'r'}{R}) \\ &= \left(\frac{R+t'}{R+r'} \right) (-(r' + t') + |r' - t'| - \frac{2t'r'}{R}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Las variables r' y t' , así como los radios R , r_s y r_b , tienen unidades de longitud, mientras que κ tiene unidades de longitud inversa. Con base en lo anterior, introducimos las cantidades adimensionales

$$r^* = \kappa r', \quad t^* = \kappa t', \quad R^* = \kappa R, \quad r_s^* = \kappa r_s, \quad y \quad r_b^* = \kappa r_b,$$

con lo cual la Ec. (2.25) puede reformularse como

$$g_s(r^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} d^*(r^*, t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} d^*(r^*, t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}, \quad (2.27)$$

con $d^*(r^*, t^*) = \kappa d(r', t')$, y en donde se el potencial superficial se ha reescrito en la forma adimensional $\psi_0^* = e\beta\psi_0$.

El kernel (2.26), una vez pre-multiplicado por κ , será

$$d^*(r^*, t^*) = \left(\frac{R^*+t^*}{R^*+r^*} \right) (-(r^* + t^*) + |r^* - t^*| - \frac{2t^*r^*}{R^*}). \quad (2.28)$$

Debido al valor absoluto que aparece en $d^*(r^*, t^*)$, esta función se separa en dos casos: $t^* \leq r^*$ y $t^* \geq r^*$. En la primera instancia,

$$\text{si } t^* \leq r^* \quad \Rightarrow \quad |r^* - t^*| = r^* - t^*$$

$$\begin{aligned} d^*(r^*, t^*) &= \left(\frac{R^* + t^*}{R^* + r^*} \right) (-(r^* + t^*) + r^* - t^* - \frac{2t^*r^*}{R^*}) \\ &= \left(\frac{R^* + t^*}{R^* + r^*} \right) (-2t^* - \frac{2t^*r^*}{R^*}) = -2t^* \left(\frac{R^* + t^*}{R^* + r^*} \right) \left(1 + \frac{r^*}{R^*} \right) \\ &= -2t^* \left(\frac{1 + \frac{t^*}{R^*}}{1 + \frac{r^*}{R^*}} \right) \left(1 + \frac{r^*}{R^*} \right) = -2t^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*} \right). \end{aligned}$$

Es notable que, en este caso, el kernel es independiente de r' ! Así, definiendo $\Gamma_e(t^*) = -2t^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*} \right)$, tenemos que, si $t^* \leq r^*$, entonces $d^*(r^*, t^*) = \Gamma_e(t^*)$. Obsérvese que, por

conveniencia, se ha incorporado el subíndice e , el cual especifica que esta es una función asociada a la DCE esférica.

De manera similar, en la segunda situación,

$$\text{si } t^* \geq r^* \Rightarrow |r^* - t^*| = t^* - r^*$$

$$\begin{aligned} d^*(r^*, t^*) &= \left(\frac{R^* + t^*}{R^* + r^*} \right) \left(-(r^* + t^*) + t^* - r^* - \frac{2t^*r^*}{R^*} \right) = \left(\frac{R^* + t^*}{R^* + r^*} \right) \left(-2r^* - \frac{2t^*r^*}{R^*} \right) \\ &= -2r^* \left(\frac{1 + \frac{t^*}{R^*}}{1 + \frac{r^*}{R^*}} \right) \left(1 + \frac{t^*}{R^*} \right) = -\frac{2r^*}{1 + \frac{r^*}{R^*}} \left[\left(1 + \frac{t^*}{R^*} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Sean $\chi_e(r^*) = -\frac{2r^*}{1 + \frac{r^*}{R^*}}$ y $\Theta_e(t^*) = \left[\left(1 + \frac{t^*}{R^*} \right)^2 \right]$. En términos de esas funciones, si $t^* \geq r^*$, entonces $d^*(r^*, t^*) = \chi_e(r^*) \Theta_e(t^*)$.

En síntesis,

$$d^*(r^*, t^*) = \begin{cases} \Gamma_e(t^*), & \text{si } t^* \leq r^*, \\ \chi_e(r^*) \Theta_e(t^*), & \text{si } t^* \geq r^*. \end{cases} \quad (2.29)$$

A partir de todas las consideraciones anteriores, podemos ya escribir la forma explícita de la ecuación integral para la distribución iónica $g_s(r^*)$ en cada una de las dos regiones espaciales *RII* y *RIII*.

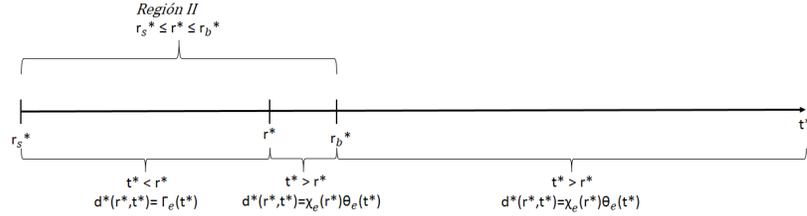


Figura 2.5: Eje t^* dividido en las dos regiones *RII* y *RIII*, para cuando $r^* \in [r_s^*, r_b^*]$. Las llaves inferiores señalan los tres posibles casos para el valor de t^* : (a) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y $t^* \leq r^*$, (b) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y $t^* \geq r^*$, y (c) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y, necesariamente, $t^* \geq r^*$.

REGIÓN *RII* ($r_s^* \leq r^* \leq r_b^*$): Basándonos en la Fig. 2.5, la distribución iónica de los iones de tipo s cumplirá la ecuación integral

$$\begin{aligned} g_s(r^*) &= \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r^*} d^*(r^*, t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r^*}^{r_b^*} d^*(r^*, t^*) g_s(t^*) dt^* \right. \right. \\ &\left. \left. + \int_{r_b^*}^{\infty} d^*(r^*, t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Partiendo de la expresión “zonificada” de $d^*(r^*, t^*)$, prescripta en la Ec. (2.29),

$$g_s(r^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r^*} \Gamma_e(r^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r^*}^{r_b^*} \chi_e(r^*) \Theta_e(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} \chi_e(r^*) \Theta_e(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}. \quad (2.31)$$

Adviértase que las funciones $\Gamma_e(r^*)$ y $\chi_e(r^*)$ podrían sacarse de las tres integrales en la variable t^* .

REGIÓN *RIII* ($r_b^* \leq r^* < \infty$): Guiándonos por la Fig. 2.6), la ecuación para $g_s(r^*)$ en esta región será

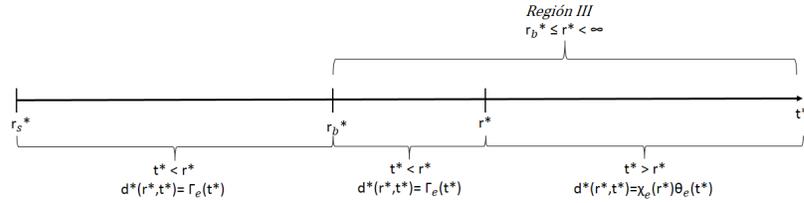


Figura 2.6: Eje t^* dividido en las dos regiones *RII* y *RIII*, para cuando $r^* \in [r_b^*, \infty)$. Las llaves inferiores señalan los tres posibles casos para el valor de t^* : (a) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y, necesariamente, $t^* \leq r^*$, (b) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y $t^* \leq r^*$, y (c) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y $t^* \geq r^*$.

$$g_s(r^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} d^*(r^*, t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{r^*} d^*(r^*, t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* + \int_{r^*}^{\infty} d^*(r^*, t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}, \quad (2.32)$$

De nuevo, utilizando la Ec. (2.29) para $d^*(r^*, t^*)$,

$$g_s(r^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} \Gamma_e(r^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{r^*} \Gamma_e(r^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* + \int_{r^*}^{\infty} \chi_e(r^*) \Theta_e(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}. \quad (2.33)$$

Otra vez, $\Gamma_e(r^*)$ y $\chi_e(r^*)$ podrían sacarse de las tres integrales en la variable t^* .

En resumen, las expresiones (2.31) y (2.33) constituyen la forma integral de la teoría URMGC para la DCE esférica y nos permitirán, luego de resolverla numéricamente, conocer la distribución iónica $g_s(r^)$ y, consecuentemente, la distribución $g_b(r^*)$ (véase la Ec. (2.3)) en cualquier punto r^* , exterior al coloide esférico.*

En este punto, es necesario señalar que la versión integral del formalismo de URMGC para la DCE esférica ya fue estudiada previamente en un artículo de Barrios-Contreras et al. [2]. Sin embargo, y a diferencia de los extensos resultados estructurales y electrostáticos que presentaremos en el próximo capítulo, el artículo de Barrios-Contreras et al. se centró, predominantemente, en los fenómenos de Reversión y Amplificación de la Carga Superficial, y, más importante aún, es el hecho de que, en ese mismo trabajo, las variables de longitud se adimensionalizaron dividiéndolas entre el radio del coloide esférico R , lo que contrasta con lo realizado aquí, en donde hemos utilizado la constante κ de Debye como factor de escalamiento. Esto último, que pudiera parecer un detalle menor, es en realidad un aspecto de gran relevancia en esta tesis puesto que, como se verá en las secciones venideras, la adimensionalización mediante κ será un elemento clave en la obtención de diversas expresiones para la teoría URMGC que son de aplicación general tanto para la DCE esférica como para la DCE cilíndrica y la DCE plana.

2.1.3. La teoría URMGC para una DCE con geometría cilíndrica

En este apartado trataremos una DCE cilíndrica (Fig. 2.7). Siguiendo un procedimiento análogo al de la DCE esférica, puede mostrarse que, para la geometría cilíndrica, el potencial electrostático promedio esta dado por

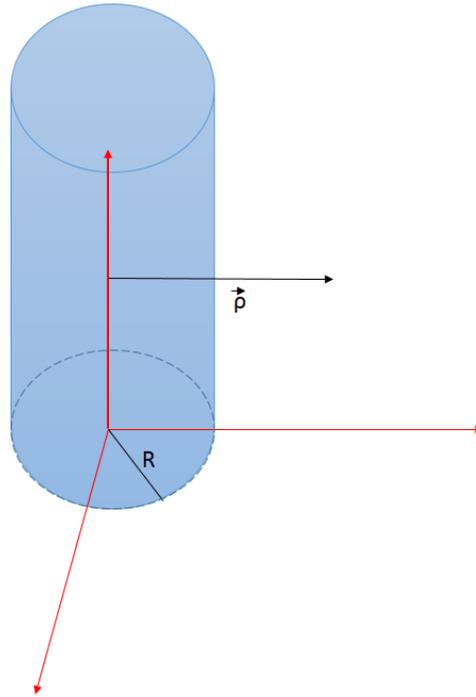


Figura 2.7: Doble capa eléctrica cilíndrica.

$$\psi(\rho) = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_{\rho}^{\infty} \ln\left(\frac{\rho}{t}\right) \rho_c(t) t dt. \quad (2.34)$$

Evaluado en la superficie del coloide, donde $\rho = R$,

$$\psi(\rho = R) = \psi_0 = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \ln\left(\frac{R}{t}\right) \rho_c(t) t dt.$$

Si sumamos y restamos ψ_0 en la Ec. (2.34), pero con el término $(-\psi_0)$ expresado en términos de la integral previa, se obtiene que

$$\begin{aligned} \psi(\rho) &= \psi_0 - \frac{4\pi}{\epsilon} \int_R^\infty \ln\left(\frac{R}{t}\right) \rho_c(t) t dt + \frac{4\pi}{\epsilon} \int_\rho^\infty \ln\left(\frac{\rho}{t}\right) \rho_c(t) t dt \\ &= \psi_0 + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[- \int_R^\rho \ln\left(\frac{R}{t}\right) \rho_c(t) t dt + \int_\rho^\infty \left[\ln\left(\frac{\rho}{t}\right) - \ln\left(\frac{R}{t}\right) \right] \rho_c(t) t dt \right], \end{aligned} \quad (2.35)$$

o bien,

$$\psi(\rho) = \psi_0 + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\int_R^\rho \ln\left(\frac{t}{R}\right) \rho_c(t) t dt + \int_\rho^\infty \ln\left(\frac{\rho}{R}\right) \rho_c(t) t dt \right]. \quad (2.36)$$

Sea $d_c(\rho, t)$ un kernel definido de la siguiente manera:

$$d_c(\rho, t) = -2t \ln\left(\frac{\rho+t-|\rho-t|}{2R}\right) = \begin{cases} -2t \ln\left(\frac{t}{R}\right), & \text{si } t \leq \rho, \\ -2t \ln\left(\frac{\rho}{R}\right), & \text{si } t \geq \rho. \end{cases} \quad (2.37)$$

Es de notarse la inserción del subíndice c para la función previa, con el fin de particularizar la definición de este kernel al caso cilíndrico y, al mismo tiempo, para distinguir la forma funcional de $d_c(\rho, t)$ en comparación con aquella del kernel $d(r, t)$, definido para la DCE esférica. Claramente, la expresión (2.37) nos permite reescribir la Ec. (2.36) como:

$$\psi(\rho) = \psi_0 - \frac{2\pi}{\epsilon} \int_R^\infty d_c(\rho, t) \rho_c(t) dt. \quad (2.38)$$

Al sustituir la ecuación anterior en la Ec. (2.2), se obtiene

$$g_j(\rho) = \exp \left\{ -z_j e \beta \psi_0 + \frac{2\pi \beta e z_j}{\epsilon} \int_R^\infty d_c(\rho, t) \rho_c(t) dt \right\}, \quad (2.39)$$

con $j = s, b$. Un punto importante a destacar es que la *forma* de la ecuación previa es completamente la misma que aquella de la Ec. (2.21) para la DCE esférica.

Si se observan las regiones espaciales RI : ($0 \leq \rho < R + r_s$), RII : ($R + r_s \leq \rho \leq R + r_b$), y $RIII$: ($R + r_b \leq \rho < \infty$) mostradas en la Fig. (2.8),

$$\begin{aligned} g_j(\rho) &= \exp \left\{ -z_j e \beta \psi_0 + \frac{2\pi \beta e^2 z_j}{\epsilon} \left[\int_{R+r_s}^{R+r_b} d_c(\rho, t) z_s \rho_s^{(\infty)} g_s(t) dt + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \int_{R+r_b}^\infty d_c(\rho, t) (z_s \rho_s^{(\infty)} g_s(t) - z_s \rho_s^{(\infty)} [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.40)$$

con $j = s, b$, y $\rho \geq R + r_s$.

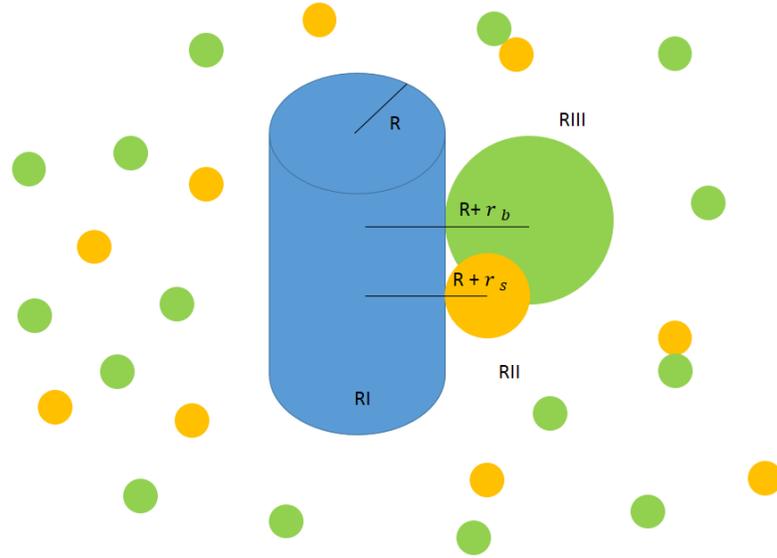


Figura 2.8: DCE cilíndrica con iones *semi-puntuales*. En el diagrama se especifican las regiones *RI*, *RII* y *RIII* de la doble capa.

En vista de que, en la región *RIII*, la función de distribución de los iones pequeños determina la de los grandes (véase la Ec. (2.3)), solo necesitamos escribir expresamente la ecuación integral para la $g_s(\rho)$, a saber

$$g_s(\rho) = \exp \left\{ -z_s e \beta \psi_0 + \frac{2\pi\beta e^2 z_s^2 \rho_s^{(\infty)}}{\epsilon} \left[\int_{R+r_s}^{R+r_b} d_c(\rho, t) g_s(t) dt + \int_{R+r_b}^{\infty} d_c(\rho, t) (g_s(t) - [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}. \quad (2.41)$$

tal que $\rho \geq R + r_s$. Haciendo los cambios de variable $t' = t - R$ y $\rho' = \rho - R$, la Ec. (2.41) resulta

$$g_s(\rho') = \exp \left\{ -z_s e \beta \psi_0 + \frac{2\pi\beta e^2 z_s^2 \rho_s^{(\infty)}}{\epsilon} \left[\int_{r_s}^{r_b} d_c(\rho', t') g_s(t') dt' + \int_{r_b}^{\infty} d_c(\rho', t') (g_s(t') - [g_s(t')]^\lambda) dt' \right] \right\}, \quad (2.42)$$

para $\rho' \geq r_s$, mientras que el kernel definido vía la Ec. (2.37) pasa a ser

$$d_c(\rho', t') = -2(R + t') \ln \left(\frac{2R + \rho' + t' - |\rho' - t'|}{2R} \right) = -2R \left(1 + \frac{t'}{R} \right) \ln \left(1 + \frac{\rho' + t' - |\rho' - t'|}{2R} \right). \quad (2.43)$$

Usando la Ec. (2.8) en la (2.42),

$$g_s(\rho') = \exp \left\{ -z_s e \beta \psi_0 + \frac{\kappa^2}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s}^{r_b} d_c(\rho', t') g_s(t') dt' + \int_{r_b}^{\infty} d_c(\rho', t') (g_s(t') - [g_s(t')]^\lambda) dt' \right] \right\}. \quad (2.44)$$

Si todas las cantidades con dimensiones de longitud se adimensionalizan multiplicando por κ (es decir, $\rho^* = \kappa\rho'$, $t^* = \kappa t'$, $R^* = \kappa R$, $r_s^* = \kappa r_s$, y $r_b^* = \kappa r_b$) y, además, $\psi_0^* = e\beta\psi_0$,

$$g_s(\rho^*) = \exp \left\{ -z_s\psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} d_c^*(\rho^*, t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} d_c^*(\rho^*, t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}, \quad (2.45)$$

en donde el kernel adimensional $d_c^*(\rho^*, t^*)$, proveniente de la multiplicación de $d_c(\rho', t')$ por κ (ver la Ec. (2.43)), será

$$d_c^*(\rho^*, t^*) = -2R^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right) \ln \left(1 + \frac{\rho^* + t^* - |\rho^* - t^*|}{2R^*}\right) = \begin{cases} -2R^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right) \ln \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right), & \text{si } t^* \leq \rho^*, \\ -2R^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right) \ln \left(1 + \frac{\rho^*}{R^*}\right), & \text{si } t^* \geq \rho^*. \end{cases} \quad (2.46)$$

Definimos las funciones auxiliares $\Gamma_c(t^*)$, $\chi_c(\rho^*)$ y $\Theta_c(t^*)$ como

$$\Gamma_c(t^*) = -2R^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right) \ln \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right), \quad \chi_c(\rho^*) = -2R^* \ln \left(1 + \frac{\rho^*}{R^*}\right) \quad \text{y} \quad \Theta_c(t^*) = \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right),$$

con las cuales

$$d_c^*(\rho^*, t^*) = \begin{cases} \Gamma_c(t^*), & \text{si } t^* \leq \rho^*, \\ \chi_c(\rho^*)\Theta_c(t^*), & \text{si } t^* \geq \rho^*. \end{cases} \quad (2.47)$$

A partir de todo lo anterior, es posible escribir ahora la ecuación integral para la función $g_s(\rho^*)$ en cada una de las dos regiones espaciales *RII* y *RIII*.

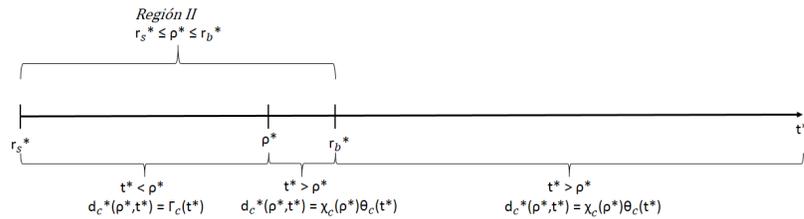


Figura 2.9: Eje t^* dividido en las dos regiones *RII* y *RIII*, para cuando $\rho^* \in [r_s^*, r_b^*]$. Las llaves inferiores señalan los tres posibles casos para el valor de t^* : (a) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y $t^* \leq \rho^*$, (b) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y $t^* \geq \rho^*$, y (c) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y, necesariamente, $t^* \geq \rho^*$

REGIÓN *RII* ($r_s^* \leq \rho^* \leq r_b^*$): En base a la Fig. 2.9, la ecuación integral para $g_s(\rho^*)$ en esta región del espacio es

$$g_s(\rho^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{\rho^*} \Gamma_c(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{\rho^*}^{r_b^*} \chi_c(\rho^*) \Theta_c(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} \chi_c(\rho^*) \Theta_c(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\} \quad (2.48)$$

REGIÓN *RIII* ($r_b^* \leq \rho^* < \infty$): Tomando como referencia la Fig. 2.10, la correspondiente ecuación integral para $g_s(\rho^*)$ en esta zona es

$$g_s(\rho^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} \Gamma_c(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\rho^*} \Gamma_c(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* + \int_{\rho^*}^{\infty} \chi_c(\rho^*) \Theta_c(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}. \quad (2.49)$$

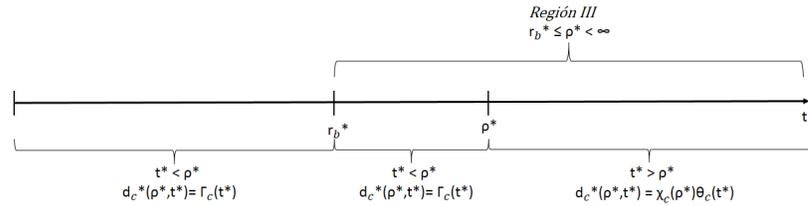


Figura 2.10: Eje t^* dividido en las dos regiones *RII* y *RIII*, para cuando $\rho^* \in [r_b^*, \infty)$. Las llaves inferiores señalan los tres posibles casos para el valor de t^* : (a) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y, necesariamente, $t^* \leq \rho^*$, (b) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y $t^* \leq \rho^*$, y (c) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y $t^* \geq \rho^*$.

De esta manera, las Ecs. (2.48) y (2.49) conforman la versión integral de la teoría URMGC para la DCE cilíndrica, que solucionaremos de manera numérica para determinar $g_s(\rho^*)$ (y $g_b(\rho^*)$).

Uno de los resultados más destacables de esta tesis es el hecho de que la ecuación integral de URMGC para la DCE cilíndrica (Ecs. (2.48) y (2.49)), así como el correspondiente estudio detallado, que se reportará más adelante en las secciones ??? y en los capítulos ???, constituyen el primer tratamiento de este interesante problema coloidal publicado en la literatura.

2.1.4. La teoría URMGC para una DCE con geometría plana

Finalmente, cuando el electrolito está en contacto con una superficie plana cargada, o electrodo plano (ver Fig. 2.11), el potencial electrostático promedio total es

$$\psi(x) = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_x^\infty (x-t) \rho_c(t) dt. \quad (2.50)$$

En correspondencia con las geometrías anteriores, el potencial en la superficie, ψ_0 , se obtiene evaluando la expresión previa en $x = 0$ (advértase que en las geometrías esférica

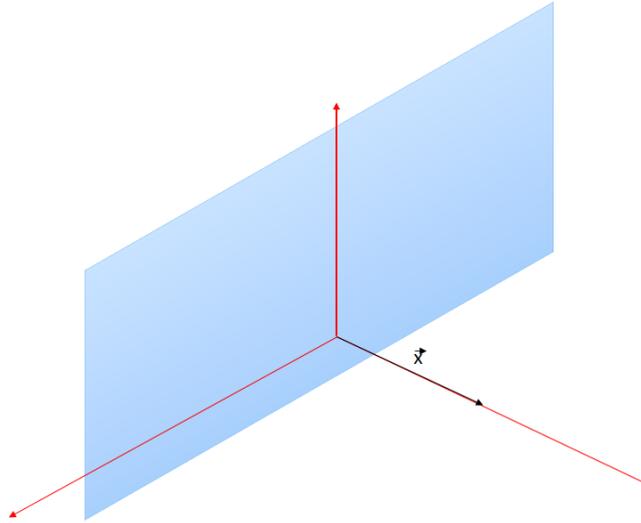


Figura 2.11: Sistema con geometría plana (el plano se encuentra en los ejes y,z).

y cilíndrica, la superficie cargada corresponde a $r = R$ y $\rho = R$, respectivamente. Es decir, el origen de coordenadas en tales geometrías está en el centro del coloide, mientras que, para el caso plano, el origen de coordenadas está *sobre* la misma superficie). Así:

$$\psi(x=0) = \psi_0 = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_0^\infty (-t)\rho_c(t)dt.$$

Por lo que al “sumar cero” en el potencial se obtiene

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \psi_0 + \frac{4\pi}{\epsilon} \int_0^\infty t \rho_c(t)dt + \frac{4\pi}{\epsilon} \int_x^\infty (x-t) \rho_c(t)dt \\ &= \psi_0 + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\int_0^x t \rho_c(t)dt + \int_x^\infty x \rho_c(t)dt \right]. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Definiendo el kernel $d_p(x,t)$ de la manera siguiente (note el subíndice p , asociado a la geometría plana):

$$d_p(x,t) = |x-t| - (x+t) = \begin{cases} -2t, & \text{si } t \leq x, \\ -2x, & \text{si } t \geq x, \end{cases} \quad (2.52)$$

y puesto que en la primera integral de la Ec. (2.51) se cumple que $t \leq x$, y en la segunda integral se tiene $t \geq x$, podemos escribir que

$$\psi(x) = \psi_0 - \frac{2\pi}{\epsilon} \int_0^\infty d_p(x,t) \rho_c(t) dt. \quad (2.53)$$

Sustituyendo la Ec. (2.53) en la Ec. (2.2),

$$g_j(x) = \exp \left\{ -z_j e \beta \psi_0 + \frac{2\pi \beta e z_j}{\epsilon} \int_0^\infty d_p(x,t) \rho_c(t) dt \right\}, \quad (2.54)$$

con $j = s, b$. Nuevamente, llama la atención el hecho de que la *forma* de la expresión previa es exactamente la misma que la de las Ecs. (2.21) y (2.39), para la DCE esférica y la DCE cilíndrica, respectivamente; habida cuenta de que las integrales que aparecen del lado derecho de esas tres ecuaciones cubren todo el espacio adyacente a la superficie cargada.

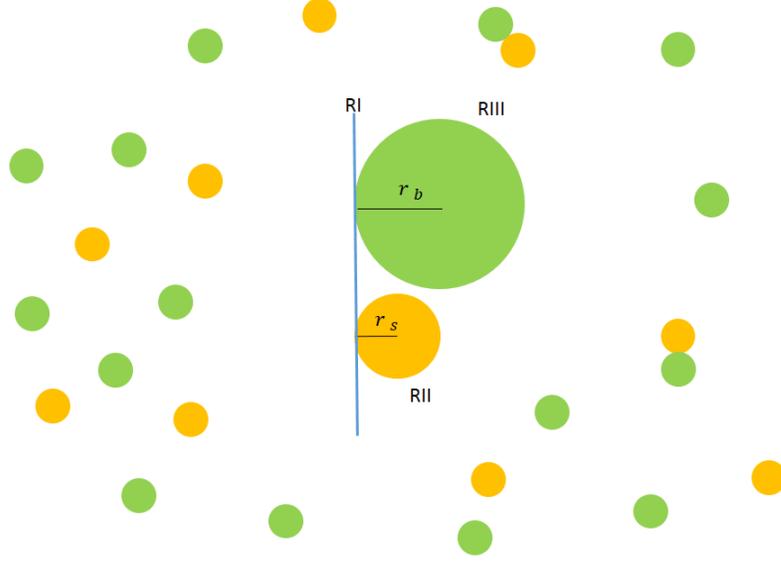


Figura 2.12: Regiones del sistema con un coloide plano.

Si se emplea la definición “por zonas” de $\rho_c(t)$ en las regiones *RI*, *RII*, y *RIII*, mostradas en la Fig. (2.12), entonces

$$g_j(x) = \exp \left\{ -z_j e \beta \psi_0 + \frac{2\pi\beta e^2 z_s z_j \rho_s^{(\infty)}}{\epsilon} \left[\int_{r_s}^{r_b} d_p(x, t) g_s(t) dt + \int_{r_b}^{\infty} d_p(x, t) (g_s(t) - [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}, \quad (2.55)$$

donde $j = s, b$, y $x \geq r_s$. Como $g_s(x)$ determina $g_b(x)$ en *RIII*, solo requerimos la ecuación integral para el caso $j = s$, a saber

$$g_s(x) = \exp \left\{ -z_s e \beta \psi_0 + \frac{2\pi\beta e^2 z_s^2 \rho_s^{(\infty)}}{\epsilon} \left[\int_{r_s}^{r_b} d_p(x, t) g_s(t) dt + \int_{r_b}^{\infty} d_p(x, t) (g_s(t) - [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}, \quad (2.56)$$

con $x \geq r_s$. Ahora, por la Ec. (2.8),

$$g_s(x) = \exp \left\{ -z_s e \beta \psi_0 + \frac{\kappa^2}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s}^{r_b} d_p(x, t) g_s(t) dt + \int_{r_b}^{\infty} d_p(x, t) (g_s(t) - [g_s(t)]^\lambda) dt \right] \right\}. \quad (2.57)$$

Realizando las adimensionalizaciones ya utilizadas en las dos secciones previas, es decir $x^* = \kappa x$, $t^* = \kappa t$, $r_s^* = \kappa r_s$, $r_b = \kappa r_b$, y $\psi_0^* = e \beta \psi_0$, podemos reformular la Ec. (2.57) como

$$g_s(x^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} d_p^*(x^*, t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} d_p^*(x^*, t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\}, \quad (2.58)$$

tal que (consúltese la Ec.(2.52))

$$d_p^*(x^*, t^*) = \kappa d_p(x^*, t^*) = |x^* - t^*| - (x^* + t^*) = \begin{cases} -2t^*, & \text{si } t^* \leq x^*, \\ -2x^*, & \text{si } t^* \geq x^*. \end{cases} \quad (2.59)$$

Análogamente a lo hecho en las geometrías previas, definimos $\Gamma_p(t^*)$, $\chi_p(x^*)$ y $\Theta_p(t^*)$ como sigue:

$$\Gamma_p(t^*) = -2t^*, \quad \chi_p(x^*) = -2x^*, \quad \text{y} \quad \Theta_p(t^*) = 1,$$

de donde,

$$d_p^*(x^*, t^*) = \begin{cases} \Gamma_p(t^*), & \text{si } t^* \leq x^*, \\ \chi_p(x^*) \Theta_p(t^*), & \text{si } t^* \geq x^*. \end{cases} \quad (2.60)$$

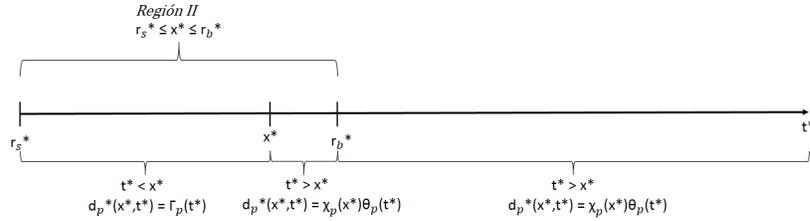


Figura 2.13: Eje t^* dividido en las dos regiones *RII* y *RIII*, para cuando $x^* \in [r_s^*, r_b^*]$. Las llaves inferiores señalan los tres posibles casos para el valor de t^* : (a) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y $t^* \leq x^*$, (b) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y $t^* \geq x^*$, y (c) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y, necesariamente, $t^* \geq x^*$

Seguidamente, podemos escribir las ecuaciones integrales para $g_s(x^*)$ en las dos regiones, *RII* y *RIII*, de la DCE plana.

REGIÓN *RII* ($r_s^* \leq x^* < r_b^*$): De la Fig. 2.13, en esta zona la $g_s(x^*)$ cumple la ecuación integral

$$g_s(x^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{x^*} \Gamma_p(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{x^*}^{r_b^*} \chi_p(x^*) \Theta_p(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} \chi_p(x^*) \Theta_p(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] \right\} - \quad (2.61)$$

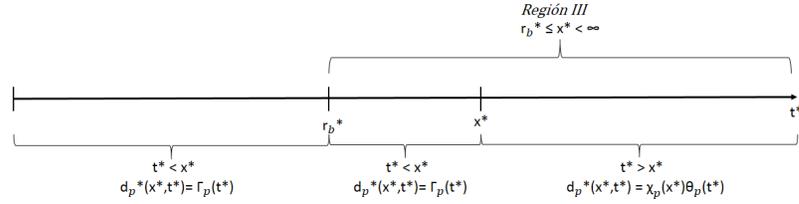


Figura 2.14: Eje t^* dividido en las dos regiones RII y $RIII$, para cuando $x^* \in [r_b^*, \infty)$. Las llaves inferiores señalan los tres posibles casos para el valor de t^* : (a) $t^* \in [r_s^*, r_b^*]$ y, necesariamente, $t^* \leq x^*$, (b) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y $t^* \leq x^*$, y (c) $t^* \in [r_b^*, \infty)$ y $t^* \geq x^*$.

REGIÓN $RIII$ ($r_b^* \leq x^* < \infty$): A partir de la Fig. 2.14, en esta región la función de distribución de los iones pequeños, $g_s(x^*)$, sigue la ecuación integral

$$g_s(x^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} \Gamma_p(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{x^*} \Gamma_p(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* + \int_{x^*}^{\infty} \chi_p(x^*) \Theta_p(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt \right] \right\}. \quad (2.62)$$

El par de ecuaciones (2.61) y (2.62) componen la forma integral de la teoría URMGC para la DCE plana. Al igual que en los casos de las geometrías esférica y cilíndrica, la solución numérica de estas últimas dos ecuaciones integrales nos permitirá conocer $g_s(x^*)$, y por ende $g_b(x^*)$, en todo el espacio adyacente a la pared cargada.

Como se mencionó ya en el capítulo de **Introducción**, el caso de un electrodo plano inmerso en un electrolito fue el primer sistema que se trató en la literatura mediante la teoría de URMGC [1]. No obstante, en esa investigación debida a Valleau y Torrie lo que se resolvió fue, en realidad, la versión *diferencial* de URMGC, en tanto que, en la presente tesis, hemos deducido la correspondiente forma *integral* de dicha teoría. Esta cuestión es muy significativa pues, como se discute en el apartado siguiente, nos permitirá establecer una ecuación integral generalizada de URMGC para las tres geometrías de la DCE que se estudian en este trabajo.

2.1.5. Una expresión generalizada para la forma integral de la teoría URMGC para la DCE esférica, cilíndrica y plana

Comparando los tres pares de ecuaciones integrales: (2.31) y (2.33), para la DCE esférica; (2.48) y (2.49), para la DCE cilíndrica; y (2.61) y (2.62), para la DCE plana, observamos que tales duplas tienen una estructura idéntica. Es así que, si introducimos la coordenada generalizada u^* y el subíndice α en las funciones $\Gamma_\alpha(u^*)$, $\chi_\alpha(u^*)$ y $\Theta_\alpha(u^*)$, donde $u^* = r^*, \rho^*, x^*$, y $\alpha = e, c, p$, dependiendo de si estamos tratando con la DCE esférica, la DCE cilíndrica, o la DCE plana, respectivamente, podemos entonces escribir el siguiente dúo de ecuaciones integrales, que será válido para las tres geometrías:

REGIÓN RII ($r_s^* \leq u^* \leq r_b^*$):

$$g_s(u^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{u^*} \Gamma_\alpha(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{u^*}^{r_b^*} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt \right] \right\}; \quad (2.63)$$

REGIÓN *RIII* ($r_b^* \leq u^* < \infty$):

$$g_s(u^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} \Gamma_\alpha(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{u^*} \Gamma_\alpha(t^*) (g_s(t^*) + [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* + \int_{u^*}^{\infty} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt \right] \right\}, \quad (2.64)$$

con

$$\Gamma_\alpha^*(t^*) = \begin{cases} -2t^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right), & \text{si } \alpha = e \text{ (esfera),} \\ -2R^* \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right) \ln \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right), & \text{si } \alpha = c \text{ (cilindro),} \\ -2t^*, & \text{si } \alpha = p \text{ (plano);} \end{cases} \quad (2.65)$$

$$\chi_\alpha^*(u^*) = \begin{cases} -\frac{2u^*}{1 + \frac{u^*}{R^*}}, & \text{si } \alpha = e \text{ (esfera),} \\ -2R^* \ln \left(1 + \frac{u^*}{R^*}\right), & \text{si } \alpha = c \text{ (cilindro),} \\ -2u^*, & \text{si } \alpha = p \text{ (plano);} \end{cases} \quad (2.66)$$

$$\Theta_\alpha^*(t^*) = \begin{cases} \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right)^2, & \text{si } \alpha = e \text{ (esfera),} \\ \left(1 + \frac{t^*}{R^*}\right), & \text{si } \alpha = c \text{ (cilindro),} \\ 1, & \text{si } \alpha = p \text{ (plano).} \end{cases} \quad (2.67)$$

Hay que recordar que u^* es una coordenada generalizada (adimensionada al multiplicarla por κ) que mide la distancia desde un cierto punto en el seno de la DCE hasta la superficie cargada del coloide o del electrodo plano.

2.2. La densidad de carga acumulada y la densidad de carga superficial

En las secciones previas se obtuvieron tanto algunas relaciones fundamentales para el formalismo URMGC (en el apartado inicial) como la versión integral de ese misma teoría, generalizada para la DCE en geometrías esférica, cilíndrica y plana. Complementariamente, en las siguientes líneas se deducirá una expresión general para la densidad de carga acumulada (o local) y para la densidad de carga superficial en esas mismas geometrías. La densidad de carga acumulada, o local, es la carga dentro de un volumen cualquiera \mathcal{V} , el cual contiene al coloide o electrodo (cilíndrico o plano) más una porción de la solución electrolítica circundante, dividida por la superficie de tal volumen. Esta densidad es una cantidad que ha adquirido una enorme relevancia en los estudios modernos de la DCE pues, no solo permite analizar el “apantallamiento” paulatino de la carga coloidal o electródica, sino que, además, ha permitido evidenciar fenómenos muy intrigantes como son la *reversión* y la *amplificación de la carga superficial*. En específico, estas dos últimas anomalías serán revisadas más ampliamente en el capítulo de **Resultados** de este trabajo.

Primeramente, considérese la carga acumulada en el interior del volumen \mathcal{V} , simbolizada por $Q_{ac}^{[\mathcal{V}]}$. Dicha carga está dada por

$$Q_{ac}^{[\mathcal{V}]} = Q_0 + Q_e^{[\mathcal{V}]},$$

en donde Q_0 es la carga coloidal o electródica, y $Q_e^{[\mathcal{V}]}$ es la carga del electrolito dentro de \mathcal{V} . Claramente,

$$Q_e^{[\mathcal{V}]} = \int_{\mathcal{V}} \rho_c(\vec{t}) dV,$$

tal que $\rho_c(\vec{t})$ es la densidad de carga iónica local en el punto \vec{t} .

Así,

$$Q_{ac}^{[\mathcal{V}]} = Q_0 + \int_{\mathcal{V}} \rho_c(\vec{t}) dV. \quad (2.68)$$

A continuación, se obtendrán las fórmulas para la densidad de carga acumulada, $\sigma(u)$, y de la densidad de carga superficial, σ_0 , en geometrías esférica ($u = r$), cilíndrica ($u = \rho$) y plana ($u = x$), y, posteriormente, se escribirán las expresiones que generalizan esos tres casos.

2.2.1. Geometría esférica

En este caso tomamos un volumen esférico, $\mathcal{V}(r)$, de radio r , que contiene, en su centro, a la macroesfera coloidal, cargada uniformemente sobre su superficie (ver Fig. 2.15). Note que $r \geq R$.

De acuerdo a la Fig. 2.15,

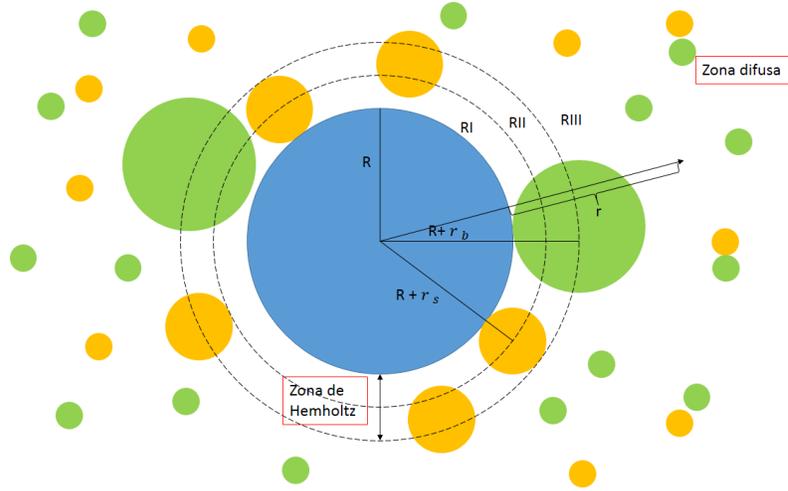


Figura 2.15: Nuestro modelo de la DCE esférica. En la figura se muestra el volumen $\mathcal{V}(r)$ externo al coloide esférico.

$$Q_{ac}^{[\mathcal{V}(r)]} = Q_{ac}(r) = Q_0 + \int_{\mathcal{V}(r), t \geq R} \rho_c(t) dV = Q_0 + 4\pi \int_R^r \rho_c(t) t^2 dt. \quad (2.69)$$

Dividiendo entre el área de $\mathcal{V}(r)$,

$$\frac{Q_{ac}(r)}{4\pi r^2} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{Q_0}{4\pi} + \int_R^r \rho_c(t) t^2 dt \right].$$

Definimos $\sigma(r) = \frac{Q_{ac}(r)}{4\pi r^2}$ y $\sigma_0 = \frac{Q_{ac}(R)}{4\pi R^2} = \frac{Q_0}{4\pi R^2}$, por lo que la expresión de la densidad de carga acumulada (o local) para la DCE esférica será

$$\sigma(r) = \frac{1}{r^2} \left[R^2 \sigma_0 + \int_R^r \rho_c(t) t^2 dt \right]. \quad (2.70)$$

Haciendo los cambios de variable $r = R + r'$ y $t = R + t'$:

$$\begin{aligned} \sigma(r') &= \frac{1}{(R+r')^2} \left[R^2 \sigma_0 + \int_0^{r'} \rho_c(t') (R+t')^2 dt' \right] \\ &= \frac{1}{R^2(1+\frac{r'}{R})^2} \left[R^2 \sigma_0 + R^2 \int_0^{r'} \rho_c(t') \left(1 + \frac{t'}{R}\right)^2 dt' \right]. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Es importante advertir que la nueva variable r' mide la distancia desde la superficie del coloide ($r' \geq 0$). Entonces, definiendo la función $C_e(r') = \left(1 + \frac{r'}{R}\right)^2$:

$$\sigma(r') = \frac{1}{C_e(r')} \left[\sigma_0 + \int_0^{r'} C_e(t') \rho_c(t') dt' \right]. \quad (2.72)$$

Al multiplicar por $\kappa/(e\rho_s^{(\infty)})$, para adimensionalizar la densidad de carga acumulada, y con los ya conocidos cambios de variable $r^* = \kappa r'$ y $t^* = \kappa t'$, además de las definiciones $\sigma^*(r^*) = \frac{\kappa}{e\rho_s^{(\infty)}} \sigma(r')$, $\sigma_0^* = \frac{\kappa}{e\rho_s^{(\infty)}} \sigma_0$, y $R^* = \kappa R$, llegamos a la ecuación

$$\sigma^*(r^*) = \frac{1}{C_e(r^*)} \left[\sigma_0^* + \frac{1}{e\rho_s^{(\infty)}} \int_0^{r^*} C_e(t^*) \rho_c(t^*) dt^* \right], \quad (2.73)$$

con $r^* \geq 0$. Observemos que la función *adimensional* $C_e(r') = (1 + \frac{r'}{R})^2$ se convierte directamente en $C_e(r^*) = (1 + \frac{r^*}{R^*})^2$.

Al igual que en la subsección correspondiente anterior para la ecuación integral de URMGC para la DCE esférica, dividimos el espacio en las regiones *RI*, *RII*, y *RIII*, y, retomando la expresión “zonificada” de $\rho_c(t)$ (dada por la Ec. (2.6)), podemos escribir, ahora, la densidad de carga acumulada en cada zona (recordemos que $r_s^* = \kappa r_s$ y $r_b^* = \kappa r_b$):

REGIÓN *RI* ($0 \leq r^* \leq r_s^*$): En esta región no hay iones presentes, con lo cual

$$\sigma^*(r^*) = \frac{1}{C_e(r^*)} \sigma_0^*.$$

REGIÓN *RII* ($r_s^* \leq r^* \leq r_b^*$): Aquí solo hay iones de la especie “small”, por lo que

$$\sigma^*(r^*) = \frac{1}{C_e(r^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r^*} C_e(t^*) g_s(t^*) dt^* \right],$$

REGIÓN *RIII* ($r_b^* \leq r^* < \infty$): En esta región los iones de tipo “big” pueden estar presentes a partir de r_b^* , entonces

$$\sigma^*(r^*) = \frac{1}{C_e(r^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_e(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{r^*} C_e(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right].$$

Resumiendo,

$$\sigma^*(r^*) = \begin{cases} \frac{1}{C_e(r^*)} \sigma_0^*, & \text{en } RI, \\ \frac{1}{C_e(r^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r^*} C_e(t^*) g_s(t^*) dt^* \right], & \text{en } RII, \\ \frac{1}{C_e(r^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_e(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{r^*} C_e(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right], & \text{en } RIII. \end{cases} \quad (2.74)$$

Un punto muy importante a destacar de la Ec. (2.74) para $\sigma^*(r^*)$ es que, en las tres regiones *RI*, *RII*, y *RIII*, se requiere del conocimiento de la densidad de carga superficial reducida, σ_0^* . *Sin embargo, en esta tesis estamos considerando que la condición a la frontera en la DCE corresponde a la de un potencial superficial reducido, ψ_0^* , constante,*

razón por la cual tenemos que encontrar una manera auto-consistente para determinar el valor desconocido de σ_0^* . Eso es, precisamente, lo que haremos a continuación. En el caso límite $r^* \rightarrow \infty$, la Condición de Electroneutralidad Global (CEG) nos dice que la carga total en el volumen $\mathcal{V}(\infty)$ debe ser 0, o bien que

$$\sigma^*(r^* \rightarrow \infty) = 0.$$

Es así que, de la expresión de $\sigma^*(r^*)$ en RIII, tenemos la condición

$$\left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_e(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{\infty} C_e(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] = 0,$$

o, equivalentemente,

$$\sigma_0^* = -z_s \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} C_e(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} C_e(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right]. \quad (2.75)$$

Esta última ecuación es de una enorme relevancia en nuestra descripción de la DCE esférica dado que nos permitirá saber la densidad de carga superficial reducida del coloide, σ_0^* , una vez que se ha resuelto numéricamente la ecuación integral para $g_s(r^*)$, a potencial superficial reducido, ψ_0^* , fijo. Como corolario, y tras calcular σ_0^* (usando la Ec. (2.75)), será entonces posible obtener $\sigma^*(r^*)$, vía la Ec. (2.74).

2.2.2. Geometría Cilíndrica

Sea, esta vez, un cilindro coloidal de longitud infinita y radio R , cargado de manera uniforme y superficial (ver Fig. 2.16); es decir, se tiene un electrodo cilíndrico.

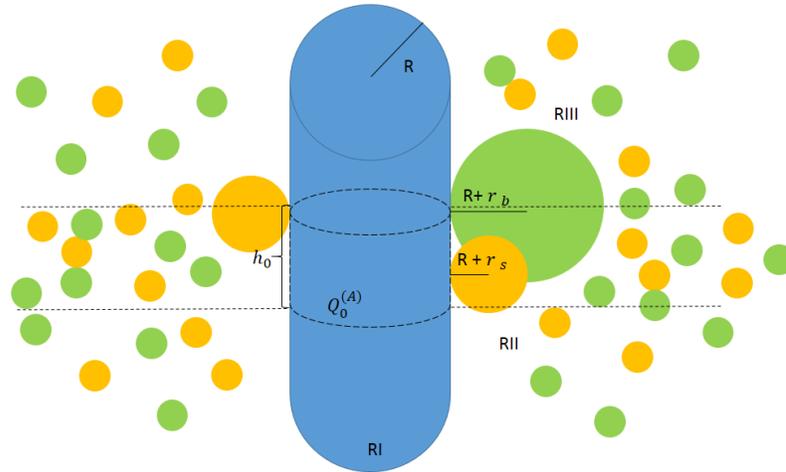


Figura 2.16: Nuestro modelo de la DCE cilíndrica. En la figura se ilustra el volumen $\mathcal{V}(\rho)$ externo al electrodo cilíndrico.

La correspondiente carga acumulada dentro de un volumen cilíndrico cualquiera de radio ρ y altura h_0 , $\mathcal{V}(\rho, h_0)$, que contiene a una sección del electrodo en su centro, será

$$Q_{ac}^{[\mathcal{V}(\rho, h_0)]} = Q_0^{[\mathcal{A}(\rho, h_0)]} + \int_{\mathcal{V}(\rho, h_0), t \geq R} \rho_c(t) dV = Q_0^{[\mathcal{A}(\rho, h_0)]} + 2\pi h_0 \int_R^\rho \rho_c(t) t dt, \quad (2.76)$$

donde $\mathcal{A}(\rho, h_0)$ es el área de la sección del electrodo dentro de $\mathcal{V}(\rho, h_0)$. Si dividimos la carga total en el interior de tal volumen entre $2\pi h_0 \rho$ tendremos la densidad de carga acumulada (o local), hasta la distancia ρ , simbolizada con $\sigma(\rho)$, para la DCE cilíndrica:

$$\sigma(\rho) = \frac{1}{\rho} \left[R\sigma_0 + \int_R^\rho \rho_c(t) t dt \right], \quad (2.77)$$

tal que $\sigma(\rho) = \frac{Q_{ac}^{[\mathcal{V}(\rho, h_0)]}}{2\pi h_0 \rho}$, $\sigma_0 = \frac{Q_0^{[\mathcal{A}(\rho, h_0)]}}{2\pi h_0 R}$, y $\rho \geq R$.

Haciendo los cambios de variable $\rho = R + \rho'$ y $t = R + t'$,

$$\begin{aligned} \sigma(\rho') &= \frac{1}{(R+\rho')} \left[R\sigma_0 + \int_0^{\rho'} \rho_c(t') (R+t') dt' \right] \\ &= \frac{1}{R(1+\frac{\rho'}{R})} \left[R\sigma_0 + R \int_0^{\rho'} \rho_c(t') \left(1 + \frac{t'}{R}\right) dt' \right], \end{aligned} \quad (2.78)$$

para $\rho' \geq 0$. *Adviértase que la variable ρ' mide la distancia desde la superficie del electrodo.* Definiendo $C_c(\rho') = (1 + \frac{\rho'}{R})$, la ecuación previa queda como

$$\sigma(\rho') = \frac{1}{C_c(\rho')} \left[\sigma_0 + \int_0^{\rho'} C_c(t') \rho_c(t') dt' \right]. \quad (2.79)$$

Adimensionalizando $\sigma(\rho')$ con el factor $\kappa/(e\rho_s^{(\infty)})$, y empleando los cambios de variable $\rho^* = \kappa\rho'$ y $t^* = \kappa t'$, las definiciones $\sigma^*(\rho^*) = \frac{\kappa}{e\rho_s^{(\infty)}} \sigma(\rho')$, $\sigma_0^* = \frac{\kappa}{e\rho_s^{(\infty)}} \sigma_0$, $R^* = \kappa R$, $r_s^* = \kappa r_s$, y $r_b^* = \kappa r_b$, junto con la expresión por regiones de $\rho_c(t)$ (véase la Ec. (2.6)), podemos escribir que

$$\sigma^*(\rho^*) = \begin{cases} \frac{1}{C_c(\rho^*)} \sigma_0^*, & \text{en } RI, \\ \frac{1}{C_c(\rho^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{\rho^*} C_c(t^*) g_s(t^*) dt^* \right], & \text{en } RII, \\ \frac{1}{C_c(\rho^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_c(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{\rho^*} C_c(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right], & \text{en } RIII, \end{cases} \quad (2.80)$$

con las zonas *RI*, *RII*, y *RIII* correspondiendo a los intervalos $[0, r_s^*]$, $[r_s^*, r_b^*]$, y $[r_b^*, \infty)$, respectivamente. Asimismo, la función *adimensional* $C_c(\rho') = (1 + \frac{\rho'}{R})$, que aparece en la Ec. (2.79), se transforma inmediatamente en $C_c(\rho^*) = (1 + \frac{\rho^*}{R^*})$.

De manera semejante al caso de la DCE esférica, para el electrodo cilíndrico, al tomar el límite $\rho^* \rightarrow \infty$, la CEG nos dice que

$$\sigma^*(\rho^* \rightarrow \infty) = 0.$$

Utilizando la expresión de $\sigma^*(\rho^*)$ en RIII, la CEG impone la restricción

$$\left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_c(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{\infty} C_c(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] = 0,$$

de la cual se deduce, trivialmente, una fórmula para calcular la densidad de carga superficial reducida del electrodo cilíndrico, σ_0^* , a partir de la solución numérica de la ecuación integral para $g_s(r^*)$, a potencial superficial reducido, ψ_0^* , constante. Dicha fórmula es:

$$\sigma_0^* = -z_s \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} C_c(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} C_c(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right], \quad (2.81)$$

y, ya con la σ_0^* así obtenida, podemos retomar la Ec. (2.80) para generar la función $\sigma^*(\rho^*)$ en todo el espacio externo al electrodo cilíndrico.

2.2.3. Geometría plana

Por último, se considerará el caso de un electrodo plano, uniformemente cargado (véase la Fig. 2.17).

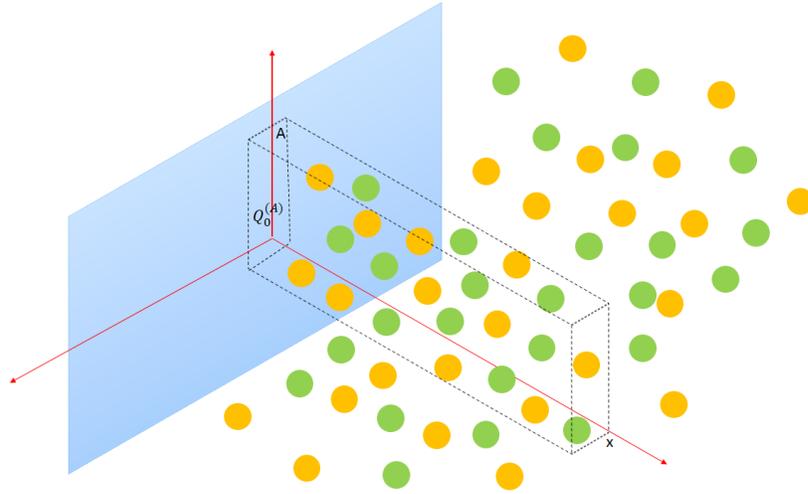


Figura 2.17: Nuestro modelo de la DCE plana. En la figura se exhibe el volumen $\mathcal{V}(x)$ externo al electrodo plano.

En esta situación, la carga acumulada dentro del volumen de un paralelepípedo arbitrario de “altura” x y área de su “base” con valor \mathcal{A} (que corresponde, precisamente, a una sección del plano cargado) será

$$Q_{ac}^{[\mathcal{V}(x,\mathcal{A})]} = Q_0^{[\mathcal{A}]} + \int_{\mathcal{V}(x,\mathcal{A}), t \geq 0} \rho_c(t) dV = Q_0^{[\mathcal{A}]} + \mathcal{A} \int_0^x \rho_c(t) dt. \quad (2.82)$$

Dividiendo la Ec. (2.82) entre \mathcal{A} , y definiendo $\sigma(x) = \frac{Q_{ac}^{[\mathcal{V}(x,\mathcal{A})]}}{\mathcal{A}}$ y $\sigma_0 = \frac{Q_0^{[\mathcal{A}]}}{\mathcal{A}}$, obtenemos

$$\sigma(x) = \sigma_0 + \int_0^x \rho_c(t) dt, \quad (2.83)$$

para $x \geq 0$. En la deducción de la Ec. (2.83) se ha tomado en cuenta que el electrodo está uniformemente cargado. Ahora bien, y dado que, por conveniencia, el origen del sistema coordenado se ha hecho coincidir con el plano electrificado, podemos proseguir directamente a la adimensionalización de $\sigma(x)$ multiplicando ambos lados de la anterior ecuación por el factor $\kappa/(e\rho_s^{(\infty)})$. Si, conjuntamente, se introducen los cambios de variable $x^* = \kappa x$ y $t^* = \kappa t$, las definiciones $\sigma^*(x^*) = \frac{\kappa}{e\rho_s^{(\infty)}} \sigma(x)$, $\sigma_0^* = \frac{\kappa}{e\rho_s^{(\infty)}} \sigma_0$, $r_s^* = \kappa r_s$, y $r_b^* = \kappa r_b$, y se hace uso de la expresión por zonas de $\rho_c(t)$ (ver la Ec. (2.6)), se llega a

$$\sigma^*(x^*) = \begin{cases} \frac{1}{C_p(x^*)} \sigma_0^*, & \text{en } RI, \\ \frac{1}{C_p(x^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{x^*} C_p(t^*) g_s(t^*) dt^* \right], & \text{en } RII, \\ \frac{1}{C_p(x^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_p(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{x^*} C_p(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right], & \text{en } RIII. \end{cases} \quad (2.84)$$

donde RI , RII , y $RIII$ son los intervalos $[0, r_s^*]$, $[r_s^*, r_b^*]$, y $[r_b^*, \infty)$, respectivamente, y $C_p(x^*) = 1$.

Como complemento, y de manera similar a lo realizado en los casos esférico y cilíndrico, en el límite $x^* \rightarrow \infty$, la CEG se traduce en la expresión

$$\sigma^*(x^* \rightarrow \infty) = 0.$$

A partir de la fórmula de $\sigma^*(x^*)$ en $RIII$ (consúltese la última línea de la Ec. (2.84)), la CEG requiere que

$$\left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_p(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{x^*} C_p(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right] = 0.$$

Para concluir esta subsección, únicamente nos resta despejar σ_0^* en la ecuación anterior para establecer la siguiente igualdad:

$$\sigma_0^* = -z_s \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} C_p(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{x^*} C_p(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right], \quad (2.85)$$

mediante la cual podremos conocer la densidad de carga superficial reducida del plano, luego de completar la resolución numérica de la ecuación integral para $g_s(r^*)$, a potencial superficial reducido, ψ_0^* , fijo. A la postre, y una vez sabido el valor de σ_0^* podemos emplear la Ec. (2.84) para conseguir la función $\sigma^*(x^*)$ en todo punto.

2.2.4. Expresiones generalizadas para la densidad de carga acumulada y para la densidad de carga superficial para la DCE esférica, cilíndrica y plana

Si analizamos detenidamente las Ecs. (2.74), (2.75), (2.80), (2.81), (2.84), y (2.85), así como las definiciones de las funciones $C_e(r^*)$, $C_c(\rho^*)$, y $C_p(x^*)$, todas ellas deducidas en las tres secciones anteriores, es posible escribir una sola expresión tanto para la densidad de carga acumulada como para la densidad de carga superficial, que son ambas válidas para las geometrías esférica, cilíndrica y plana. Tales fórmulas generales son:

$$\sigma^*(u^*) = \begin{cases} \frac{1}{C_\alpha(u^*)} \sigma_0^*, & \text{en RI,} \\ \frac{1}{C_\alpha(u^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{u^*} C_\alpha(t^*) g_s(t^*) dt^* \right], & \text{en RII,} \\ \frac{1}{C_\alpha(u^*)} \left[\sigma_0^* + z_s \int_{r_s^*}^{r_b^*} C_\alpha(t^*) g_s(t^*) dt^* + z_s \int_{r_b^*}^{u^*} C_\alpha(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right], & \text{en RIII,} \end{cases} \quad (2.86)$$

y

$$\sigma_0^* = - \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} C_\alpha(t^*) g_s(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} C_\alpha(t^*) (g_s(t^*) - [g_s(t^*)]^\lambda) dt^* \right], \quad (2.87)$$

en donde u^* es la distancia perpendicular de un punto en el seno del electrolito con respecto a la superficie cargada, y corresponderá a r^* , ρ^* , o bien x^* , dependiendo de si estamos estudiando ya sea la DCE esférica, la cilíndrica, o la plana, respectivamente. En consonancia, en cada una de esas situaciones el subíndice α será e (esfera), c (cilindro), o p (plano). En la Ec. (2.86) aparece la función $C_\alpha(u^*)$, que se define como:

$$C_\alpha(u^*) = \begin{cases} \left(1 + \frac{u^*}{R^*}\right)^2, & \text{si } \alpha = e \text{ (esfera),} \\ \left(1 + \frac{u^*}{R^*}\right), & \text{si } \alpha = c \text{ (cilindro),} \\ 1, & \text{si } \alpha = p \text{ (plano),} \end{cases} \quad (2.88)$$

(un hecho por de más interesante es que la función $C_\alpha(u^*)$ no es otra que la función $\Theta_\alpha^*(u^*)$, definida previamente en la Ec. (2.67) al escribir la forma generalizada de la ecuación integral de URMGC).



Como colofón a esta sección, quisiéramos enfatizar, como segunda aportación notable de esta tesis, que las Ecs. (2.63) a (2.67) y (2.86) a (2.88) establecen una novedosa descripción del formalismo de URMGC, en una versión integral y unificada, para la DCE en geometrías esférica, cilíndrica y plana; las cuales son, con toda seguridad, las de mayor trascendencia en el campo. Por añadidura, esta forma generalizada de URMGC nos permitirá realizar una solución eficiente y flexible de la ecuación integral asociada, mediante una implementación computacional propia, robusta y muy concisa del Método de Picard. Dicho esquema iterativo de resolución numérica es el que describiremos a continuación, con todo detalle.

2.3. Tratamiento numérico de la ecuación integral generalizada de URMGC: el Método de Picard

En la presente tesis, el par de ecuaciones integrales complementarias dadas por las Ecs. (2.63) y (2.64) serán resueltas numéricamente vía el Método de Picard (MPIC). Esta última técnica numérica consiste en un proceso repetitivo, o *iterativo*, en el que se van generando aproximaciones sucesivas a la función solución, $g_s(u^*)$, de las ecuaciones integrales (2.63) y (2.64), correspondientes a la teoría URMGC. En resumen, puede decirse que el MPIC es una especie de “super-extensión” del conocido Método de Iteración de Punto Fijo (MIPF) para la resolución de sistemas de ecuaciones $n \times n$, en tanto que, a diferencia del MIPF que tiene como objetivo la búsqueda de soluciones escalares o vectoriales, el MPIC trata de encontrar *funciones solución*. Para comprender de mejor manera tanto la idea fundamental del Método de Picard como su posterior implementación computacional, en el resto de esta sección describiremos de manera sucinta, pero completa, nuestro tratamiento numérico de la ecuación integral generalizada de URMGC.

Como es bien sabido [61], en su forma más simple (que es el caso 1×1), el MIPF nos permite encontrar las soluciones *escalares* de ecuaciones del tipo

$$E(x) = 0 \tag{2.89}$$

(tómese, como ilustración, la ecuación $x - \cos x - 4 = 0$). Para ello, el MIPF 1×1 propone un *algoritmo* generador de la sucesión de aproximaciones $\{x^{[1]}, x^{[2]}, \dots, x^{[j]}, x^{[j+1]}, \dots\}$, la cual se espera que tienda a alguna de las soluciones de la Ec. (2.89). Específicamente, el algoritmo básico del MIPF consiste en “despejar” cualquiera de las ocurrencias de la variable x en el lado izquierdo de la Ec. (2.89), para reescribirla en la forma

$$x = I(x) \tag{2.90}$$

(en el ejemplo propuesto, podría ser $x = \cos x + 4$), en donde la nueva función $I(x)$, así definida, dará lugar a la *ecuación de iteración*

$$x^{[k+1]} = I(x^{[k]}) \tag{2.91}$$

($x^{[k+1]} = \cos(x^{[k]}) + 4$, en nuestra ilustración), la cual provee la nueva aproximación, con superíndice $k + 1$, a la solución escalar de la Ec. (2.89), a partir de la aproximación previa, con superíndice k . Con el propósito de ser concisos, aquí no se ahondará más en la fundamentación del MIPF, y tan solo apuntaremos que basta con que la función de iteración $I(x)$ defina una “aplicación contraída” en un subintervalo $[a, b] \in \mathbb{R}$ para que el MIPF *converja*. En todo caso, si el lector desea más información al respecto, puede consultar con provecho la excelente monografía de Vilenkin [62].

Por lo que respecta a la situación más general de sistemas no lineales de ecuaciones $n \times n$, en donde se involucran n funciones escalares de variable vectorial, esto es dependientes de n variables, tenemos:

$$\begin{aligned} E_1(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n) &= 0, \\ E_2(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n) &= 0, \\ &\vdots \\ E_n(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n) &= 0. \end{aligned} \tag{2.92}$$

Utilizando las definiciones:

$$\begin{aligned} \vec{0} &= (0, 0, \dots, 0, 0), \\ \vec{x} &= (x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n), \\ \vec{E} &= (E_1(\vec{x}), E_2(\vec{x}), \dots, E_{n-1}(\vec{x}), E_n(\vec{x})), \end{aligned} \tag{2.93}$$

el sistema $n \times n$ puede “taquigrafarse” como

$$\vec{E}(\vec{x}) = \vec{0}. \tag{2.94}$$

Si se despeja la m -ésima variable en la m -ésima ecuación en el sistema (2.92), podemos escribir el nuevo sistema

$$\begin{aligned} x_1 &= I_1(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n), \\ x_2 &= I_2(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n), \\ &\vdots \\ x_n &= I_n(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n), \end{aligned} \tag{2.95}$$

para el cual es útil definir la función vectorial de variable vectorial

$$\vec{I} = (I_1(\vec{x}), I_2(\vec{x}), \dots, I_{n-1}(\vec{x}), I_n(\vec{x})), \tag{2.96}$$

mediante el cual el sistema (2.95) se “taquigrafía” de la sencilla manera

$$\vec{x} = \vec{I}(\vec{x}). \tag{2.97}$$

Para culminar la aplicación del MIPF multidimensional simplemente “rotulamos” con los superíndices $k + 1$ y k los lados izquierdo y derecho, respectivamente, de la anterior ecuación vectorial, resultando la ecuación de iteración *vectorial*

$$\vec{x}^{[k+1]} = \vec{I}(\vec{x}^{[k]}), \tag{2.98}$$

que es equivalente al siguiente sistema de n ecuaciones de iteración

$$\begin{aligned} x_1^{[k+1]} &= I_1(x_1^{[k]}, x_2^{[k]}, \dots, x_{n-1}^{[k]}, x_n^{[k]}), \\ x_2^{[k+1]} &= I_2(x_1^{[k]}, x_2^{[k]}, \dots, x_{n-1}^{[k]}, x_n^{[k]}), \\ &\vdots \\ x_n^{[k+1]} &= I_n(x_1^{[k]}, x_2^{[k]}, \dots, x_{n-1}^{[k]}, x_n^{[k]}). \end{aligned} \quad (2.99)$$

Las Ecs. (2.98) y (2.99) son dos maneras equivalentes de expresar el MIPF multidimensional (o bien $n \times n$), mediante una sola ecuación vectorial o n ecuaciones escalares, respectivamente.

Como remate de esta sección, consideremos ahora el caso de una ecuación a resolver *que tiene como incógnita una función*. Para representar este nuevo tipo de ecuación, que pudiera parecer un tanto peculiar, introduciremos el concepto de *funcional*. Así, el funcional $E[g(v)]$ es un “objeto” que depende de la función escalar de variable escalar $g(v)$ (nótese el uso distintivo de los corchetes para indicar la dependencia de una función). En base a lo anterior, podemos entonces plantear la ecuación *funcional*:

$$E[g(v)] = 0. \quad (2.100)$$

En este punto, podemos ver que, en realidad, ecuaciones como la (2.100), cuyas incógnitas son funciones, no son tan raras en la física, ya que cualquier ecuación *diferencial* o *integral* sería un claro ejemplo de ellas. Así, y para fijar ideas, podrían considerarse dos casos como los siguientes:

$$\frac{d^2 g(v)}{dv^2} + \omega^2 g(v) = 0, \quad \text{con } g(0) = 0 \quad \text{y} \quad g'(0) = 1, \quad (2.101)$$

y

$$g(v) - v - \omega^2 \int_0^v (t - v) g(t) dt \quad (2.102)$$

(como dato interesante podemos citar que los ejemplos de ecuaciones funcionales enunciados por las Ecs. (2.101) y (2.102) no son otra cosa que las versiones diferencial e integral del mismo problema del oscilador armónico [66]).

Continuando con la aplicación del MIPF a la Ec. (2.100), podemos proponer el “despeje” de la función incógnita $g(v)$ dado por:

$$g(v) = I[g(v)], \quad (2.103)$$

en donde $I[g(v)]$ es igualmente un funcional que “depende” de $g(v)$. Directamente, y como paso final del MIPF, se sigue entonces que la correspondiente ecuación funcional de iteración será:

$$g^{[k+1]}(v) = I[g^{[k]}(v)], \quad (2.104)$$

la cual da lugar a la sucesión de *aproximantes* $\{g^{[1]}(v), g^{[2]}(v), \dots, g^{[j]}(v), g^{[j+1]}(v), \dots\}$. En el particular caso de la ecuación integral generalizada de URMGC, motivo de esta tesis, las expresiones complementarias (2.63) y (2.64) ya tienen la forma “despejada”

prescrita por la Ec. (2.104). Por lo que, en principio, el empleo sin más del MIPF implicaría el par *acoplado* de ecuaciones de iteración:

REGIÓN *RII* ($r_s^* \leq u^* \leq r_b^*$):

$$g_s^{[k+1]}(u^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{u^*} \Gamma_\alpha(t^*) g_s^{[k]}(t^*) dt^* + \int_{u^*}^{r_b^*} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) g_s^{[k]}(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) (g_s^{[k]}(t^*) - [g_s^{[k]}(t^*)]^\lambda) dt \right] \right\}; \quad (2.105)$$

REGIÓN *RIII* ($r_b^* \leq u^* < \infty$):

$$g_s^{[k+1]}(u^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} \Gamma_\alpha(t^*) g_s^{[k]}(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{u^*} \Gamma_\alpha(t^*) (g_s^{[k]}(t^*) - [g_s^{[k]}(t^*)]^\lambda) dt^* + \int_{u^*}^{\infty} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) (g_s^{[k]}(t^*) - [g_s^{[k]}(t^*)]^\lambda) dt \right] \right\}. \quad (2.106)$$

Sin embargo, en algunos artículos previos sobre la DCE en diversas geometrías [34, 8] se ha demostrado que el MIPF sin añadiduras, tal y como se ha aplicado en la obtención de las ecuaciones de iteración (2.105) y (2.106), no converge a la solución $g_s(u^*)$. Siendo la razón de tal divergencia el caracter no lineal de las ecuaciones integrales (2.63) y (2.64), originado por la dependencia exponencial que aparece en lado derecho de tales ecuaciones. Afortunadamente, en esos mismos trabajos acerca de la DCE se ha propuesto una ingeniosa variación del MIPF que enmienda la no convergencia observada, dando lugar al algoritmo que corresponde, precisamente, al Método Iterativo de Picard (MPIC), que es el que utilizaremos en esta tesis para resolver numéricamente la ecuación integral generalizada de URMGC.

La idea que lleva al MPIC es la siguiente. Debido a la no linealidad de las ecuaciones integrales a resolver, el paso del aproximante $g_s^{[k]}(u^*)$ al siguiente $g_s^{[k+1]}(u^*)$, prescrito por las Ecs. (2.105) y (2.106), resulta, en la práctica, en un “salto” demasiado súbito al ir “explorando” o “sondeando” el espacio de soluciones. Por ello, y con el fin de “suavizar” ese salto, se propone un paso intermedio que explicamos a continuación. Sea $g_s^{[k]}(u^*)$ la k -ésima aproximación, ya conocida en todo el intervalo $[0, \infty)$. Consideremos a esa “adivinanza” como la k -ésima función de *entrada* (en inglés, *in*), y la representaremos con la notación alternativa $g_s^{[k; in]}(u^*)$. En seguida, tras sustituir dicha función en los lados derechos de las ecuaciones de iteración (2.105) y (2.106), el aproximante que resulta *ya no será considerado como la siguiente “adivinanza”* $g_s^{[k+1]}(u^*)$ en los lados izquierdos de esos iteradores. En su lugar, el MPIC propone que la evaluación de los funcionales de la derecha lo que generan es *tan solo una k -ésima función de salida* (en inglés, *out*), $g_s^{[k; out]}(u^*)$, que se asocia a aquella de entrada $g_s^{[k; in]}(u^*)$. Este paso intermedio tiene su culminación en la subsiguiente construcción del nuevo aproximante $k + 1$ de entrada, $g_s^{[k+1; in]}(u^*)$, *obtenido como una combinación lineal de las funciones “hermanas” previas* $g_s^{[k; in]}(u^*)$ y $g_s^{[k; out]}(u^*)$. En términos de una ecuación

$$g_s^{[k+1; in]}(u^*) = (1 - \delta) \cdot g_s^{[k; in]}(u^*) + \delta \cdot g_s^{[k; out]}(u^*),$$

en donde δ es una “constante de mezclado”, tal que ($0 \leq \delta \leq 1$). Como es de esperarse, para tratar de “ralentizar” la exploración del espacio de soluciones, usualmente el valor de δ es pequeño ($\lesssim 0.01$), de forma que el término $\delta \cdot g_s^{[k; out]}(u^*)$ sea una pequeña “perturbación” del aproximante de entrada $g_s^{[k; in]}(u^*)$. En otras palabras, se busca que $g_s^{[k+1; in]}(u^*)$ esté “cerca” de $g_s^{[k; in]}(u^*)$ en el espacio de soluciones, para que el proceso iterativo de solución sea más “suave”. Adviértase que, si $\delta = 1$, recuperamos el MIPF “normal”, y que, si $\delta = 0$, el proceso iterativo nunca avanza.

En resumen, el MPIC para resolver numéricamente la ecuación integral generalizada de URMGC (Ecs. (2.63) y (2.64)) consistirá del trío de ecuaciones:

REGIÓN *RII* ($r_s^* \leq u^* \leq r_b^*$):

$$g_s^{[k; out]}(u^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{u^*} \Gamma_\alpha(t^*) g_s^{[k; in]}(t^*) dt^* + \int_{u^*}^{r_b^*} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) g_s^{[k; in]}(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{\infty} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) (g_s^{[k; in]}(t^*) - [g_s^{[k; in]}(t^*)]^\lambda) dt \right] \right\}; \quad (2.107)$$

REGIÓN *RIII* ($r_b^* \leq u^* < \infty$):

$$g_s^{[k; out]}(u^*) = \exp \left\{ -z_s \psi_0^* + \frac{1}{2(1-\lambda)} \left[\int_{r_s^*}^{r_b^*} \Gamma_\alpha(t^*) g_s^{[k; in]}(t^*) dt^* + \int_{r_b^*}^{u^*} \Gamma_\alpha(t^*) (g_s^{[k; in]}(t^*) - [g_s^{[k; in]}(t^*)]^\lambda) dt^* + \int_{u^*}^{\infty} \chi_\alpha(u^*) \Theta_\alpha(t^*) (g_s^{[k; in]}(t^*) - [g_s^{[k; in]}(t^*)]^\lambda) dt \right] \right\}; \quad (2.108)$$

y, para $r_s^* \leq u^* < \infty$,

$$g_s^{[k+1; in]}(u^*) = (1 - \delta) \cdot g_s^{[k; in]}(u^*) + \delta \cdot g_s^{[k; out]}(u^*). \quad (2.109)$$

El Método Iterativo de Picard, expresado por las Ecs. (2.107) a (2.109), fue implementado en un eficiente código computacional de solución, escrito en lenguaje FORTRAN, cuyo listado se anexa en el Apéndice B. Además, Apéndice C se discuten brevemente algunos detalles técnicos de la resolución, como son la elección de la “adivinanza” inicial, $g_s^{[1; in]}(u^*)$, y los valores típicos de la “constante de mezclado” δ y de los tiempos de ejecución del programa empleados en esta tesis.

Capítulo 3

Resultados

El actual capítulo presenta los resultados obtenidos al resolver las ecuaciones que se encontraron en el capítulo de Teoría para diferentes parametros (valencias, radios, potenciales), dados en valores adimensionales siguiendo la pauta que se mostró en el capítulo antes mencionado. Estos daro serán especificados en cada una de las secciones, las cuales se clasificaran de acuerdo a las valencias del sistema que se trate, siguiendo la notación que se acostumbra en la literatura $n : m$ ó $z_1 : z_2$. Dentro de estas se encontraran tres subsecciones relacionadas con la geometría del coloide en cuestión, es decir, plano, cilindro o esfera. Además en la gran mayoría de los casos se estudiaron las propiedades de la doble capa eléctrica partiendo de potenciales iniciales iguales a $\psi_0^* = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, la manera de distinguirlas es la siguiente:

Línea morada $\rightarrow \psi_0^* = 0.0$

Línea verde $\rightarrow \psi_0^* = 1.0$

Línea azul cielo $\rightarrow \psi_0^* = 2.0$

Línea naranja $\rightarrow \psi_0^* = 3.0$

Línea amarilla $\rightarrow \psi_0^* = 4.0$

Línea azul rey $\rightarrow \psi_0^* = 5.0$

A menos que en algún caso se especifique otra situación, esta será el orden al que corresponden las gráficas.

3.1. Sistema -1:1

$$z_1 = -1 \text{ y } z_2 = 1, r_1 = 0.698703, r_2 = 1.397407.$$

3.1.1. Caso esférico

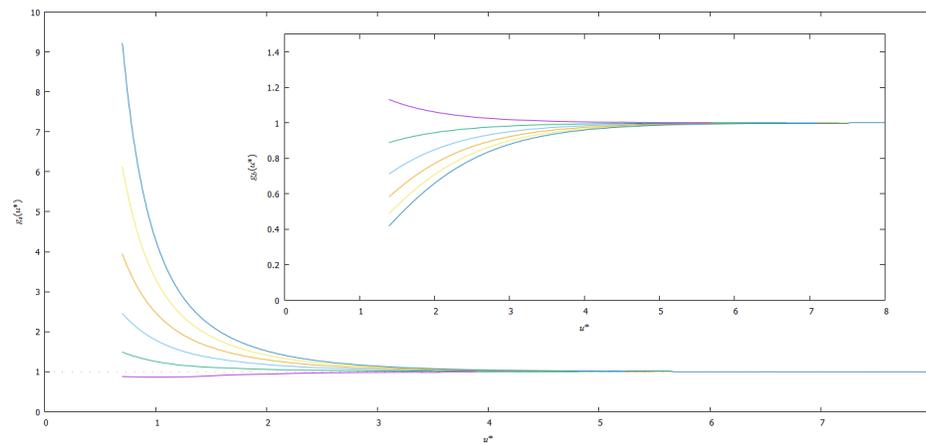


Figura 3.1: Sistema -1:1 caso esférico, el radio del coloide es $R = 3.288017$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

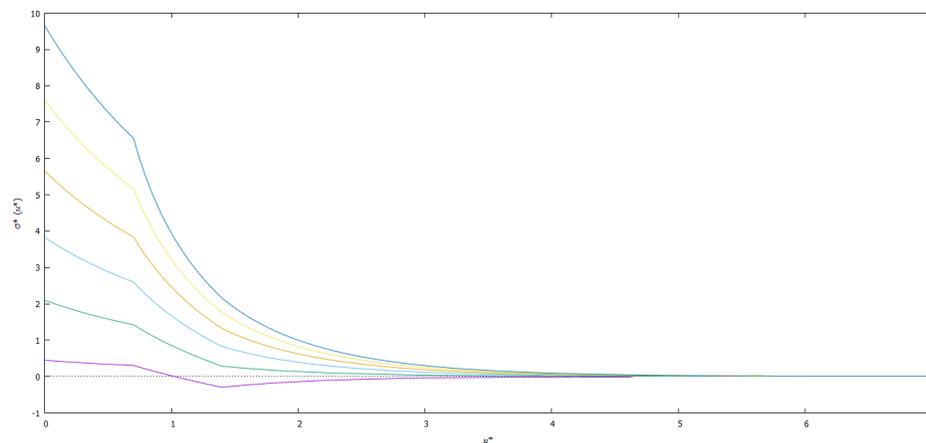


Figura 3.2: Sistema -1:1 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

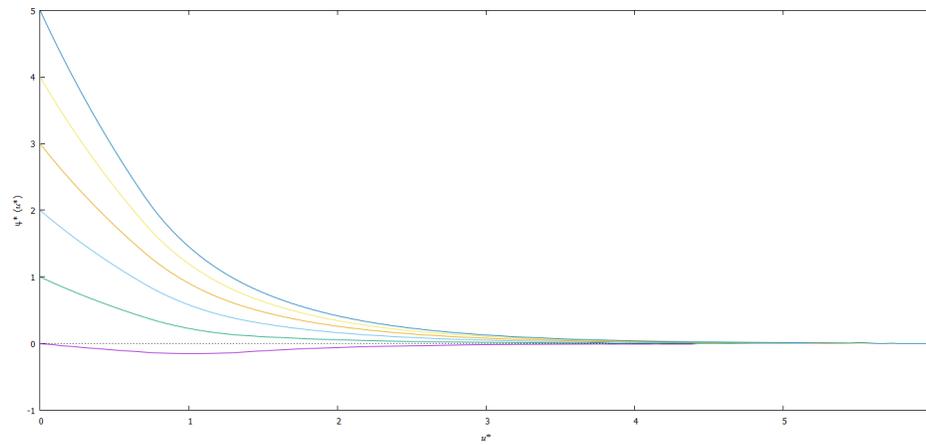


Figura 3.3: Sistema -1:1 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.1.2. Caso Cilíndrico

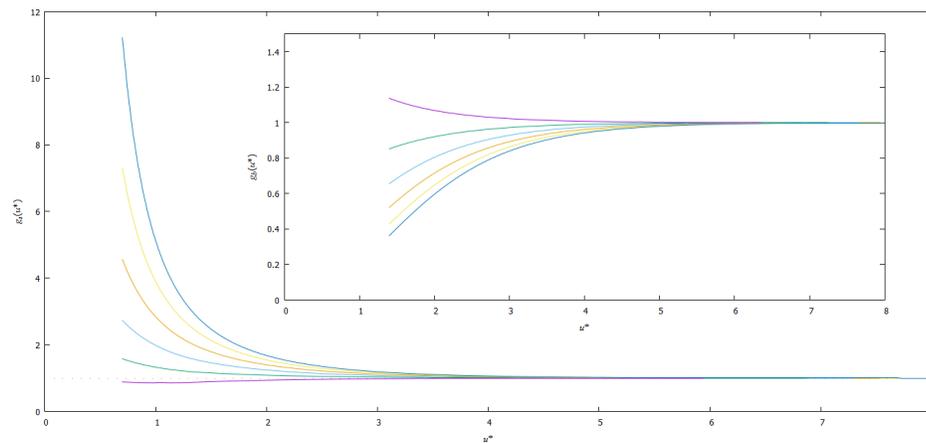


Figura 3.4: Sistema -1:1 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 3.288017$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

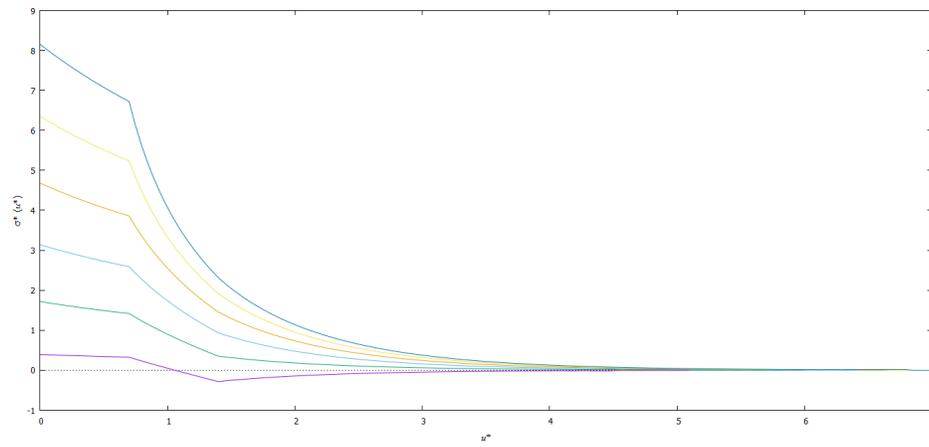


Figura 3.5: Sistema -1:1 caso cilíndrico, gráfica de la densidad de carga reducida

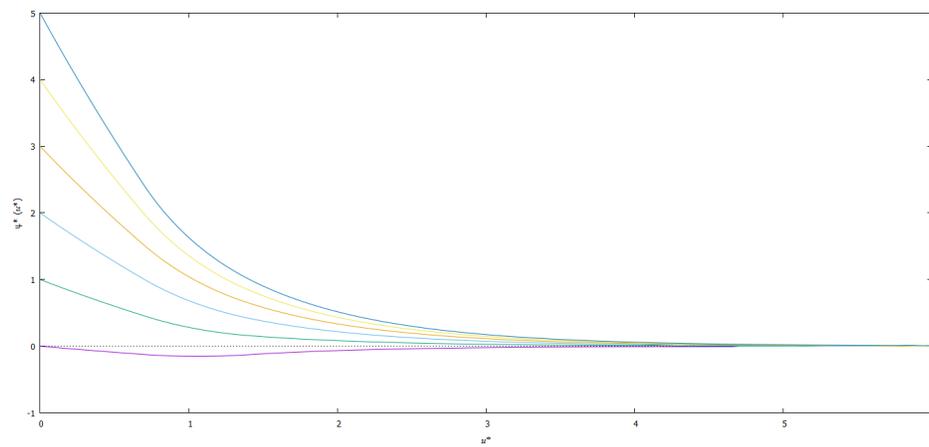


Figura 3.6: Sistema -1:1 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.1.3. Caso plano

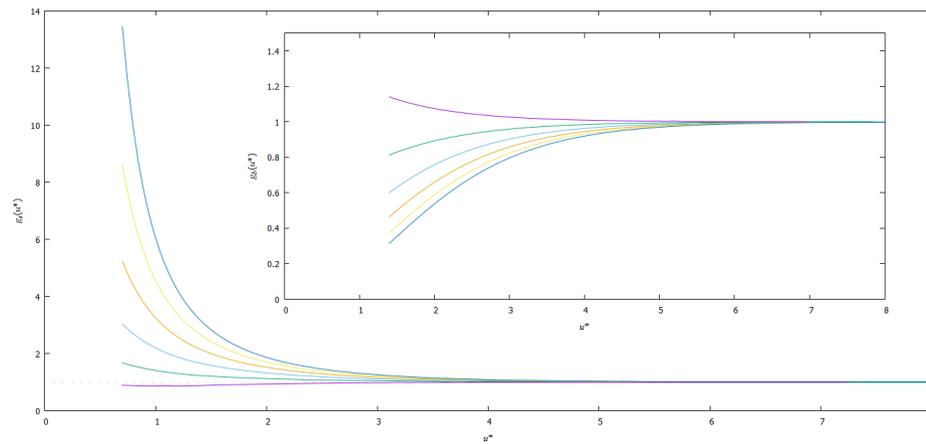


Figura 3.7: Sistema -1:1 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

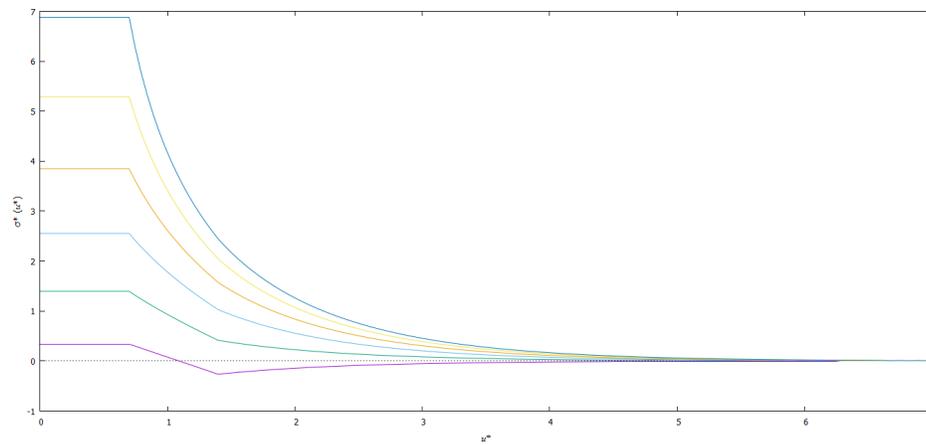


Figura 3.8: Sistema -1:1 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

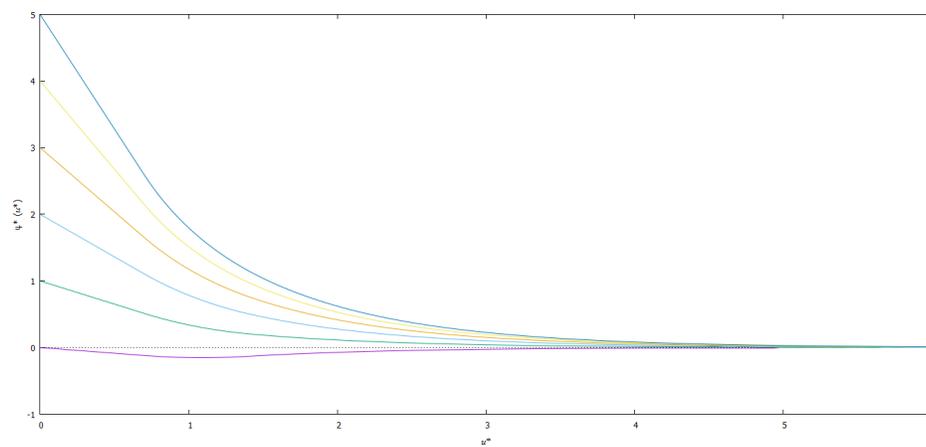


Figura 3.9: Sistema -1:1 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.2. Sistema 1:-1

$$z_1 = 1 \text{ y } z_2 = -1, r_1 = 0.698703, r_2 = 1.397407.$$

3.2.1. Caso esférico

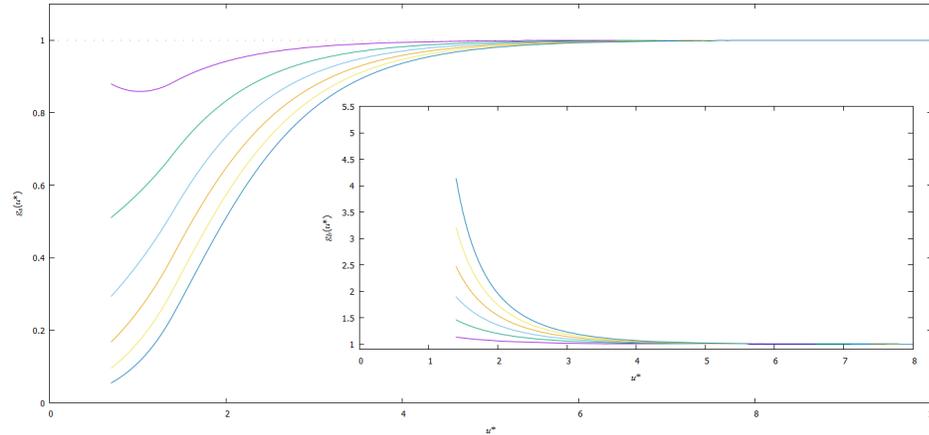


Figura 3.10: Sistema 1:-1 caso esférico, el radio del coloide es $R = 3.288017$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

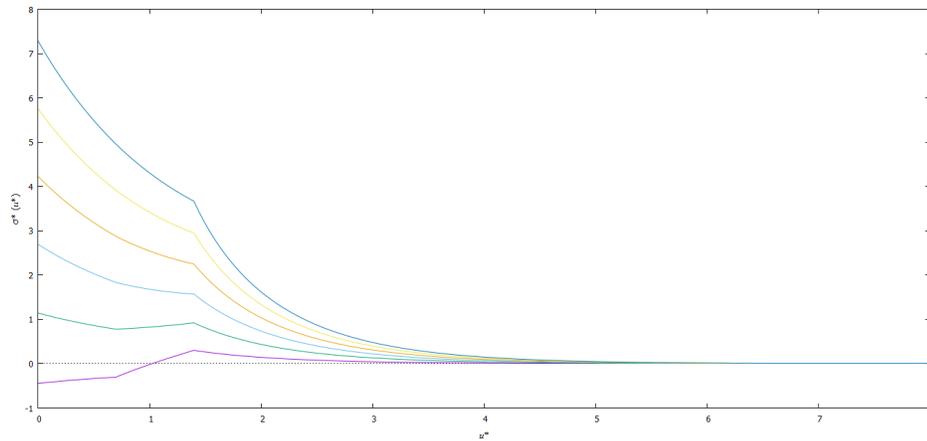


Figura 3.11: Sistema 1:-1 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

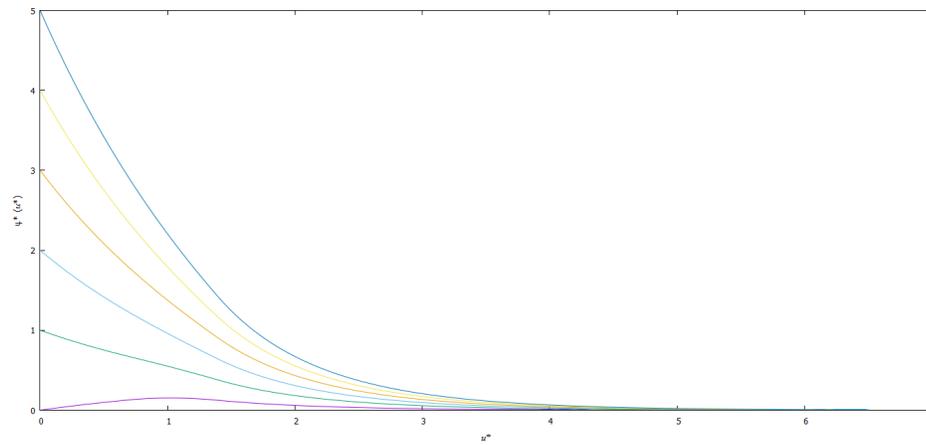


Figura 3.12: Sistema 1:-1 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.2.2. Caso Cilíndrico

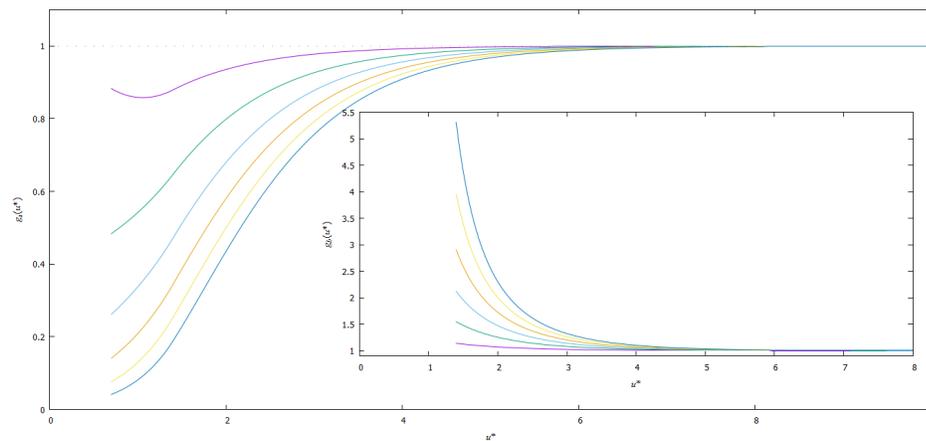


Figura 3.13: Sistema 1:-1 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 3.288017$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

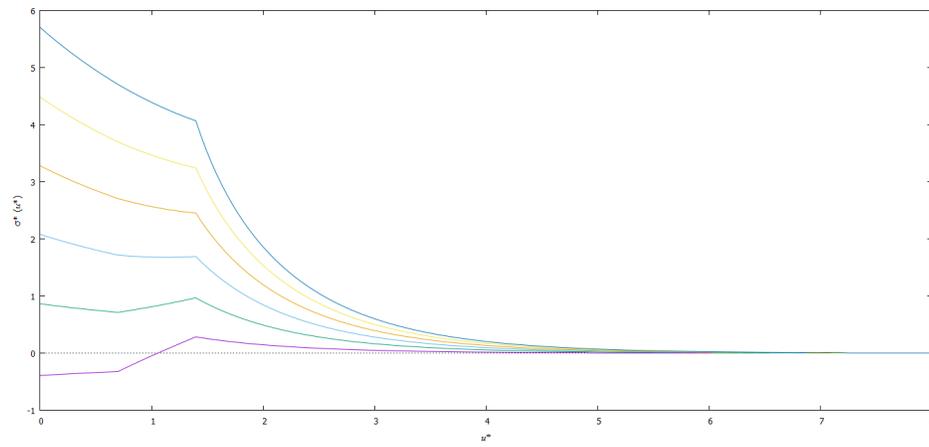


Figura 3.14: Sistema 1:-1 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

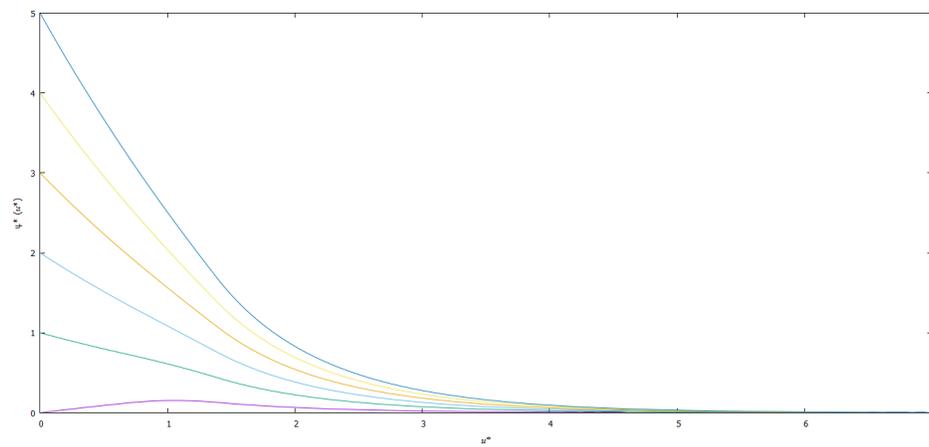


Figura 3.15: Sistema 1:-1 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.2.3. Caso plano

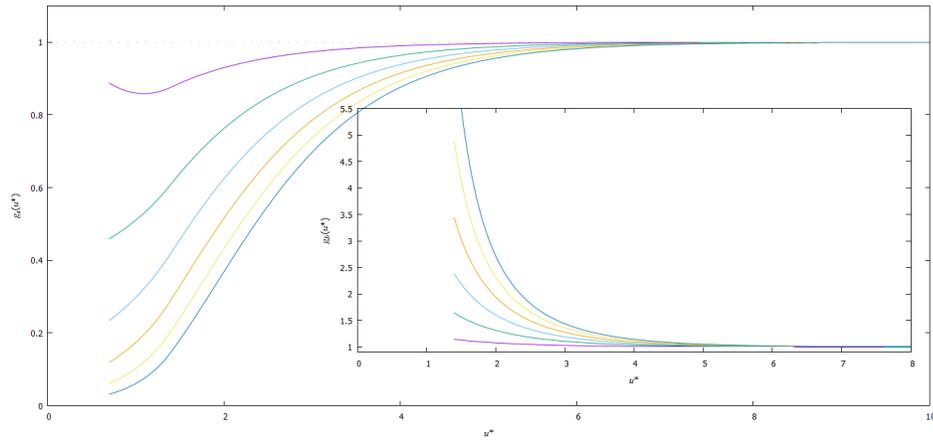


Figura 3.16: Sistema 1:-1 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

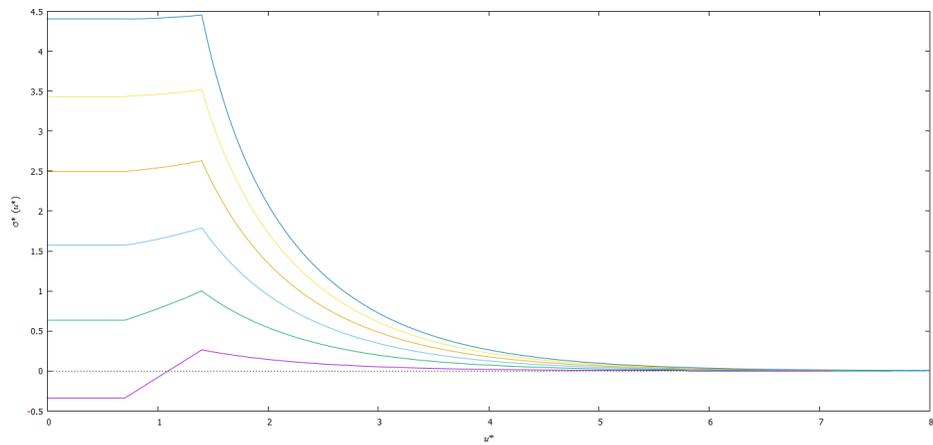


Figura 3.17: Sistema 1:-1 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

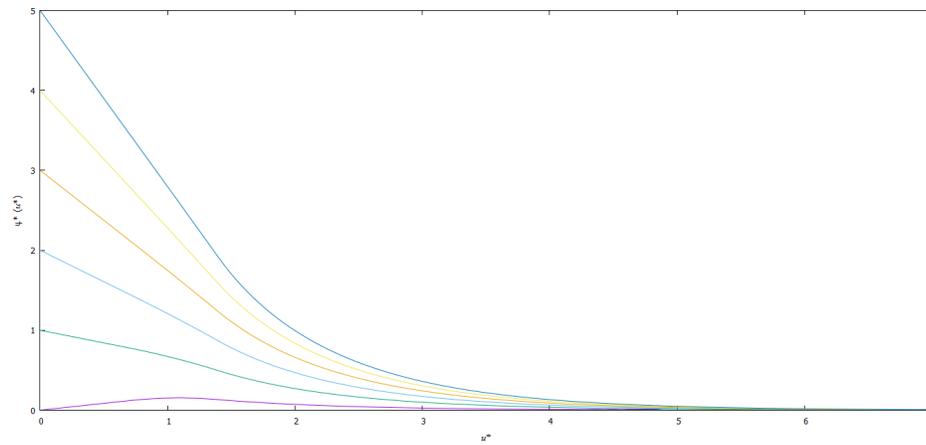


Figura 3.18: Sistema 1:-1 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.3. Sistema -2:2

$$z_1 = -2 \text{ y } z_2 = 2, r_1 = 1.3965, r_2 = 2.793.$$

3.3.1. Caso esférico

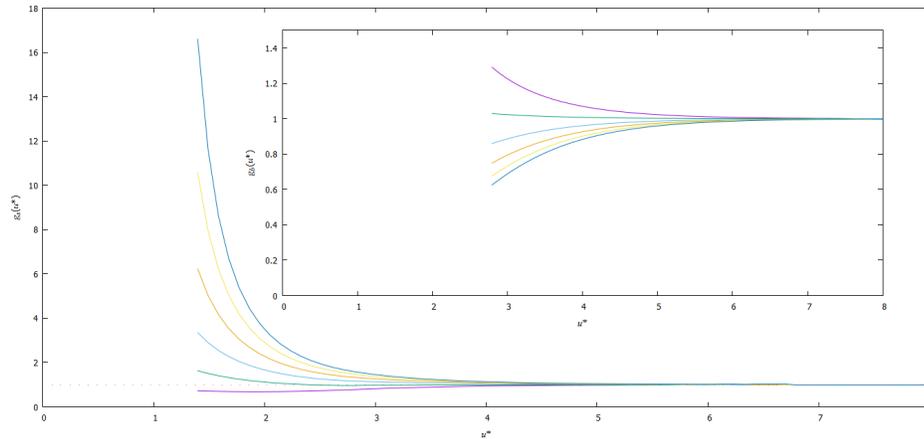


Figura 3.19: Sistema -2:2 caso esférico, el radio del coloide es $R = 6.571764$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

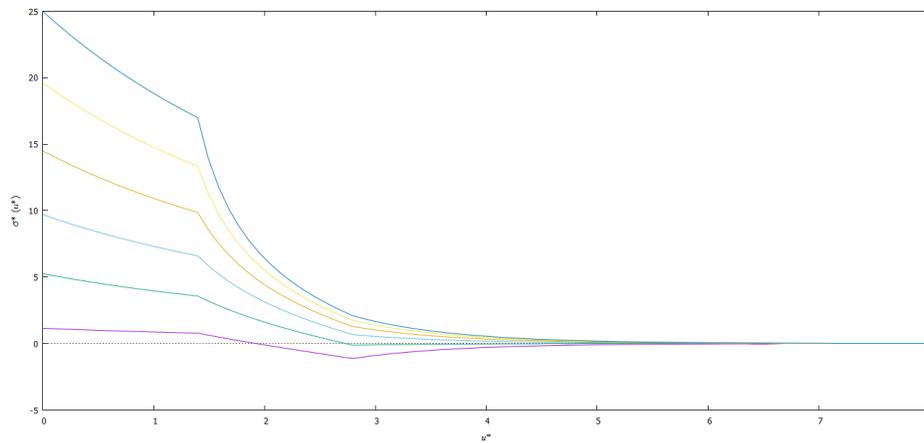


Figura 3.20: Sistema -2:2 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

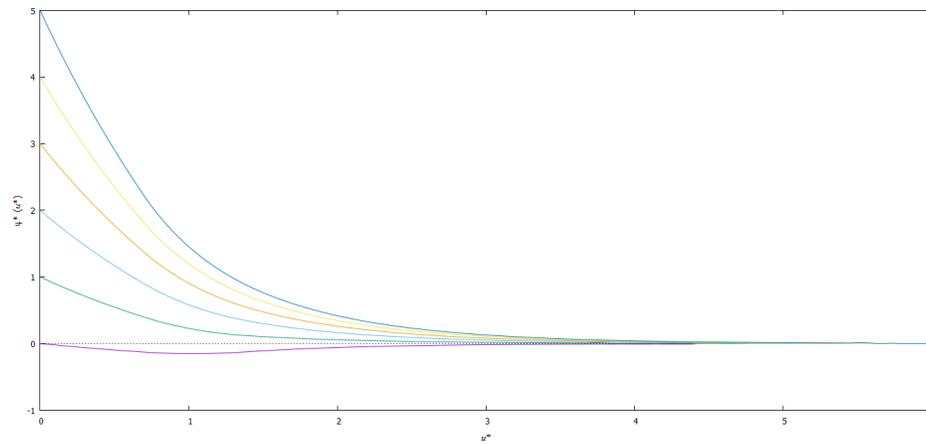


Figura 3.21: Sistema -2:2 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.3.2. Caso Cilíndrico

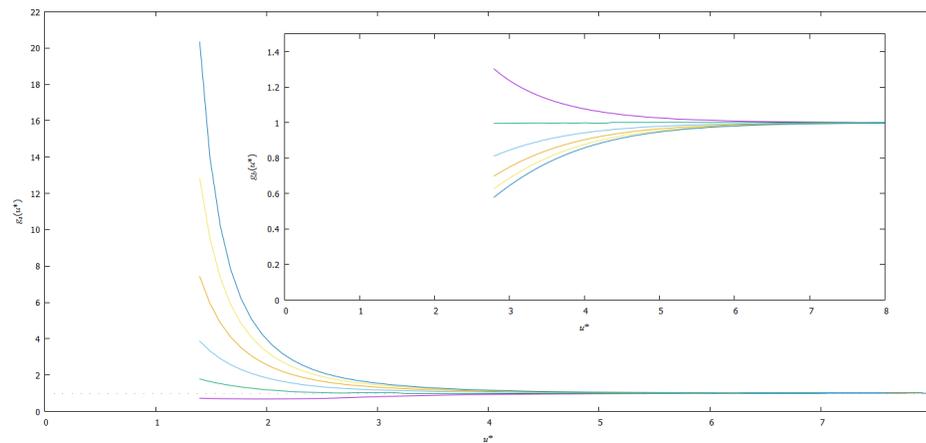


Figura 3.22: Sistema -2:2 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 6.571764$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

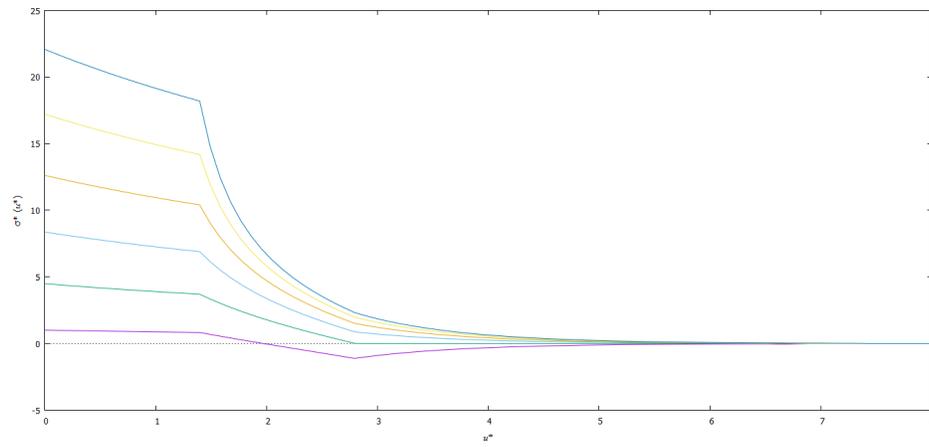


Figura 3.23: Sistema -2:2 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

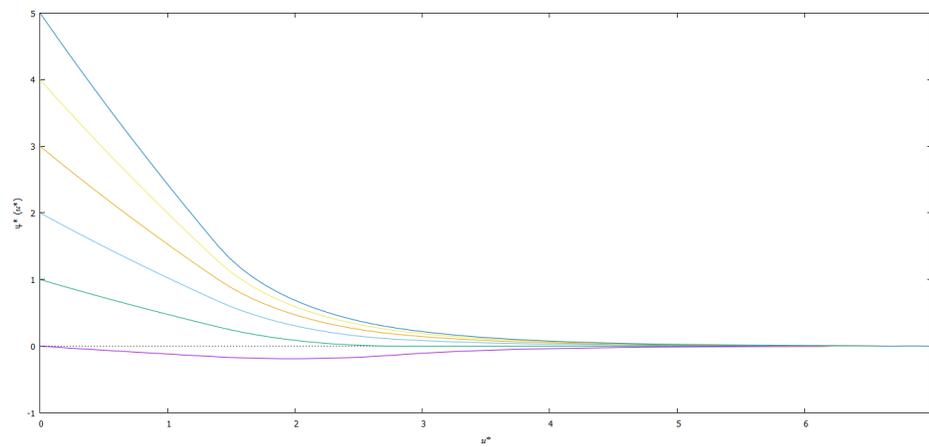


Figura 3.24: Sistema -2:2 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.3.3. Caso plano

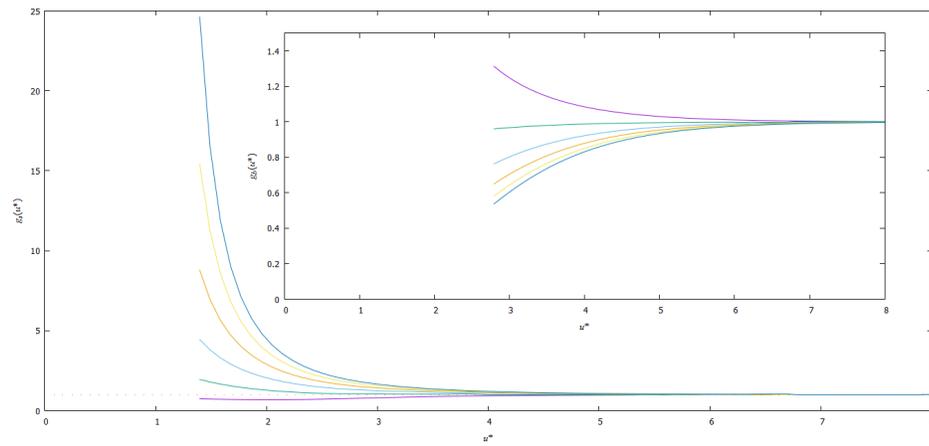


Figura 3.25: Sistema -2:2 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

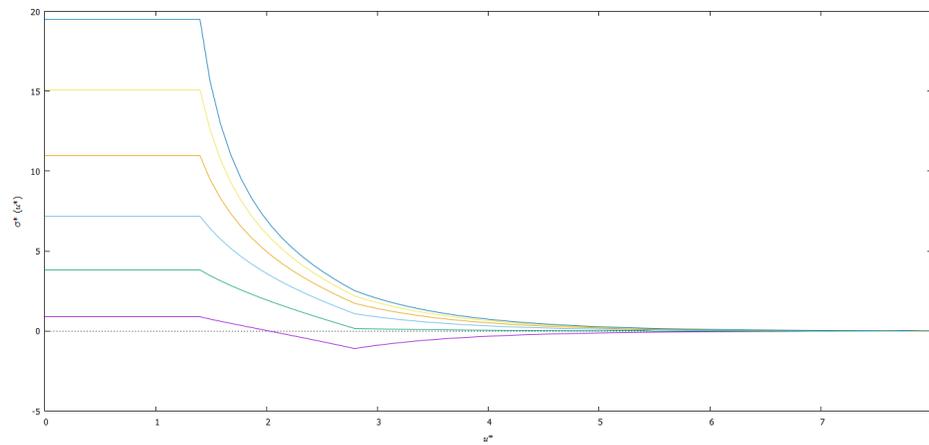


Figura 3.26: Sistema -2:2 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

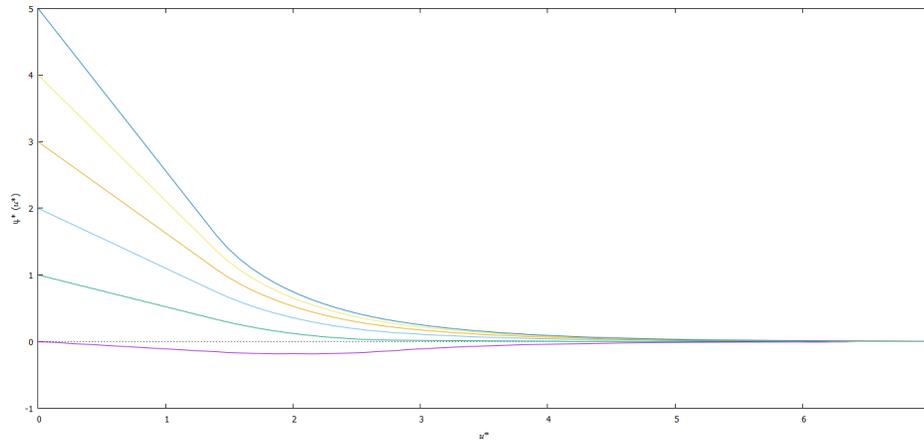


Figura 3.27: Sistema -2:2 caso plano, gráfica del potencial electrostático

Para este sistema y geometría también se estudiaron las propiedades de distribución iónica, densidad de carga reducida y potencial electrostático reducido para valores de ψ_0^* pequeños, dando valores de $\psi_0^* = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.

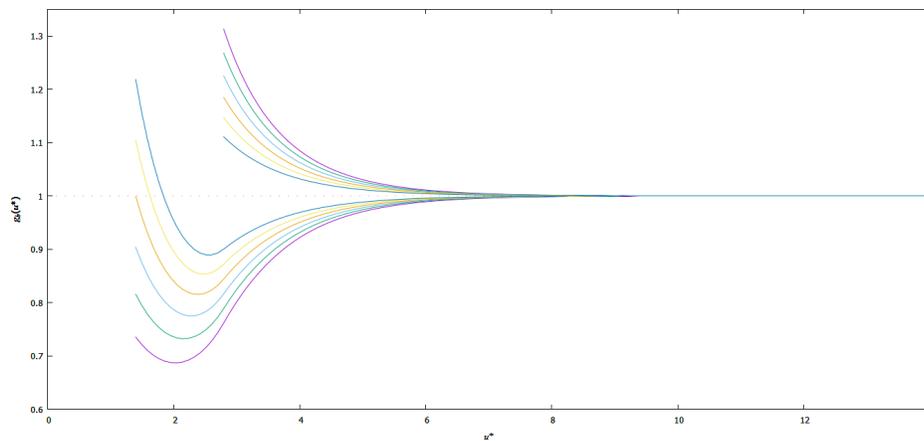


Figura 3.28: Sistema -2:2 caso plano. Se muestran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$ (gráfica oscilante) y $g_b(r^*)$ (gráfica decreciente), las gráficas corresponden a; morada $\psi_0 = 0.0$, verde $\psi_0 = 0.1$, azul cielo $\psi_0 = 0.2$, naranja $\psi_0 = 0.3$, amarilla $\psi_0 = 0.4$ y azul rey $\psi_0 = 0.5$

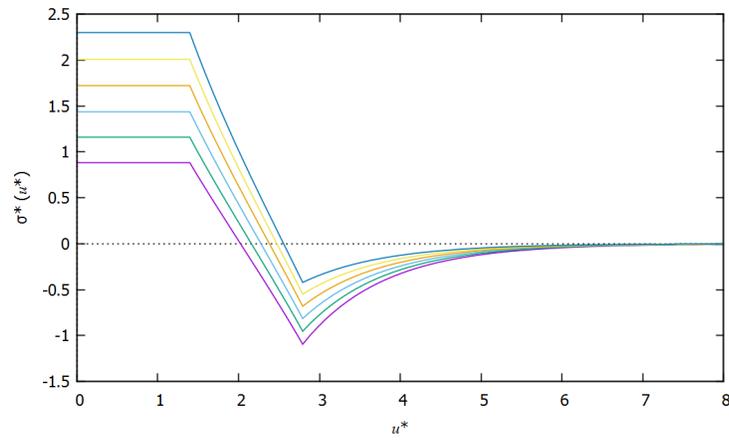


Figura 3.29: Sistema -2:2 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

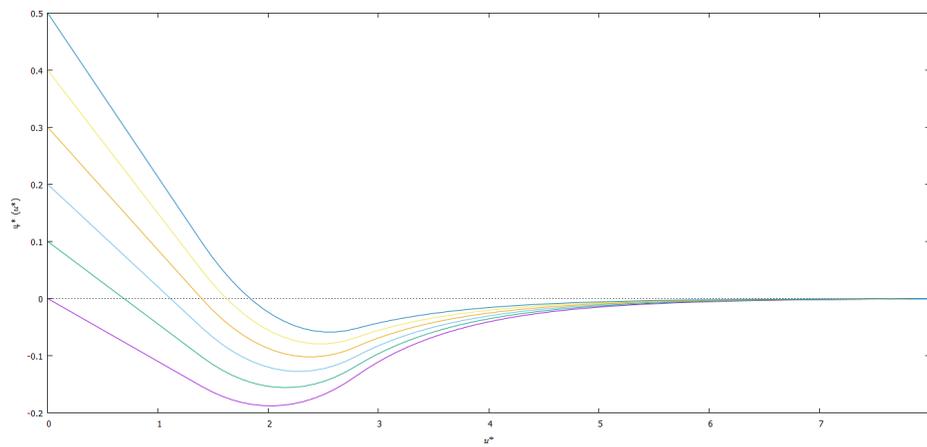


Figura 3.30: Sistema -2:2 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.4. Sistema 2:-2

$$z_1 = 2 \text{ y } z_2 = -2, r_1 = 1.3965, r_2 = 2.793.$$

3.4.1. Caso esférico

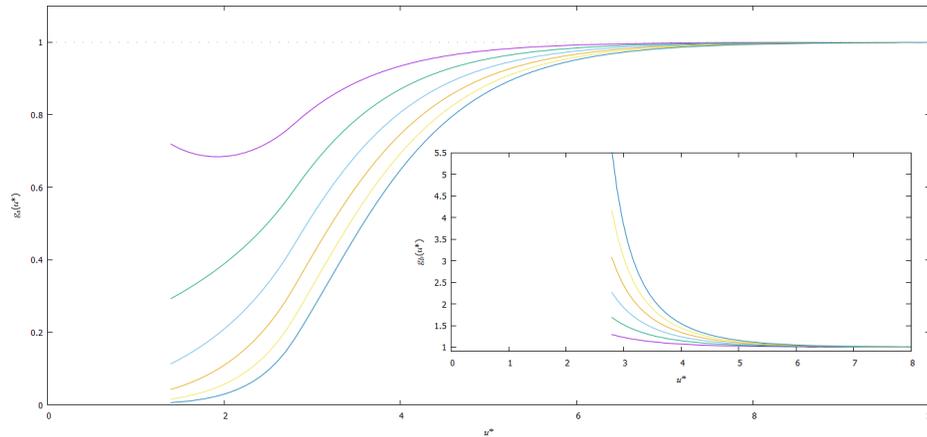


Figura 3.31: Sistema 2:-2 caso esférico, el radio del coloide es $R = 6.571764$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

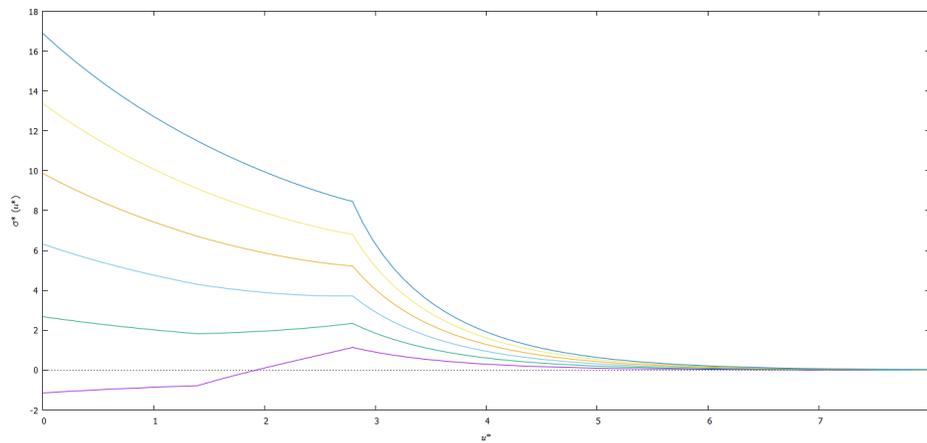


Figura 3.32: Sistema 2:-2 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

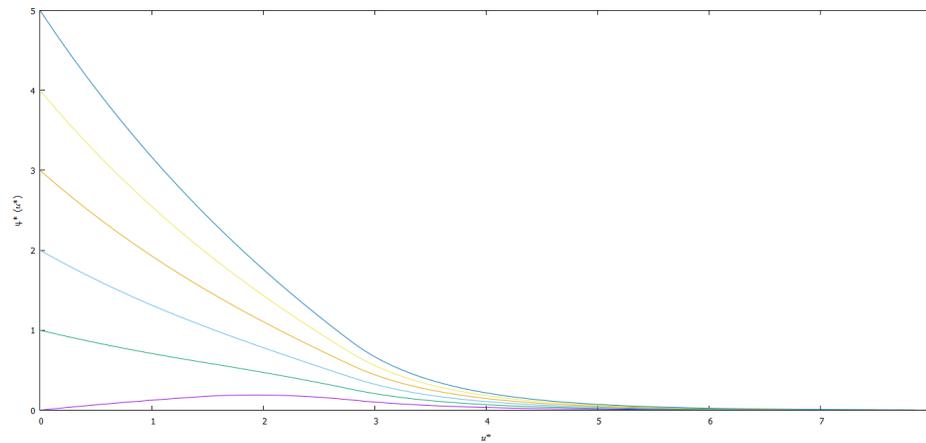


Figura 3.33: Sistema 2:-2 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.4.2. Caso Cilíndrico

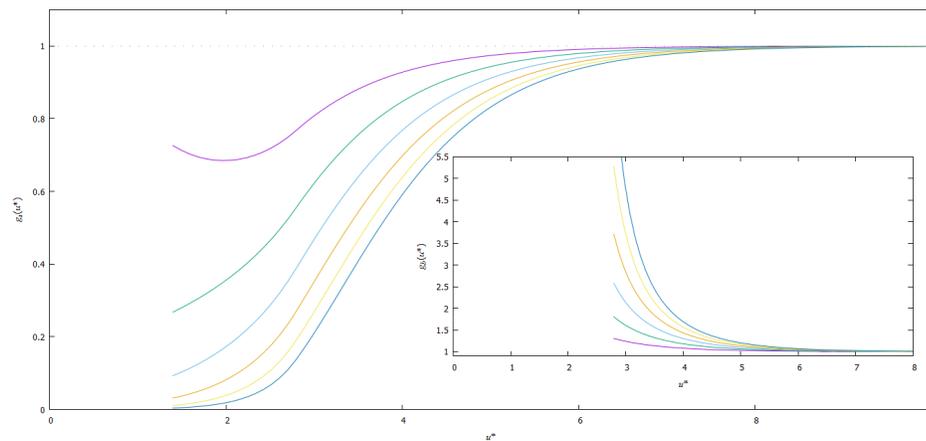


Figura 3.34: Sistema 2:-2 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 6.571764$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

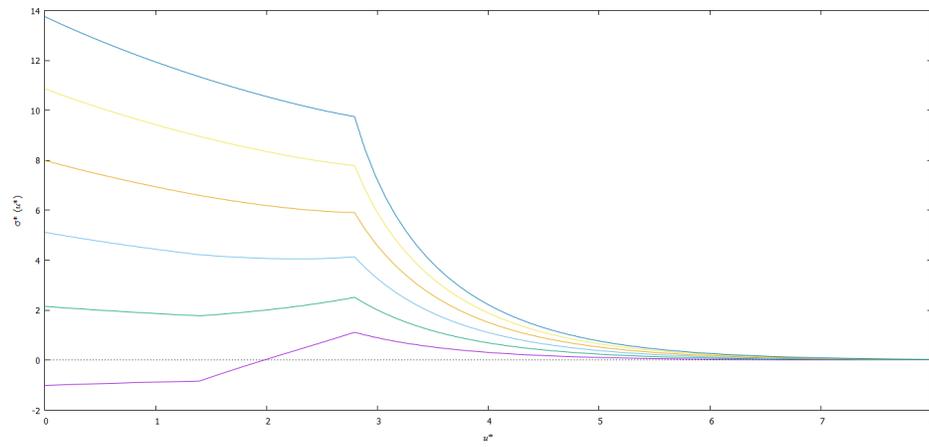


Figura 3.35: Sistema 2:-2 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

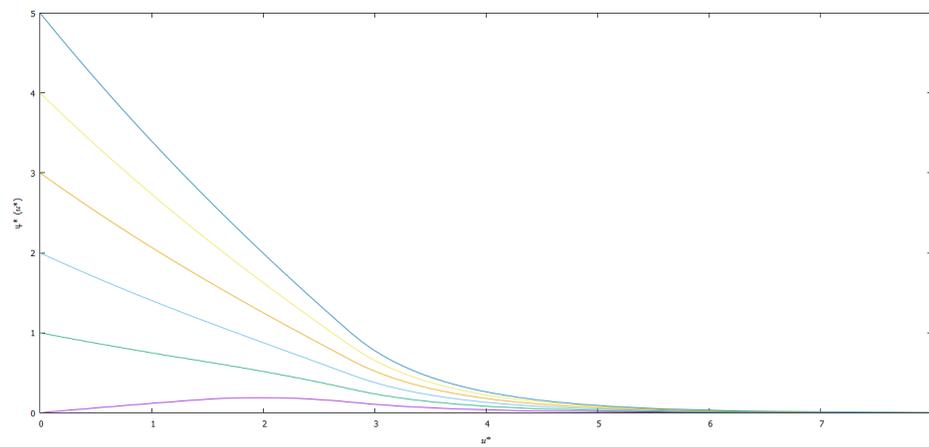


Figura 3.36: Sistema 2:-2 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.4.3. Caso plano

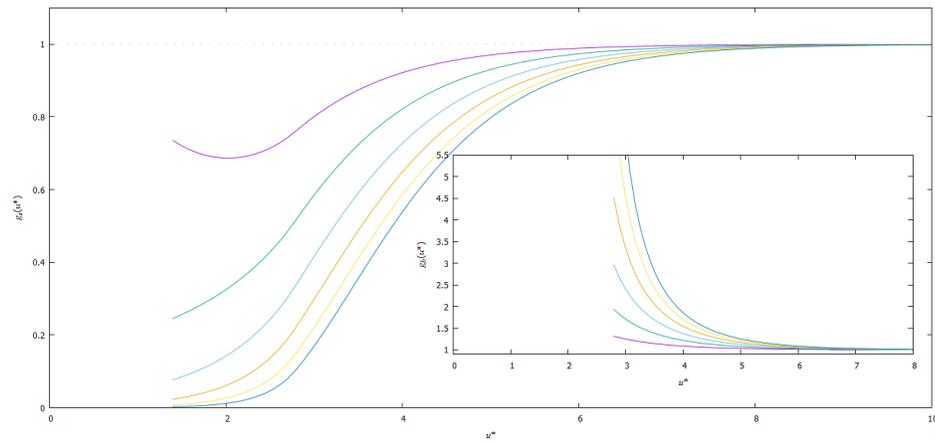


Figura 3.37: Sistema 2:-2 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

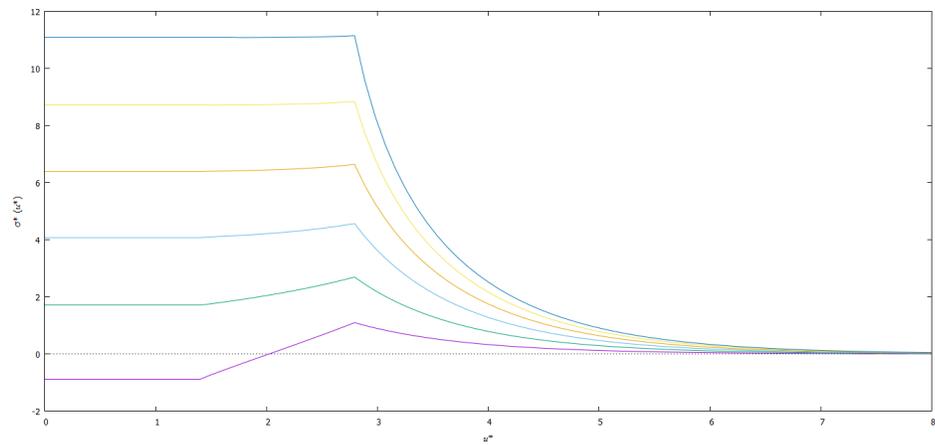


Figura 3.38: Sistema 2:-2 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

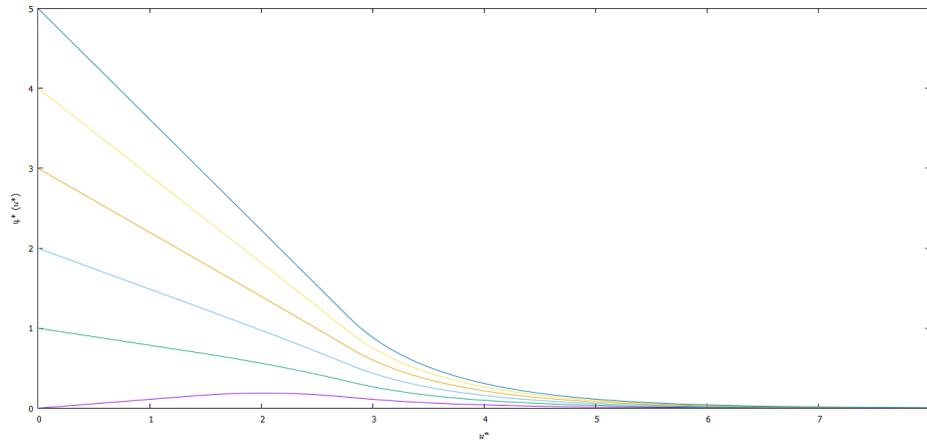


Figura 3.39: Sistema 2:-2 caso plano, gráfica del potencial electrostático

Al igual que el caso inverso (-2:2), en este sistema se realizaron cálculos para $\psi_0^* = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.

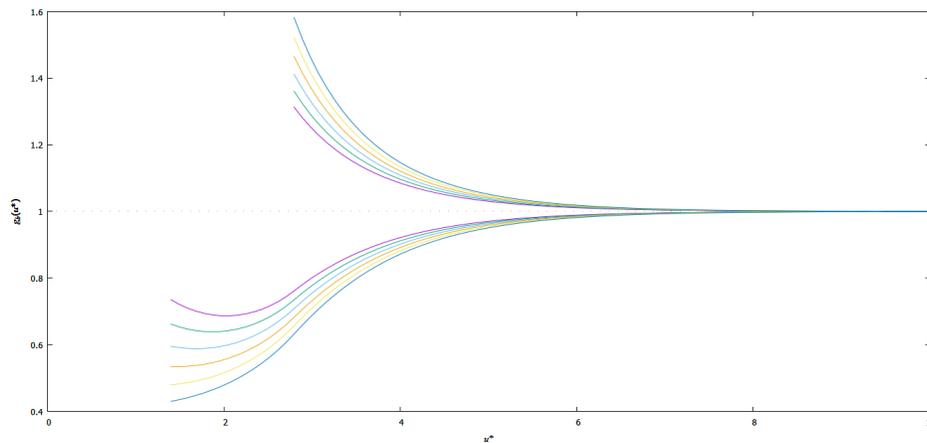


Figura 3.40: Sistema 2:-2 caso plano. Se muestran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$ (gráfica oscilante) y $g_b(r^*)$ (gráfica decreciente), las gráficas corresponden a; morada $\psi_0 = 0.0$, verde $\psi_0 = 0.1$, azul cielo $\psi_0 = 0.2$, naranja $\psi_0 = 0.3$, amarilla $\psi_0 = 0.4$ y azul rey $\psi_0 = 0.5$

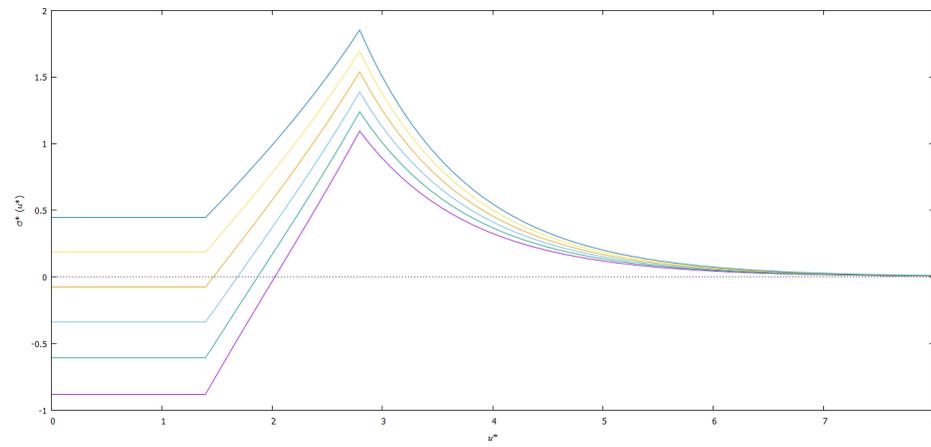


Figura 3.41: Sistema 2:-2 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

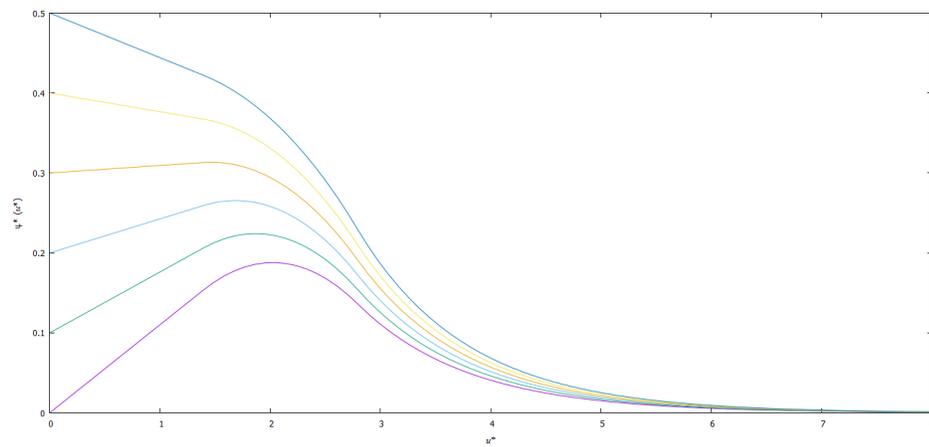


Figura 3.42: Sistema 2:-2 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.5. Sistema -1:2

$$z_1 = -1 \text{ y } z_2 = 2, r_1 = 0.604702, r_2 = 1.209404.$$

3.5.1. Caso esférico

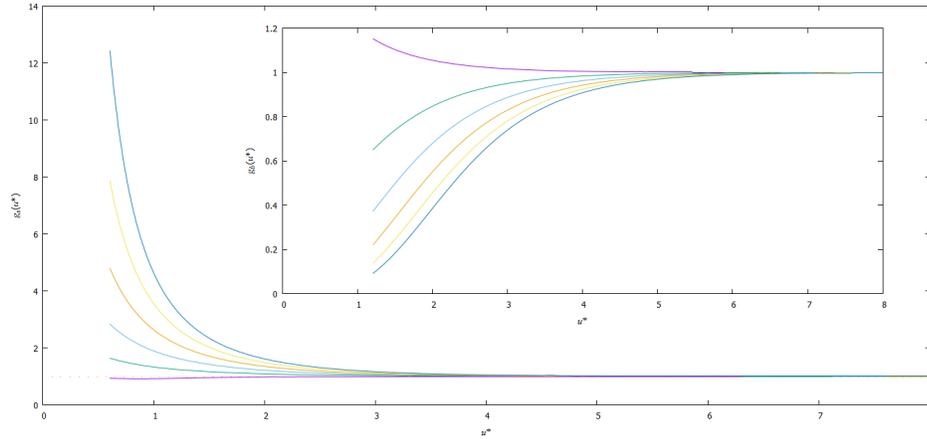


Figura 3.43: Sistema -1:2 caso esférico, el radio del coloide es $R = 2.845657$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

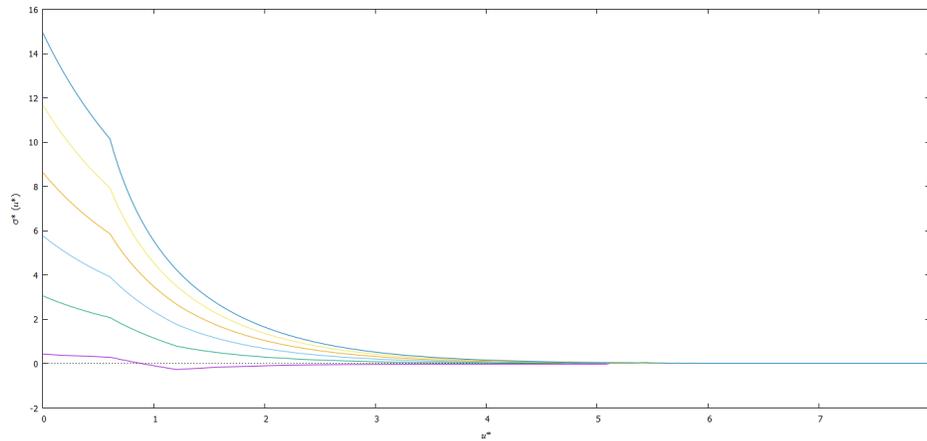


Figura 3.44: Sistema -1:2 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

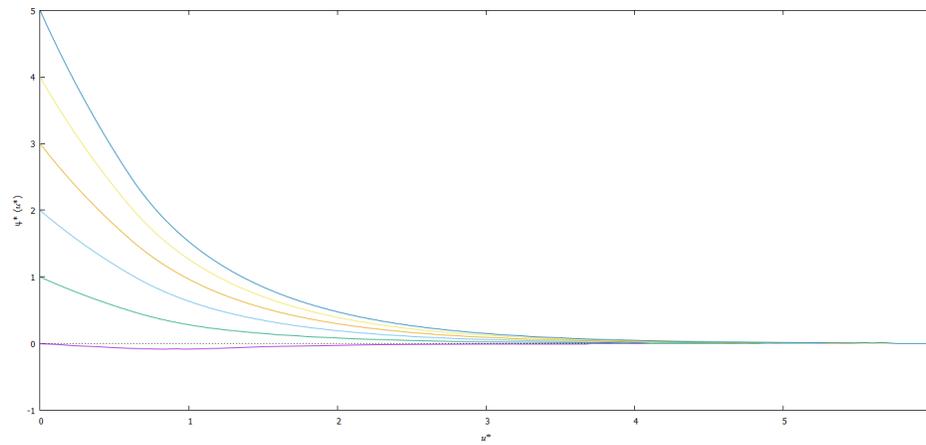


Figura 3.45: Sistema -1:2 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.5.2. Caso Cilíndrico

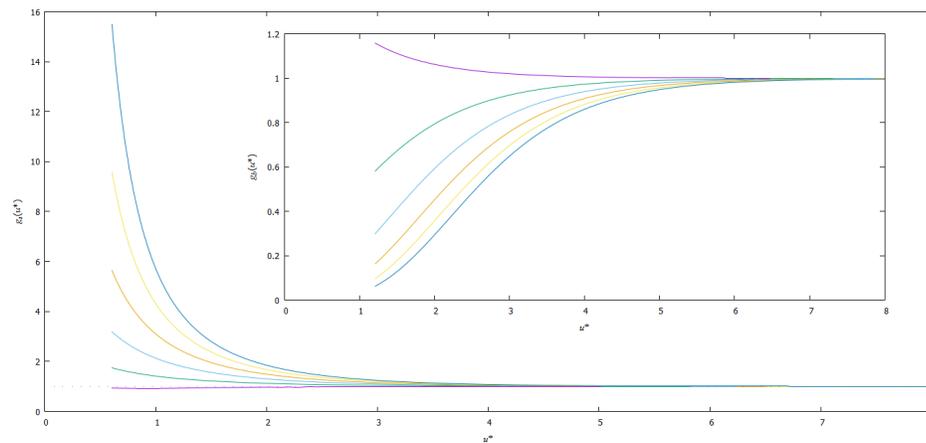


Figura 3.46: Sistema -1:2 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 2.845657$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

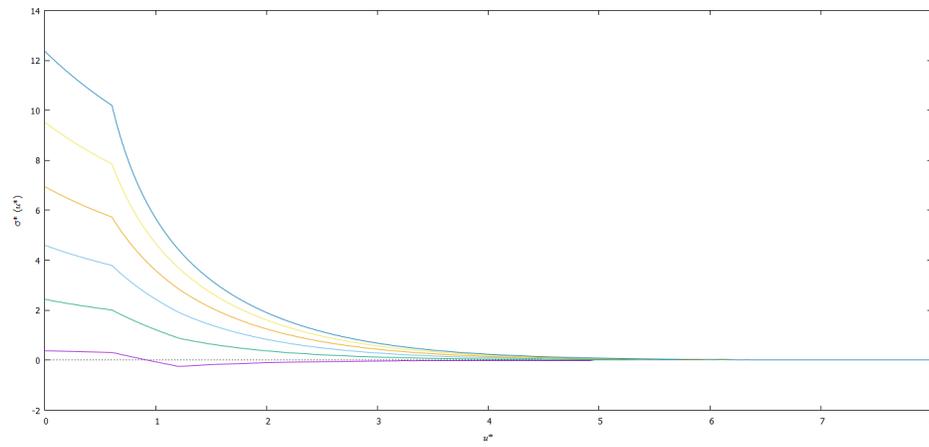


Figura 3.47: Sistema -1:2 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

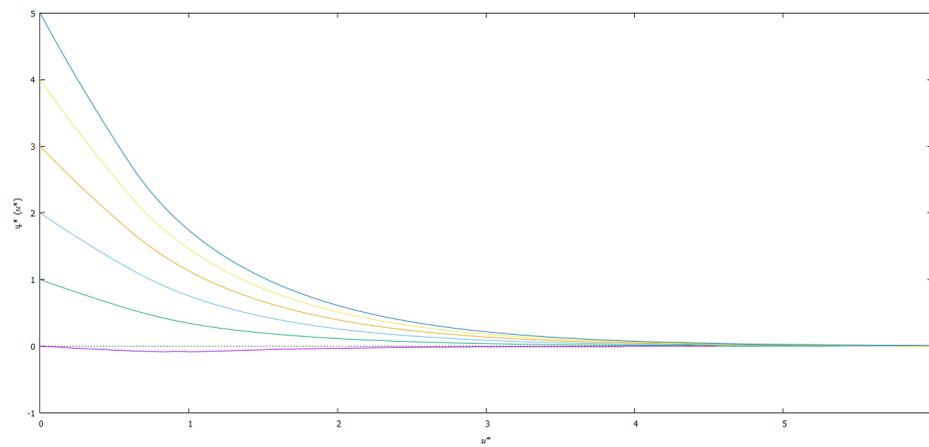


Figura 3.48: Sistema -1:2 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.5.3. Caso plano

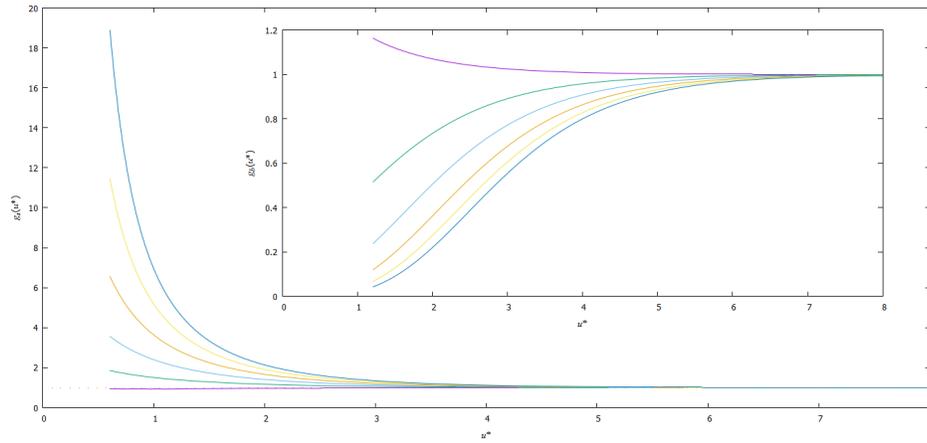


Figura 3.49: Sistema -1:2 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

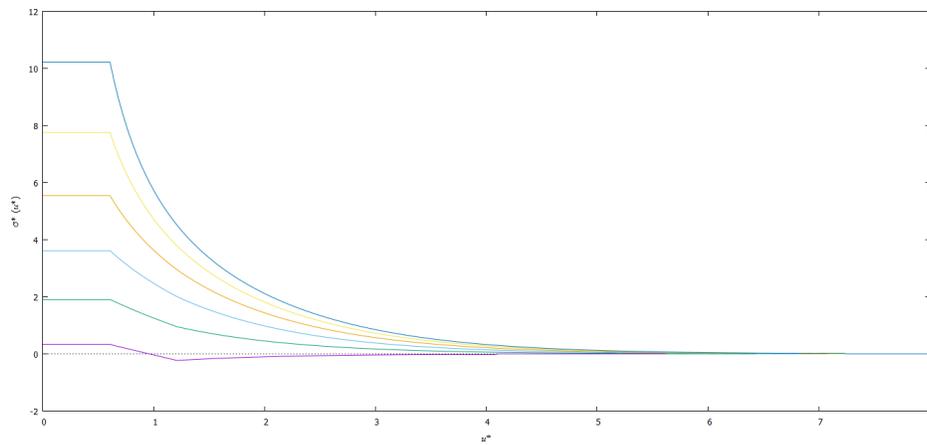


Figura 3.50: Sistema -1:2 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

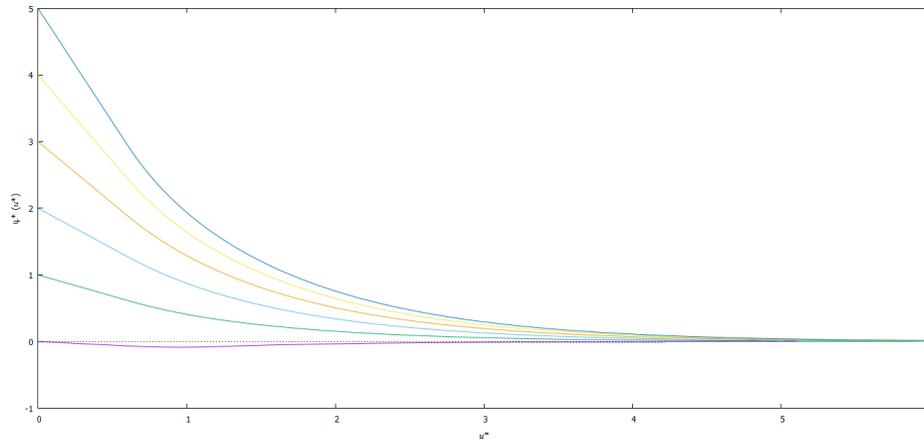


Figura 3.51: Sistema -1:2 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.6. Sistema -1:3

$$z_1 = -1 \text{ y } z_2 = 3, r_1 = 0.69825, r_2 = 1.3965.$$

3.6.1. Caso esférico

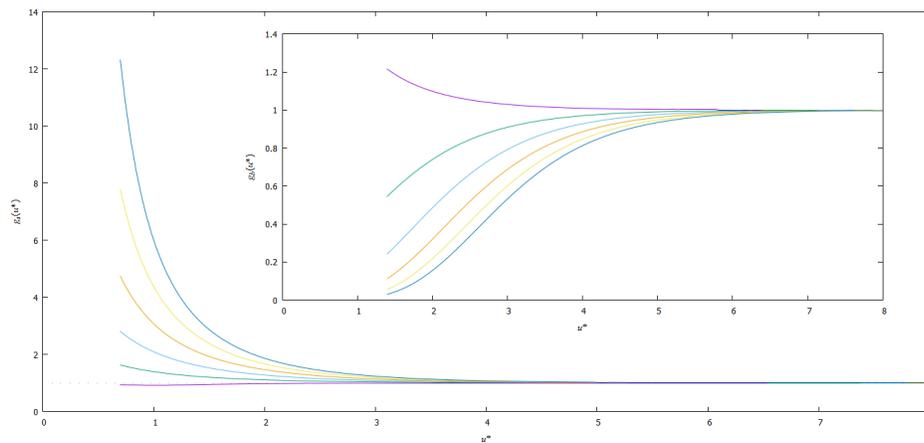


Figura 3.52: Sistema -1:3 caso esférico, el radio del coloide es $R = 3.285882$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

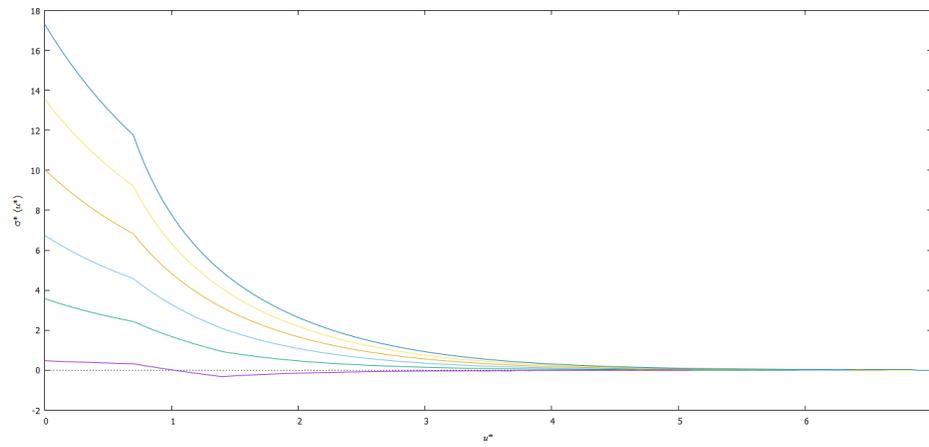


Figura 3.53: Sistema -1:3 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

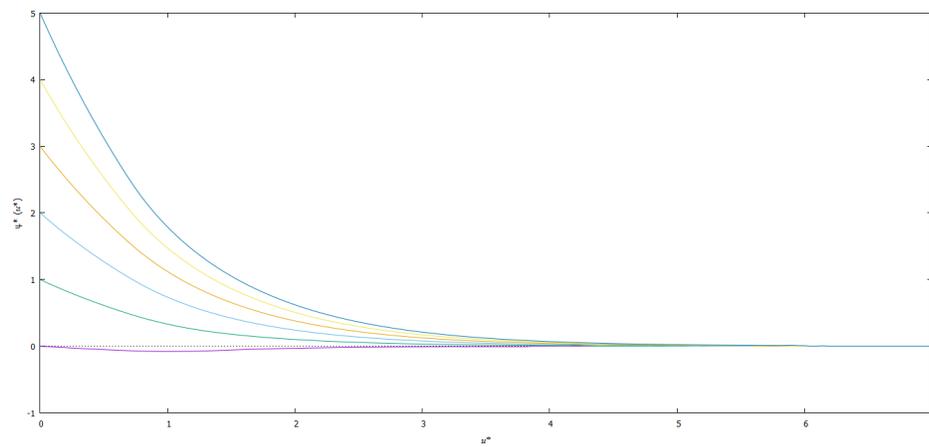


Figura 3.54: Sistema -1:3 caso esférico, grafica del potencial electrostático

3.6.2. Caso Cilíndrico

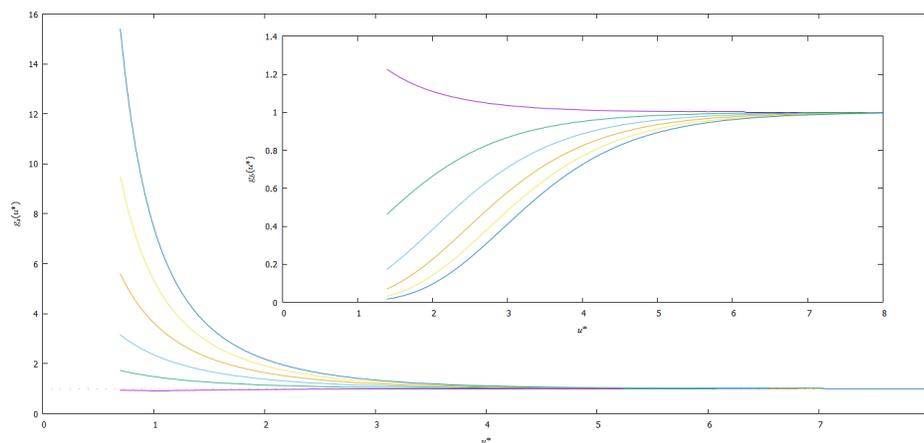


Figura 3.55: Sistema -1:3 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 2.845657$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

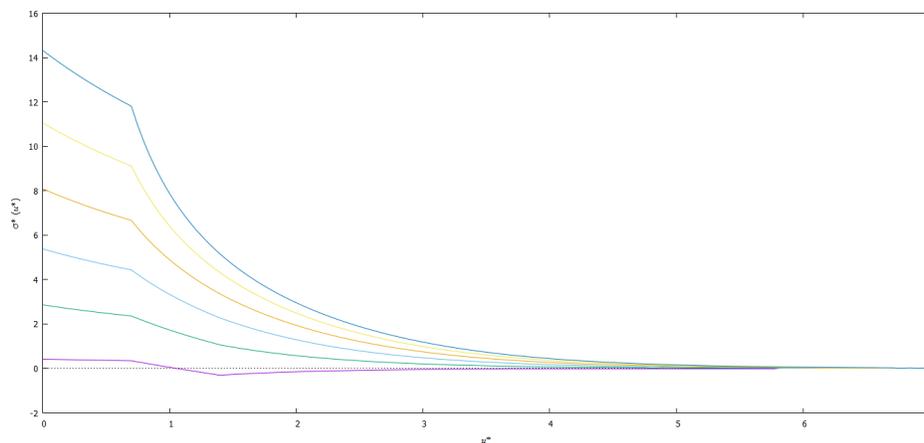


Figura 3.56: Sistema -1:3 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

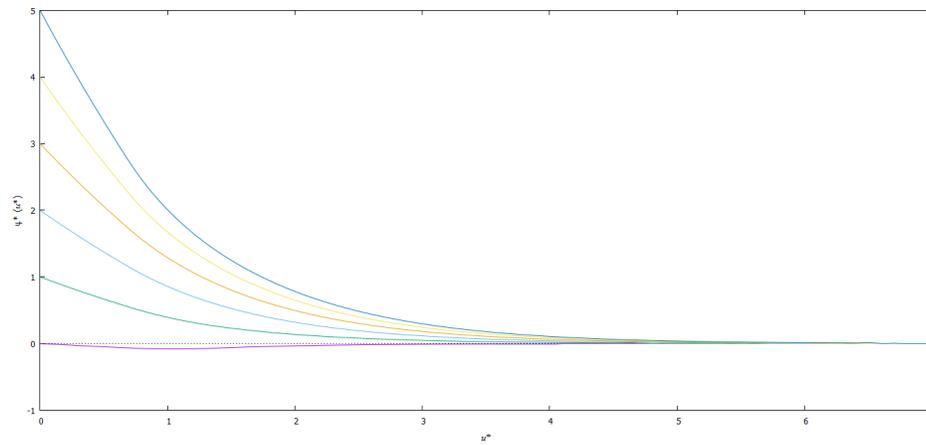


Figura 3.57: Sistema -1:3 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.6.3. Caso plano

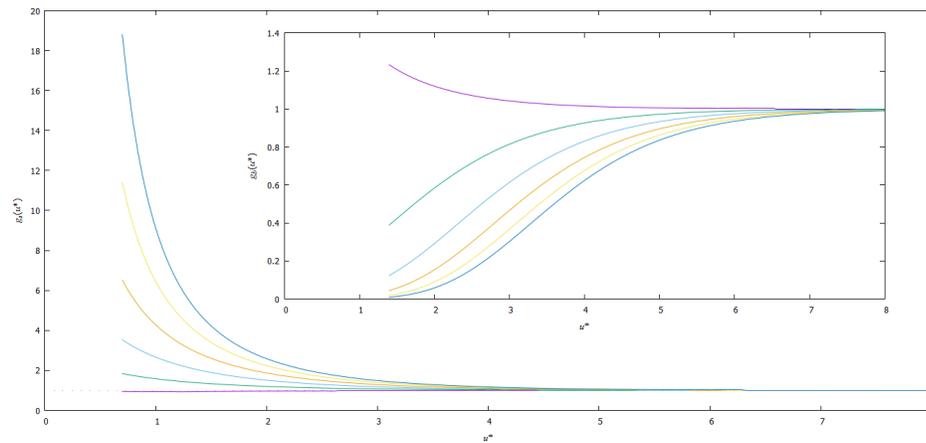


Figura 3.58: Sistema -1:3 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

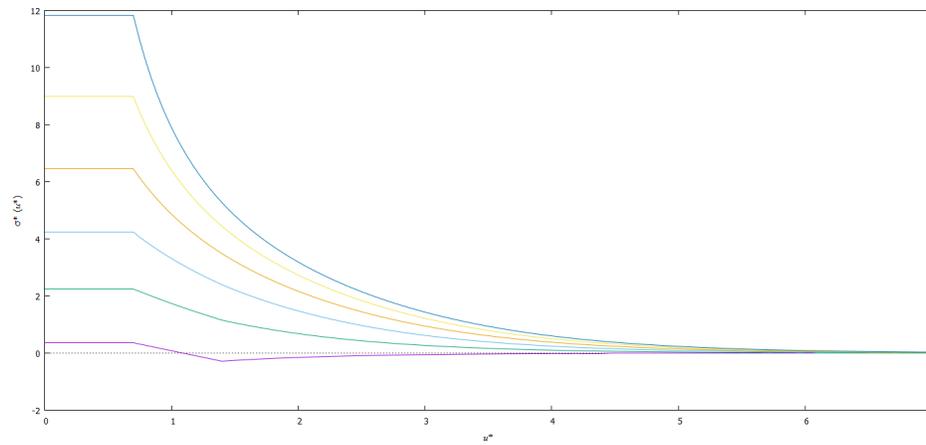


Figura 3.59: Sistema -1:3 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

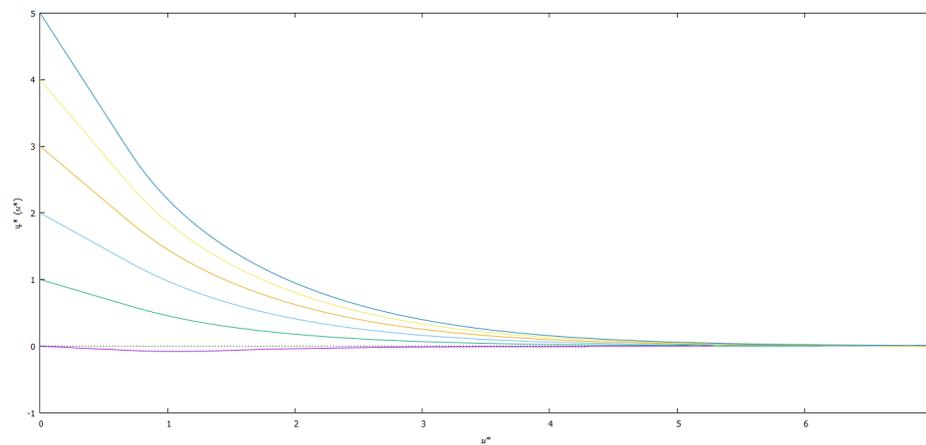


Figura 3.60: Sistema -1:3 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.7. Sistema -2:1

$$z_1 = -2 \text{ y } z_2 = 1, r_1 = 0.855178, r_2 = 1.710356.$$

3.7.1. Caso esférico

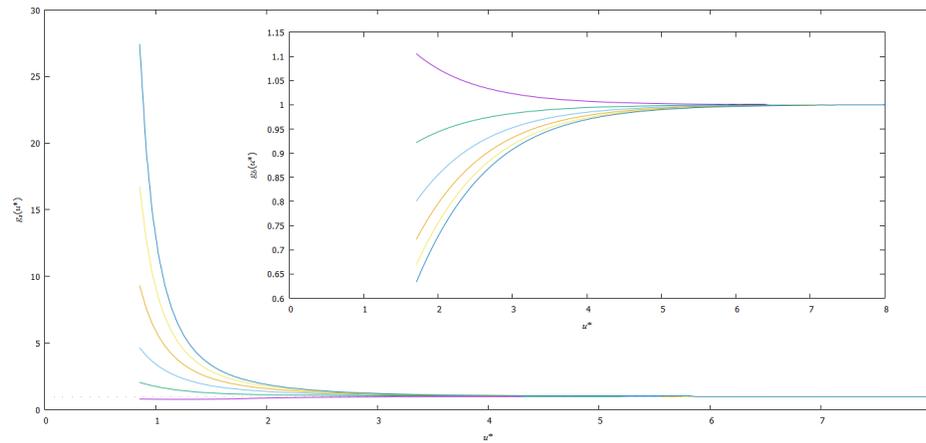


Figura 3.61: Sistema -2:1 caso esférico, el radio del coloide es $R = 4.024367$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

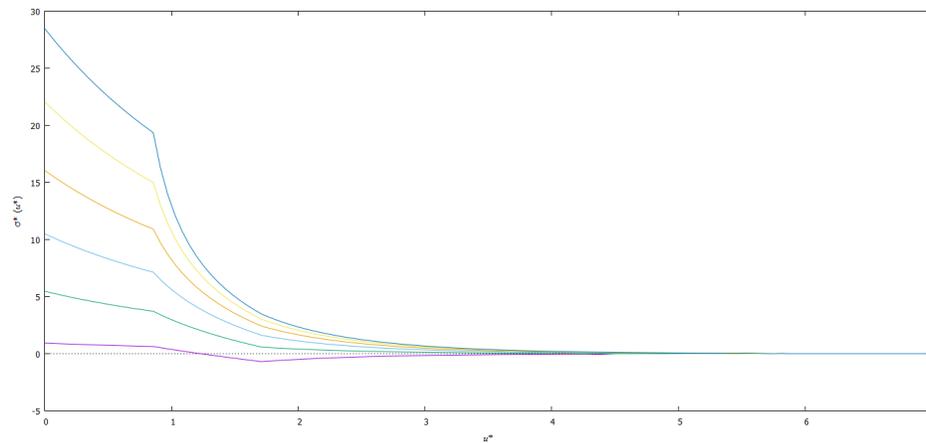


Figura 3.62: Sistema -2:1 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

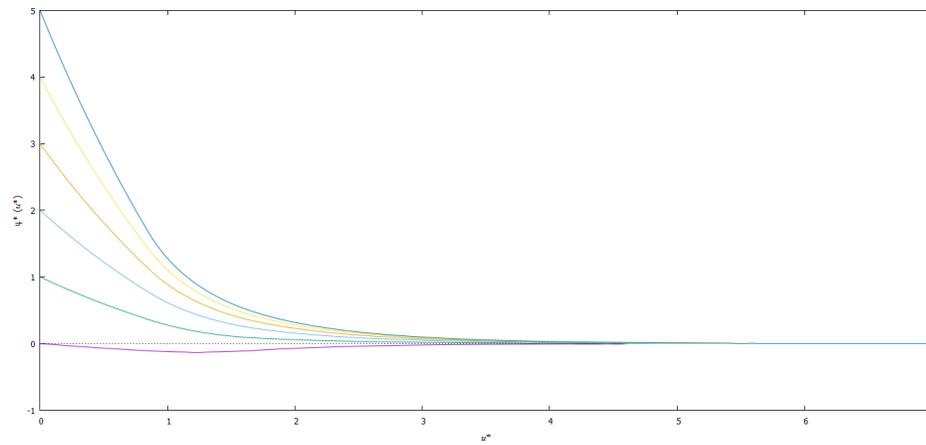


Figura 3.63: Sistema -2:1 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.7.2. Caso Cilíndrico

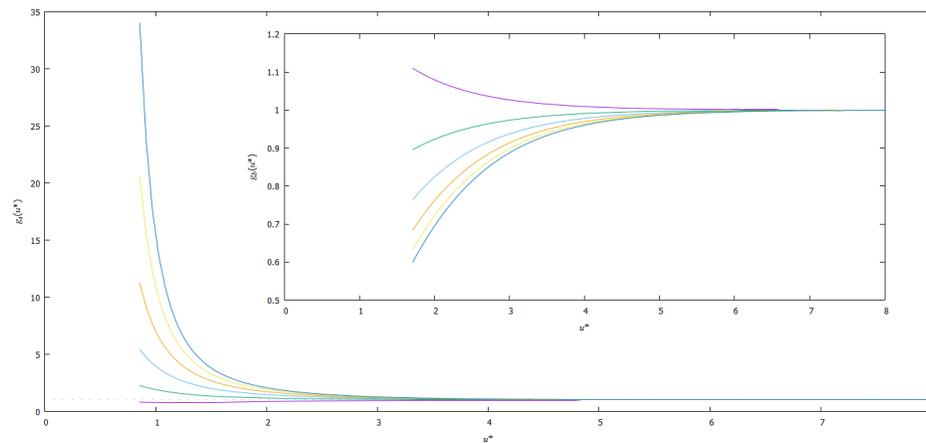


Figura 3.64: Sistema -2:1 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 4.024367$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

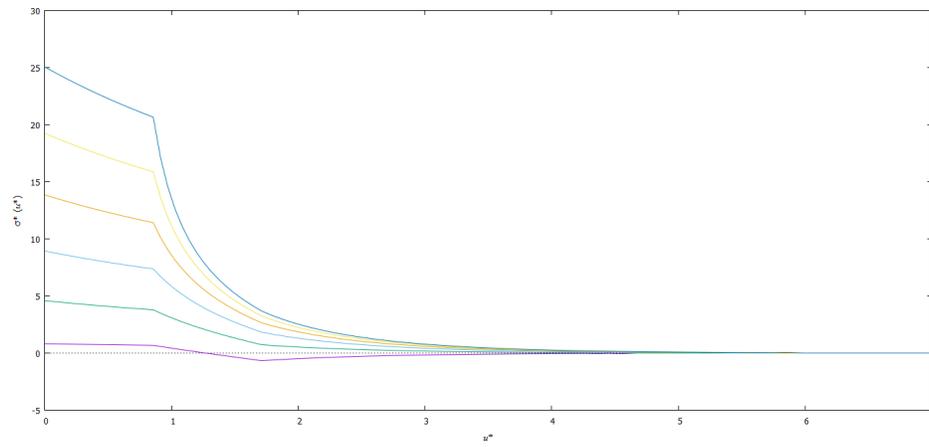


Figura 3.65: Sistema -2:1 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

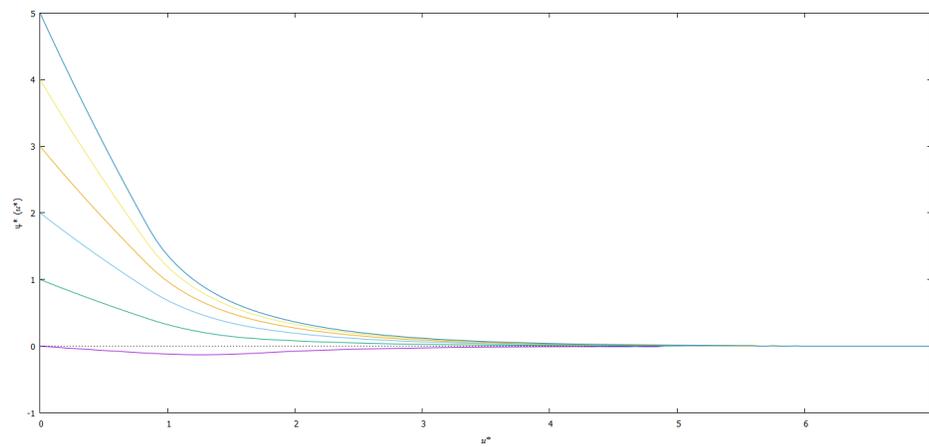


Figura 3.66: Sistema -2:1 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.7.3. Caso plano

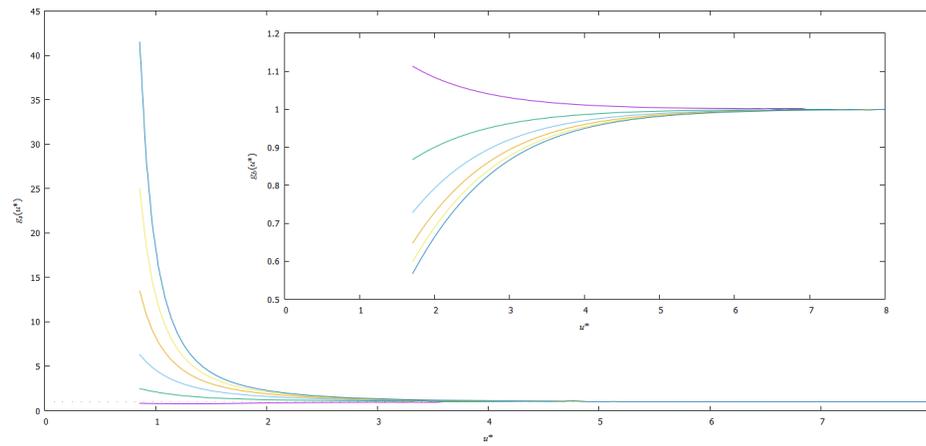


Figura 3.67: Sistema -2:1 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

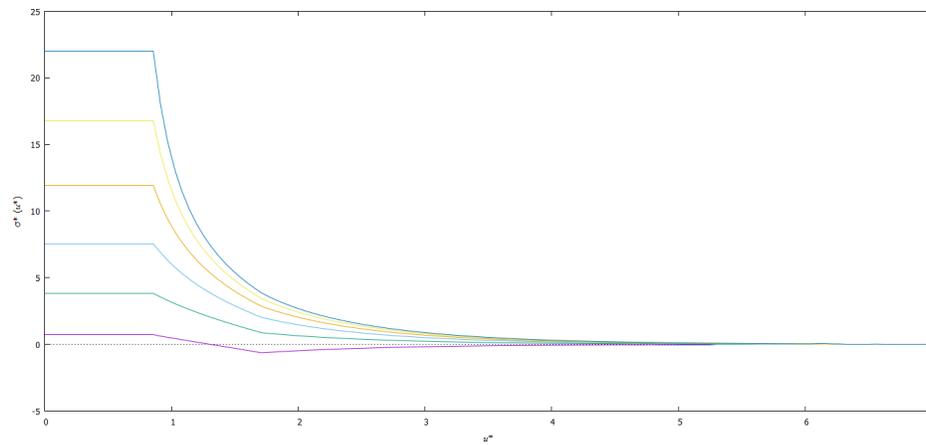


Figura 3.68: Sistema -2:1 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

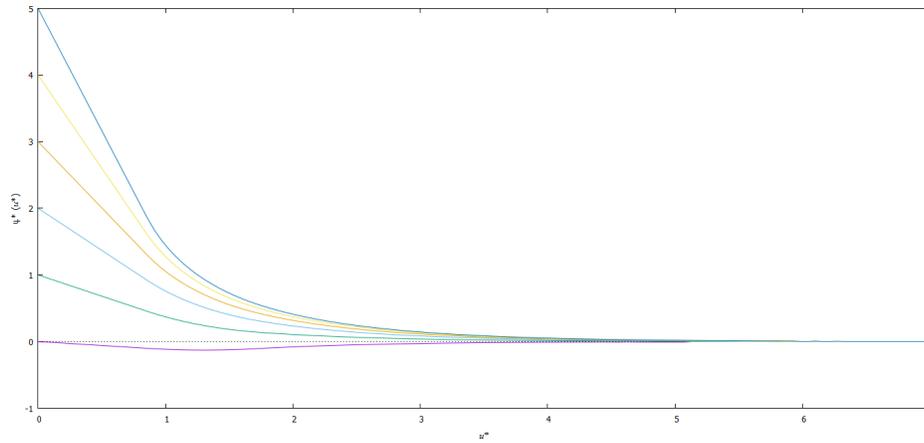


Figura 3.69: Sistema -2:1 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.8. Sistema -3:1

$$z_1 = -3 \text{ y } z_2 = 1, r_1 = 1.209404, r_2 = 2.478809.$$

3.8.1. Caso esférico

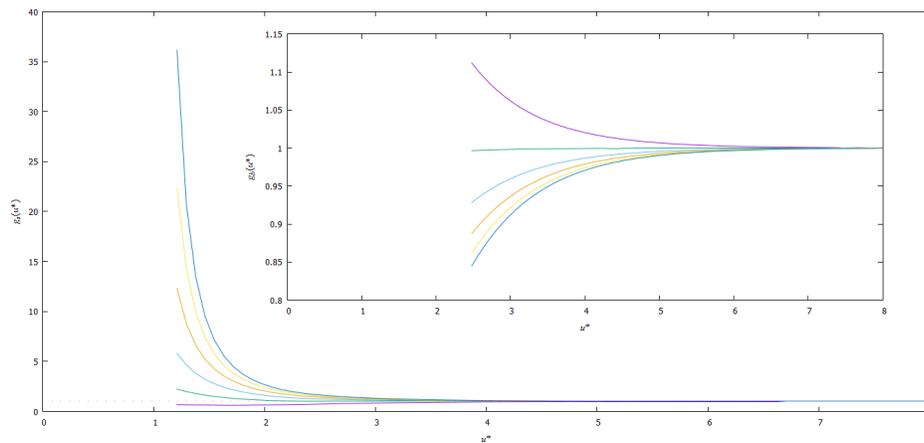


Figura 3.70: Sistema -3:1 caso esférico, el radio del coloide es $R = 5.691315$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

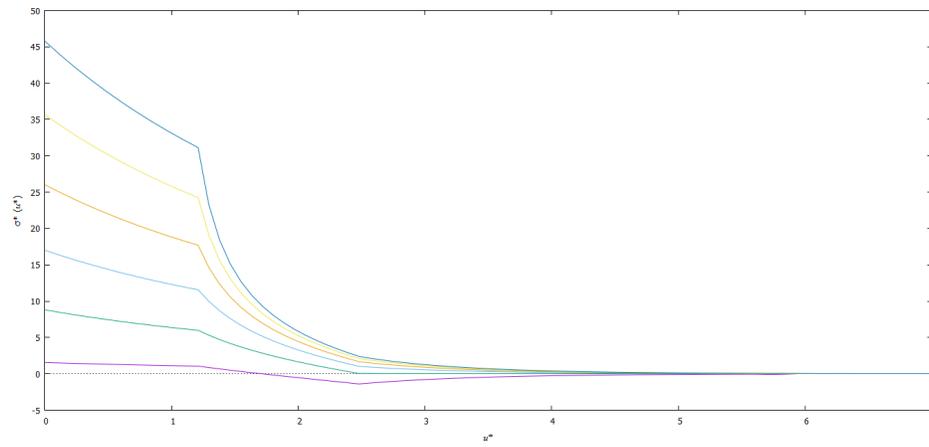


Figura 3.71: Sistema -3:1 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

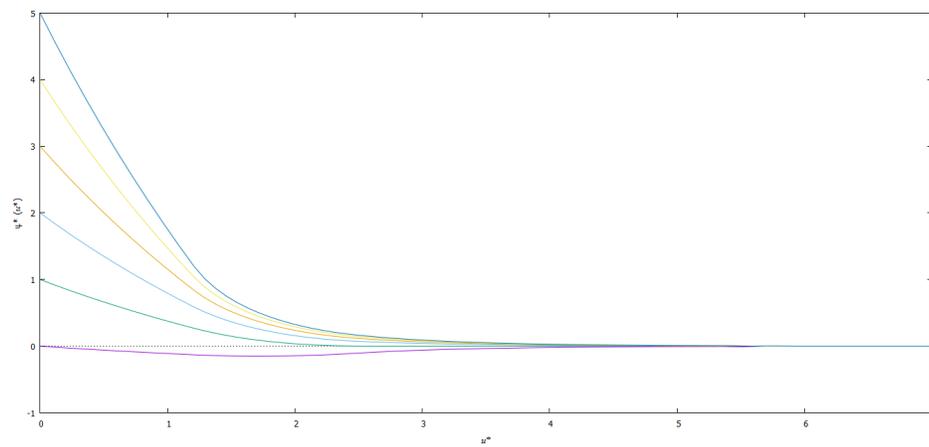


Figura 3.72: Sistema -3:1 caso esférico, grafica del potencial electrostático

3.8.2. Caso Cilíndrico

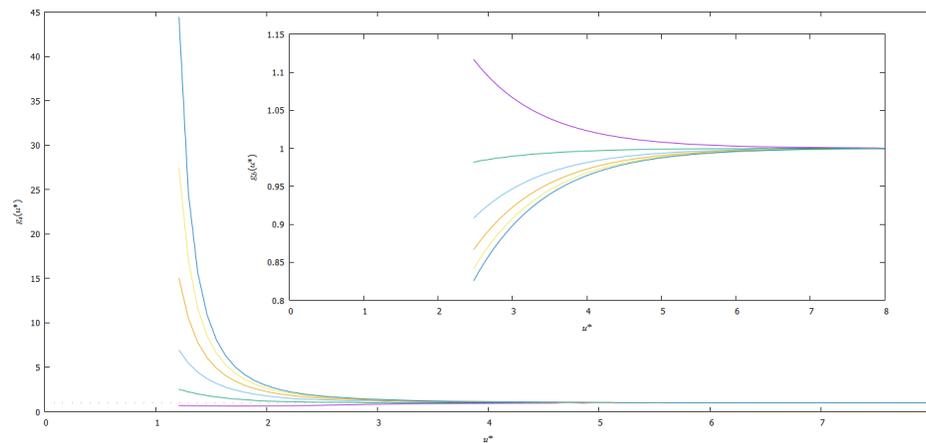


Figura 3.73: Sistema -3:1 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 5.691315$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

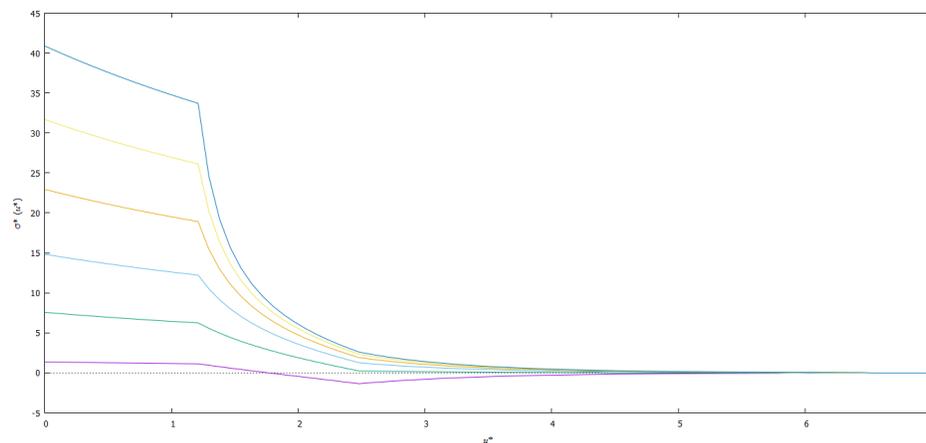


Figura 3.74: Sistema -3:1 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

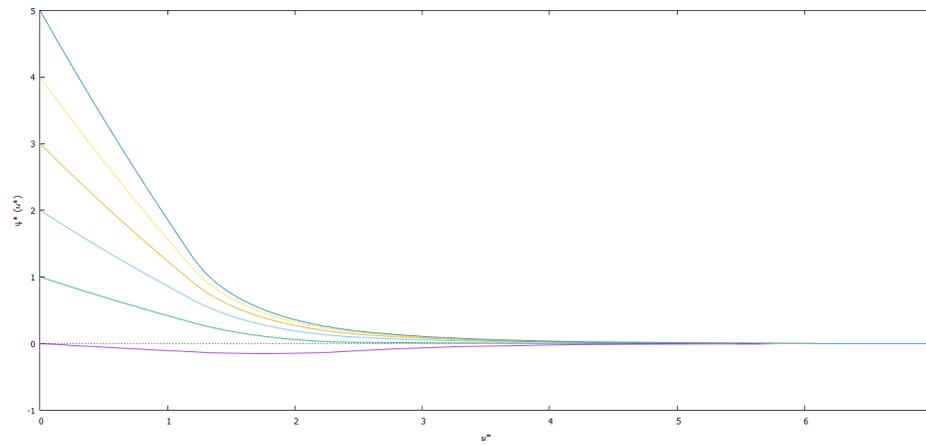


Figura 3.75: Sistema -3:1 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.8.3. Caso plano

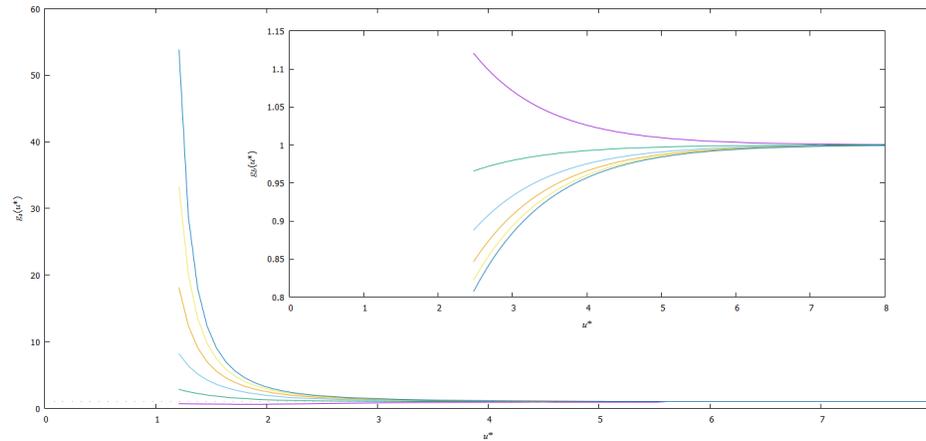


Figura 3.76: Sistema -3:1 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

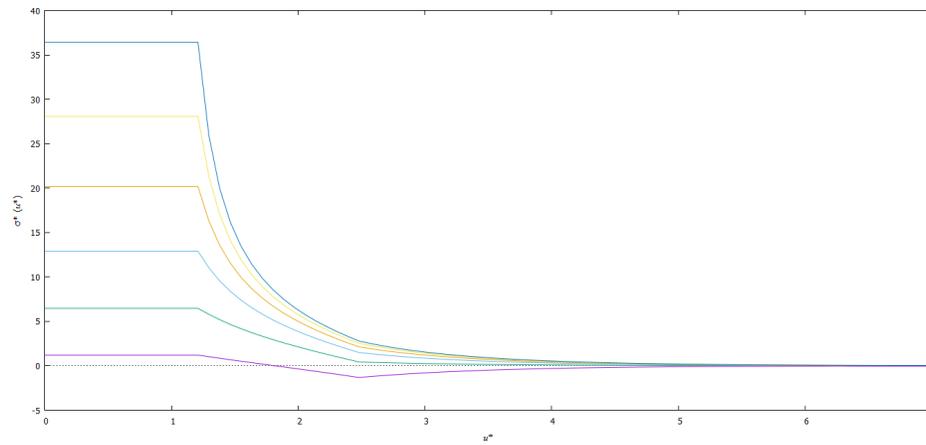


Figura 3.77: Sistema -3:1 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

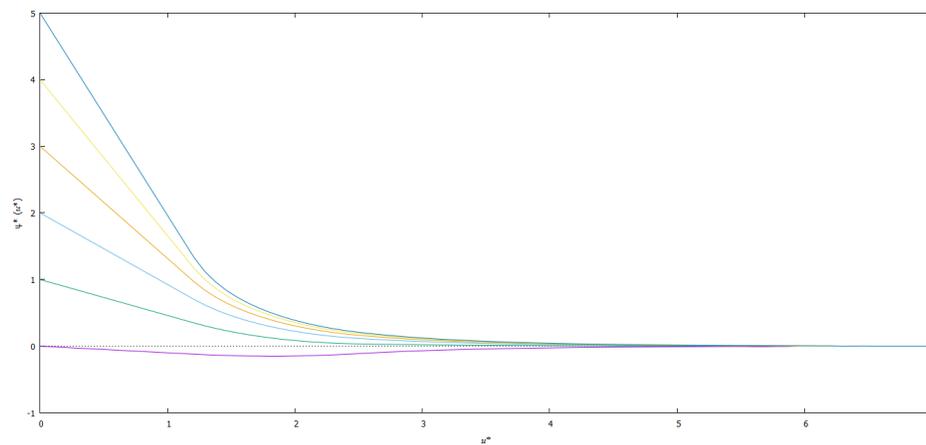


Figura 3.78: Sistema -3:1 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.9. Sistema 1:-2

$$z_1 = 1 \text{ y } z_2 = -2, r_1 = 0.604702, r_2 = 1.209404.$$

3.9.1. Caso esférico

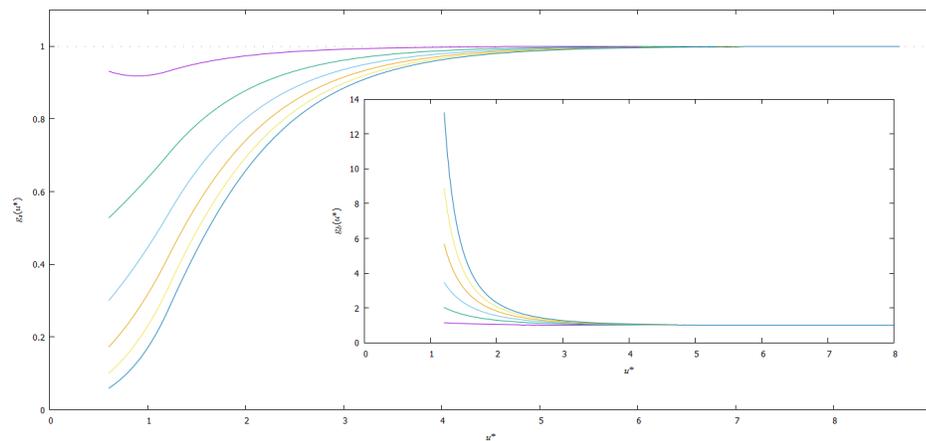


Figura 3.79: Sistema 1:-2 caso esférico, el radio del coloide es $R = 2.845657$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

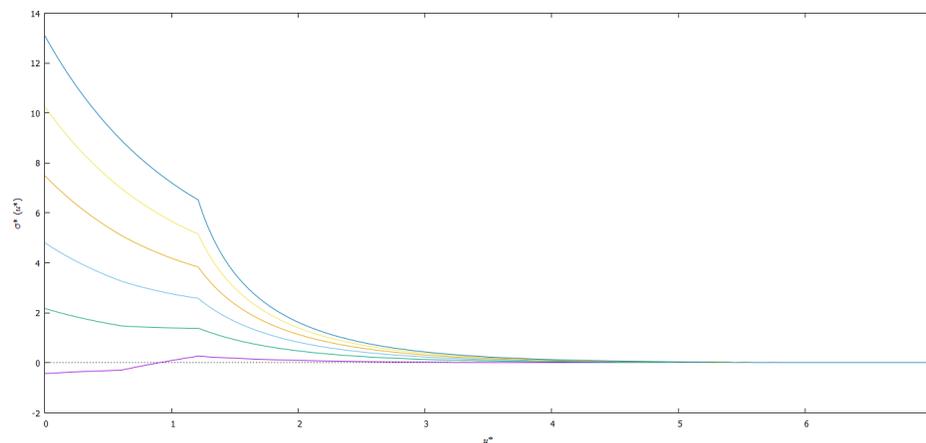


Figura 3.80: Sistema 1:-2 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

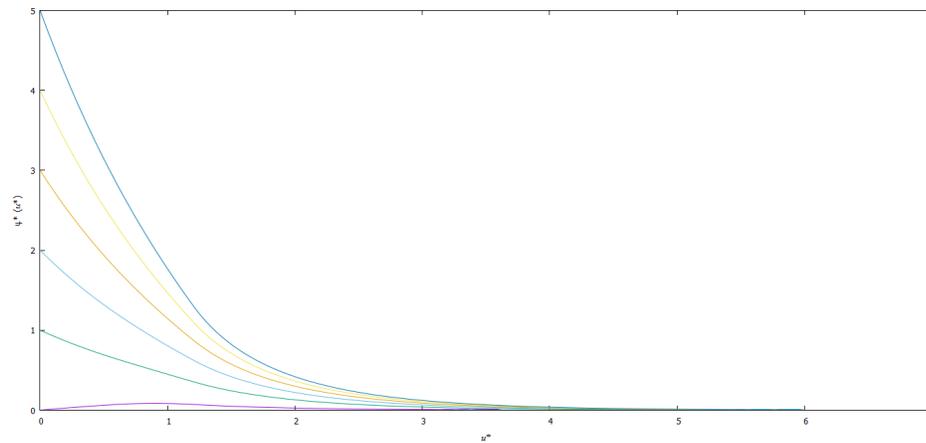


Figura 3.81: Sistema 1:-2 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.9.2. Caso Cilíndrico

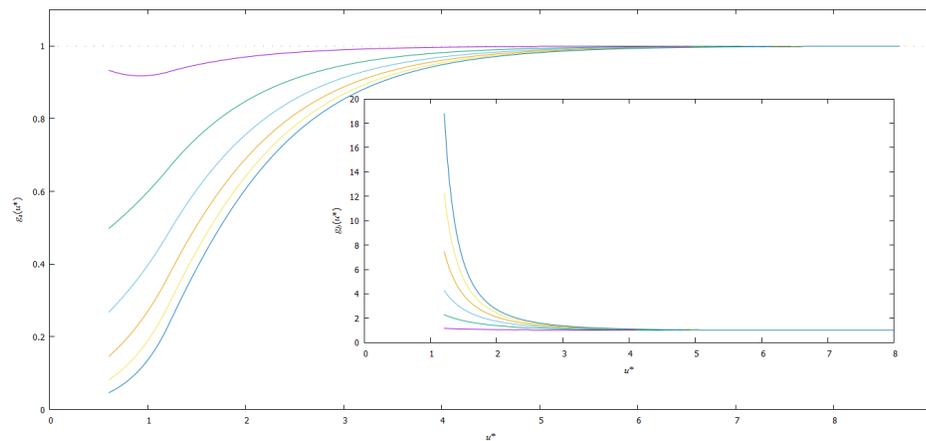


Figura 3.82: Sistema 1:-2 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 2.845657$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

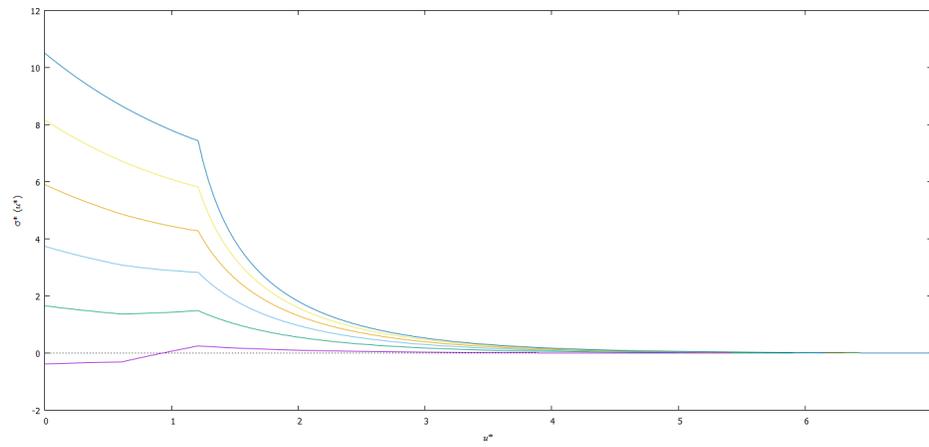


Figura 3.83: Sistema 1:-2 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

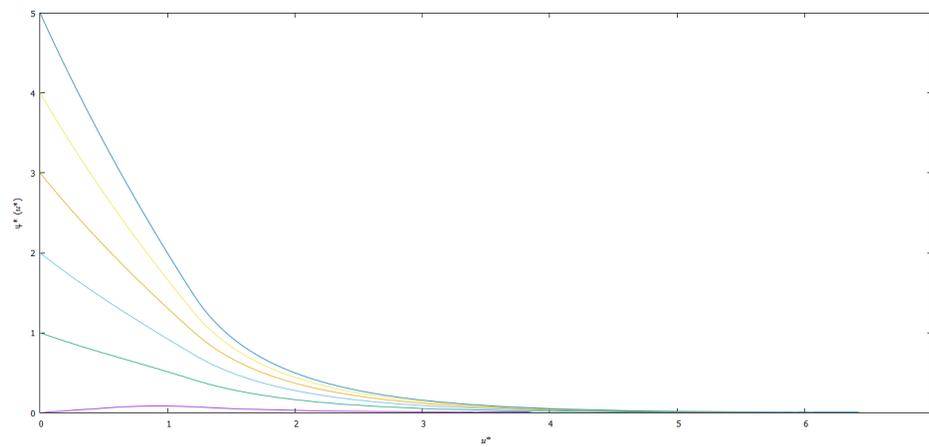


Figura 3.84: Sistema 1:-2 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.9.3. Caso plano

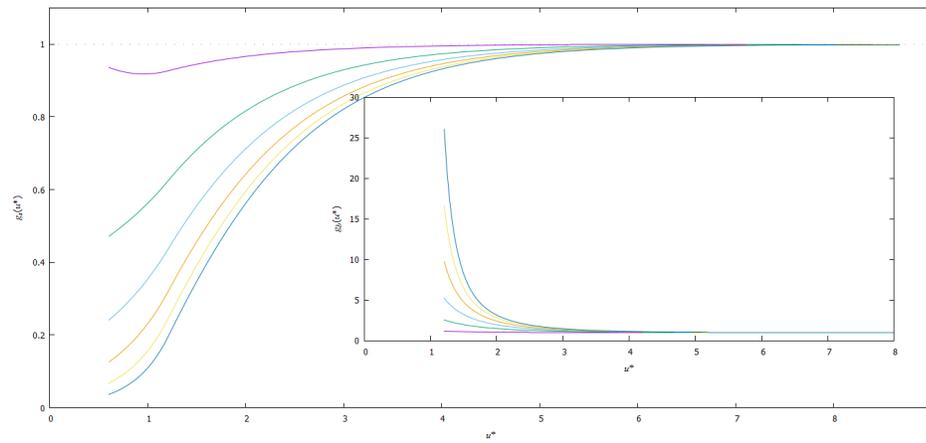


Figura 3.85: Sistema 1:-2 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

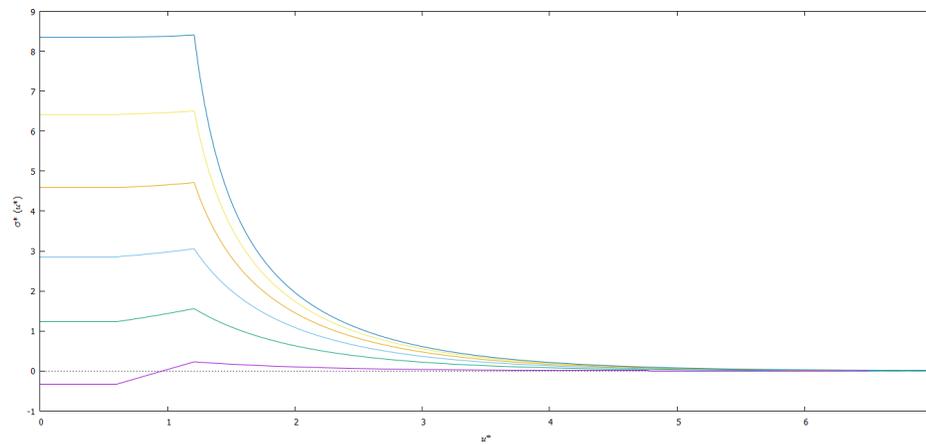


Figura 3.86: Sistema 1:-2 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

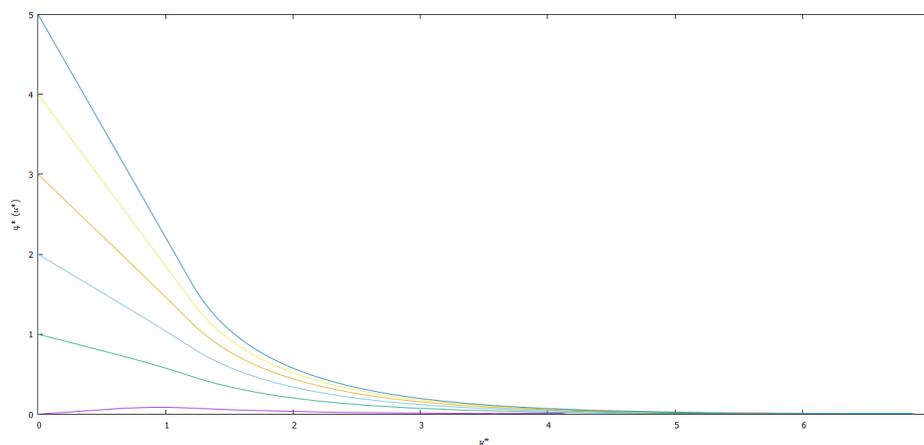


Figura 3.87: Sistema 1:-2 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.10. Sistema 1:-3

$$z_1 = 1 \text{ y } z_2 = -3, r_1 = 0.69825, r_2 = 1.3965.$$

3.10.1. Caso esférico

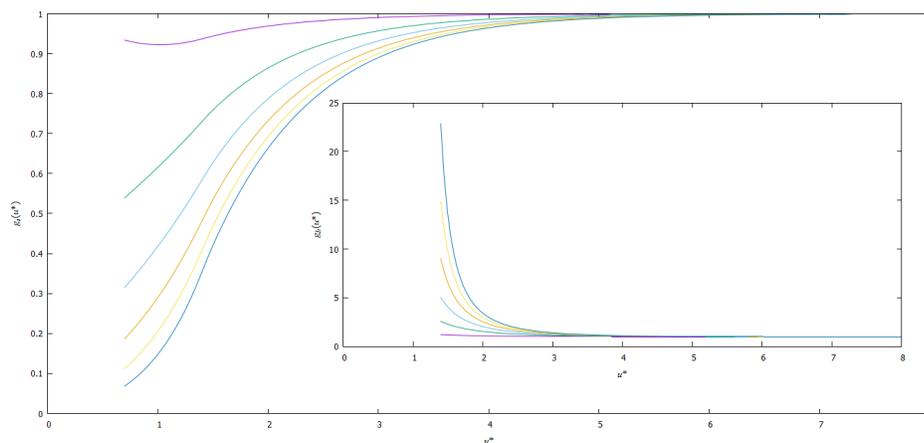


Figura 3.88: Sistema 1:-3 caso esférico, el radio del coloide es $R = 3.285882$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

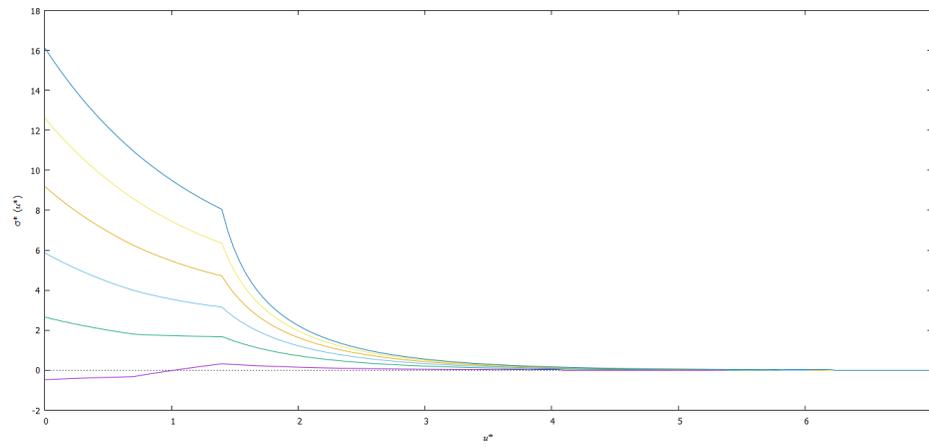


Figura 3.89: Sistema 1:-3 caso esférico, gráfica de la densidad de carga reducida

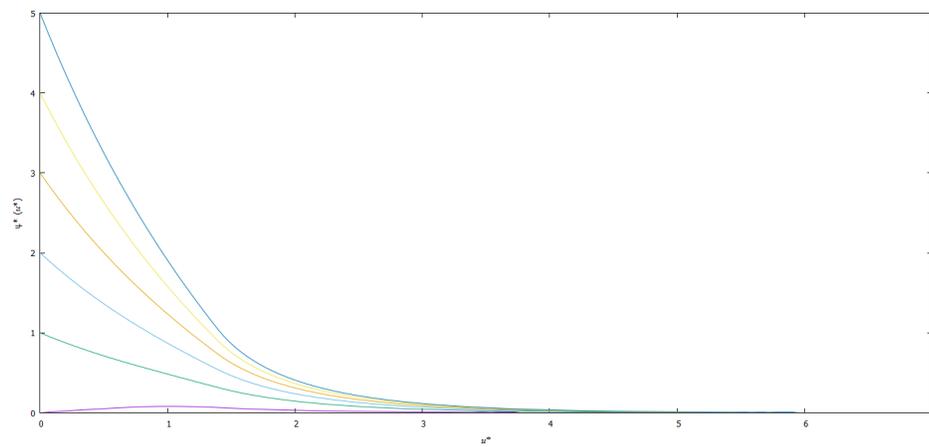


Figura 3.90: Sistema 1:-3 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.10.2. Caso Cilíndrico

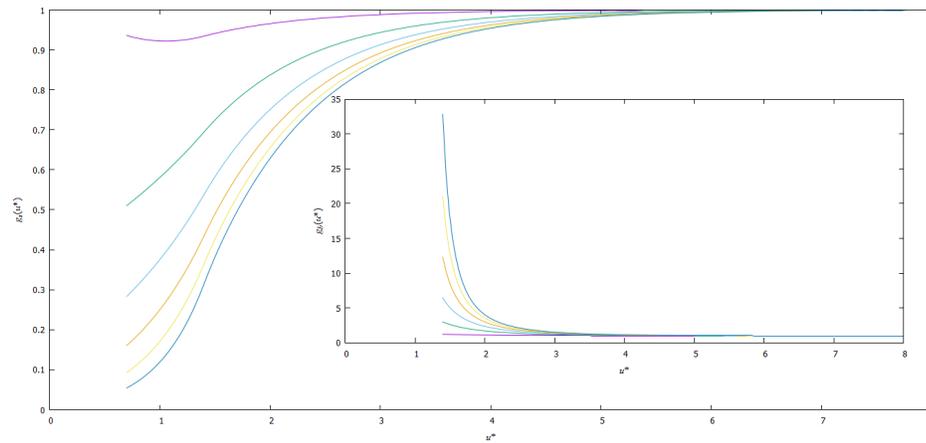


Figura 3.91: Sistema 1:-3 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 2.845657$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

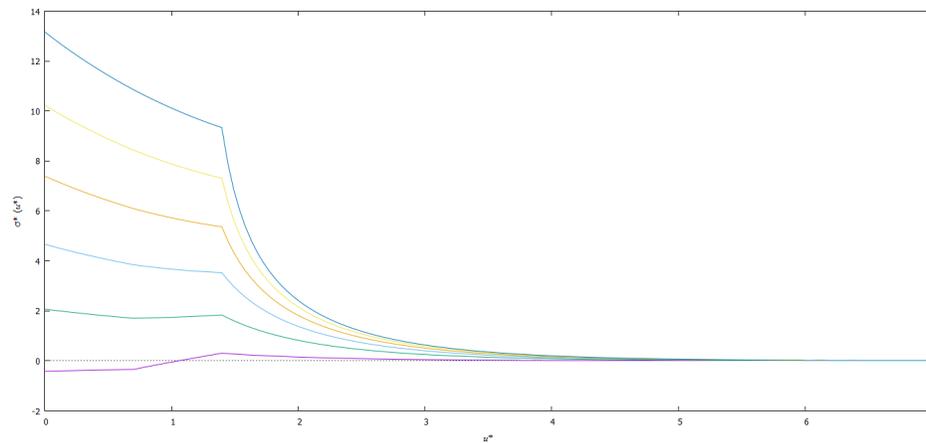


Figura 3.92: Sistema 1:-3 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

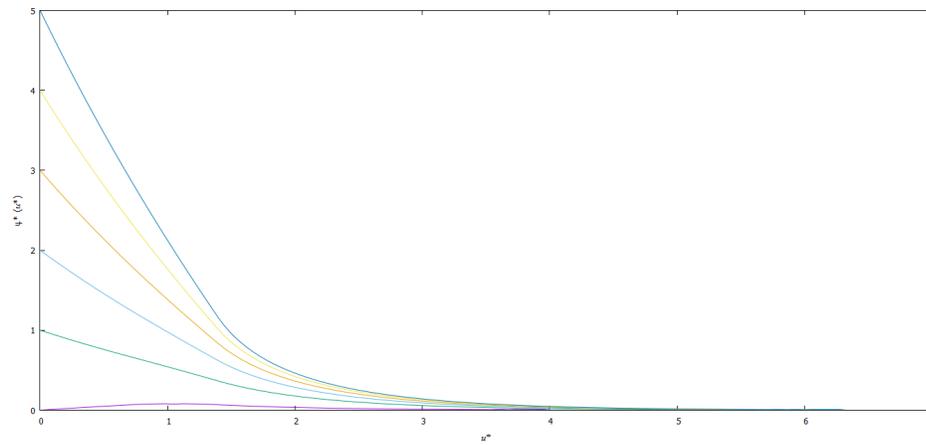


Figura 3.93: Sistema 1:-3 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.10.3. Caso plano

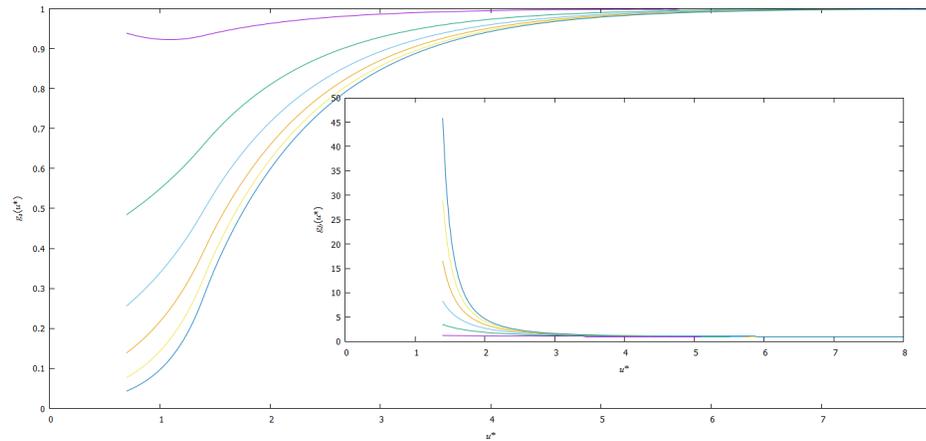


Figura 3.94: Sistema 1:-3 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

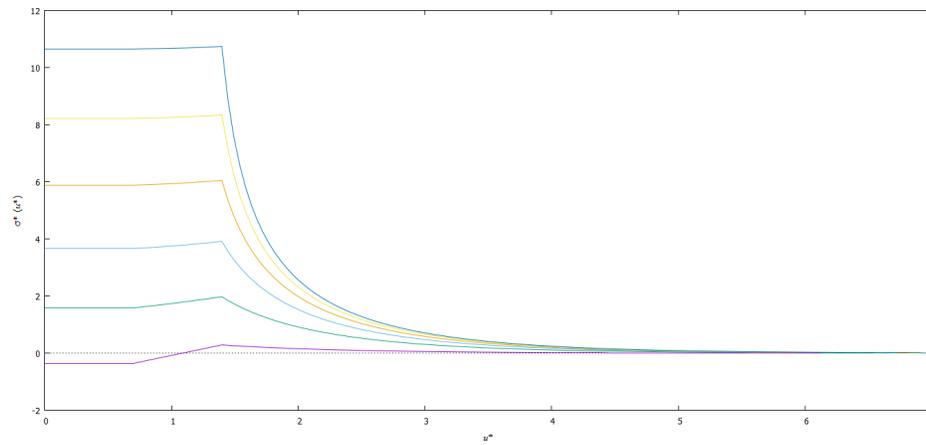


Figura 3.95: Sistema 1:-3 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

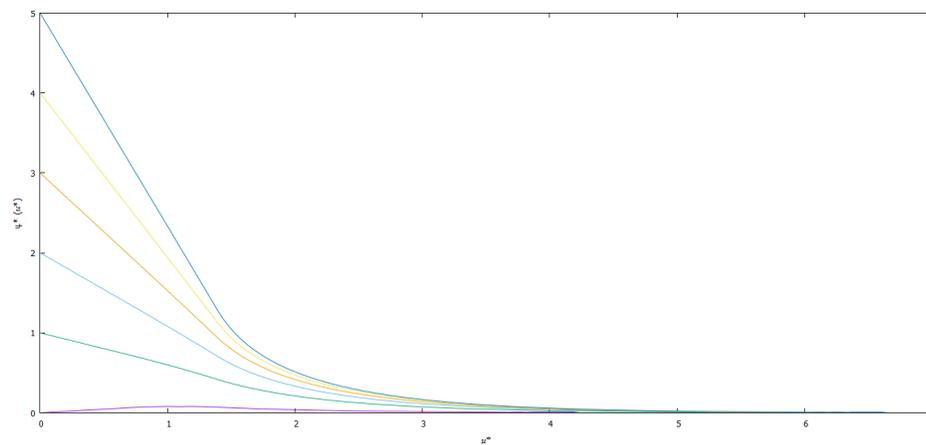


Figura 3.96: Sistema 1:-3 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.11. Sistema 2:-1

$$z_1 = 2 \text{ y } z_2 = -1, r_1 = 0.855178, r_2 = 1.710356.$$

3.11.1. Caso esférico

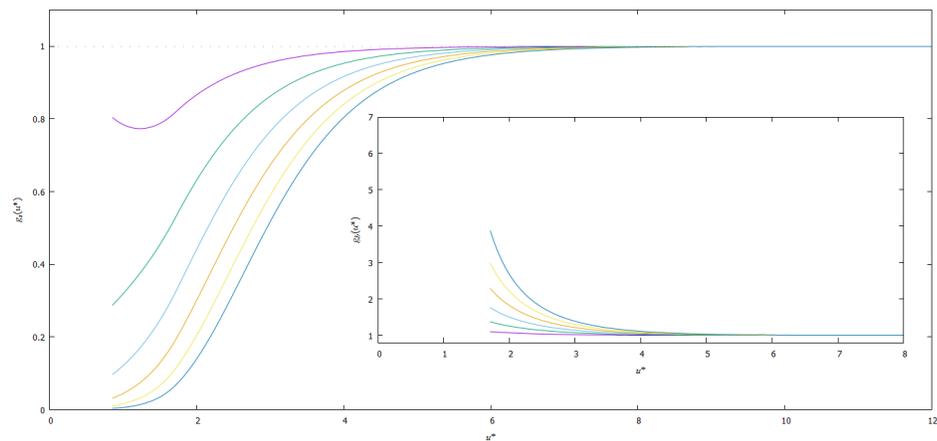


Figura 3.97: Sistema 2:-1 caso esférico, el radio del coloide es $R = 4.024367$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

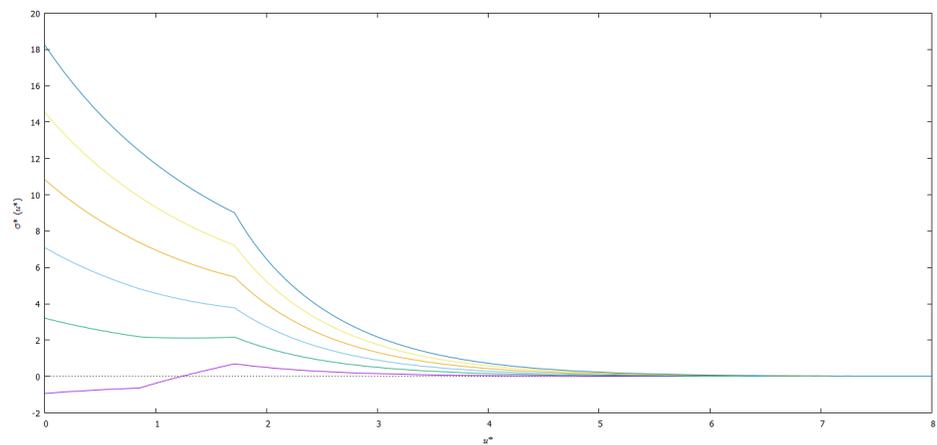


Figura 3.98: Sistema 2:-1 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

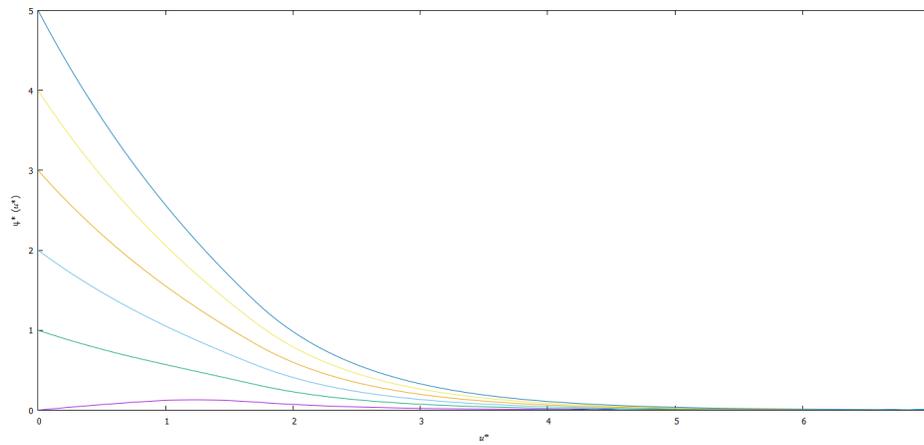


Figura 3.99: Sistema 2:-1 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.11.2. Caso Cilíndrico

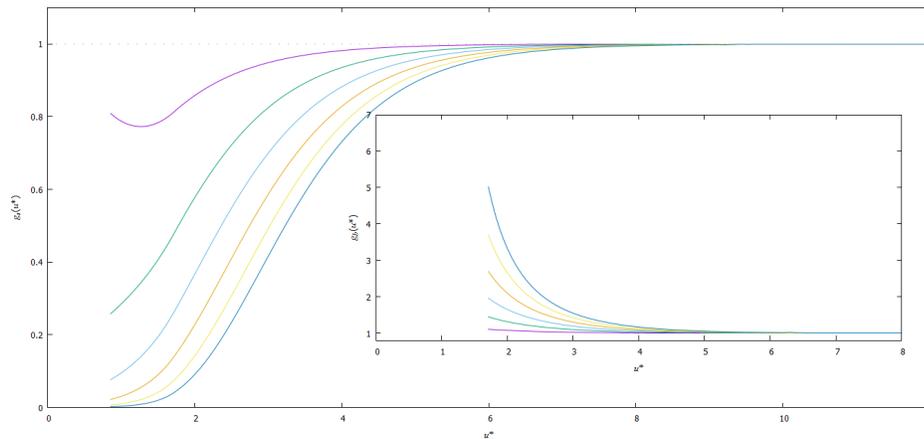


Figura 3.100: Sistema 2:-1 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 4.024367$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

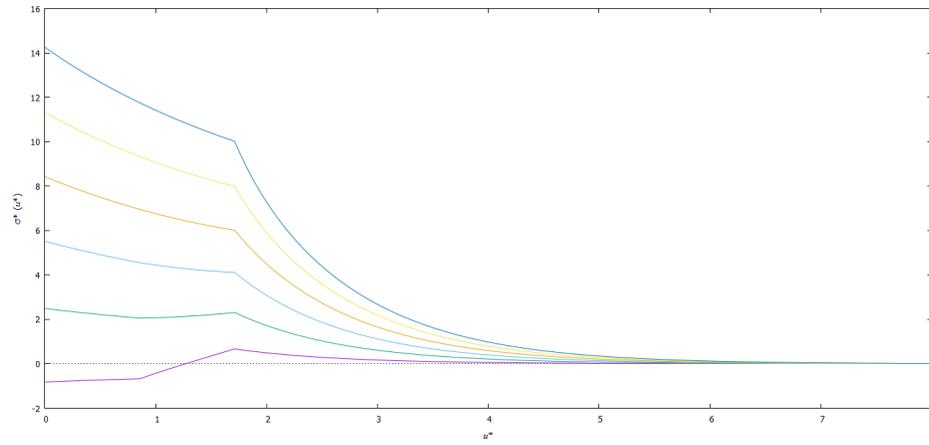


Figura 3.101: Sistema 2:-1 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

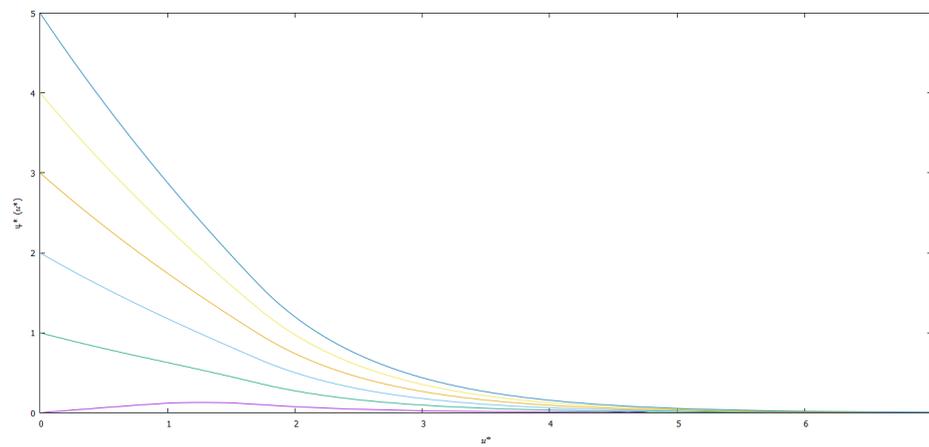


Figura 3.102: Sistema 2:-1 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.11.3. Caso plano

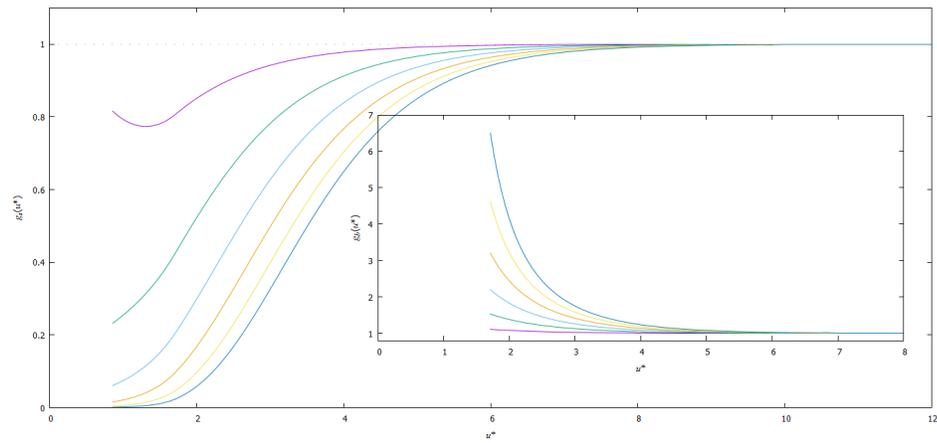


Figura 3.103: Sistema 2:-1 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

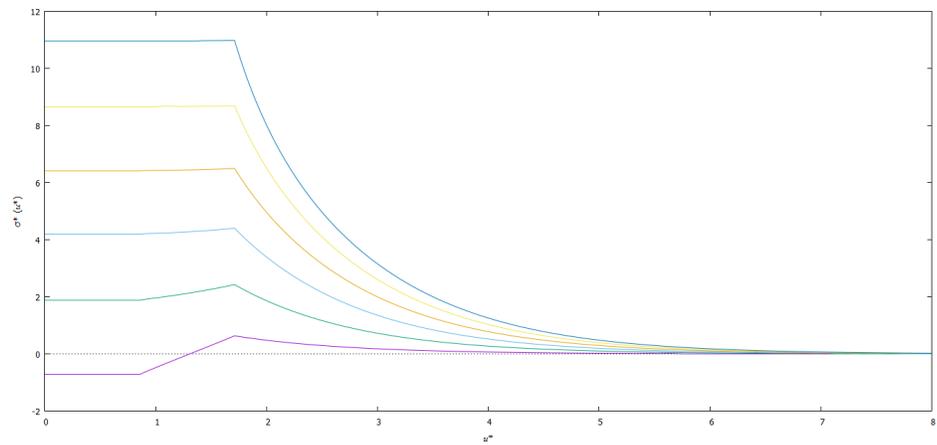


Figura 3.104: Sistema 2:-1 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

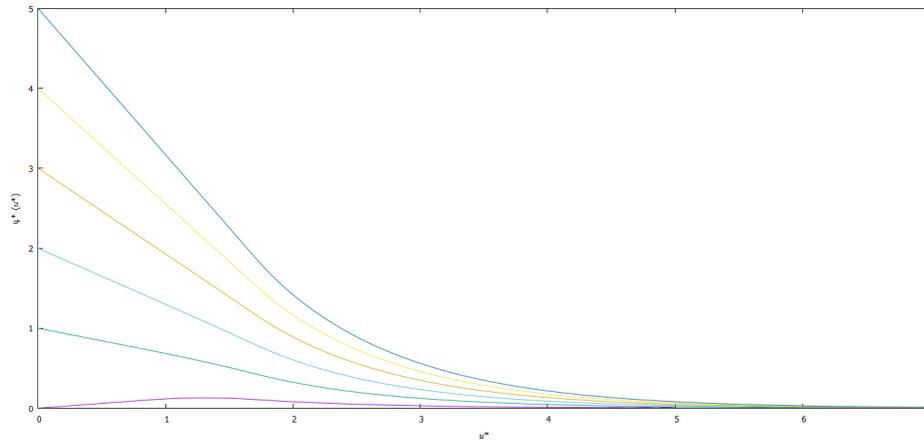


Figura 3.105: Sistema 2:-1 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.12. Sistema 3:-1

$$z_1 = 3 \text{ y } z_2 = -1, r_1 = 1.209404, r_2 = 2.478809.$$

3.12.1. Caso esférico

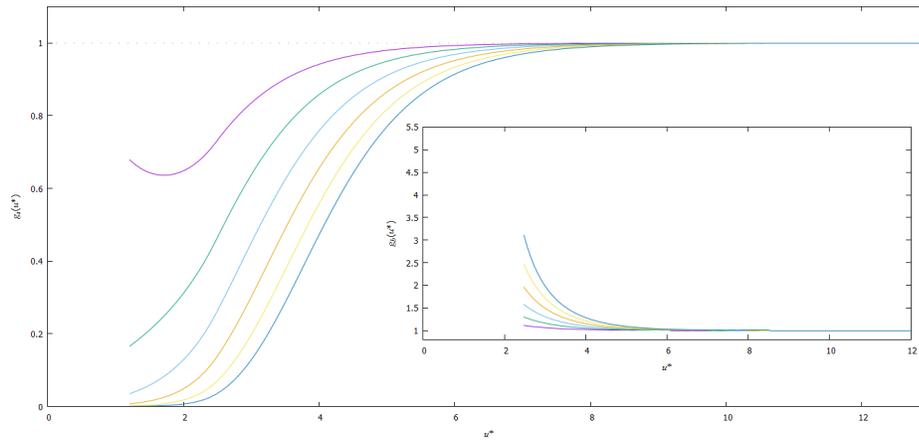


Figura 3.106: Sistema 3:-1 caso esférico, el radio del coloide es $R = 5.691315$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

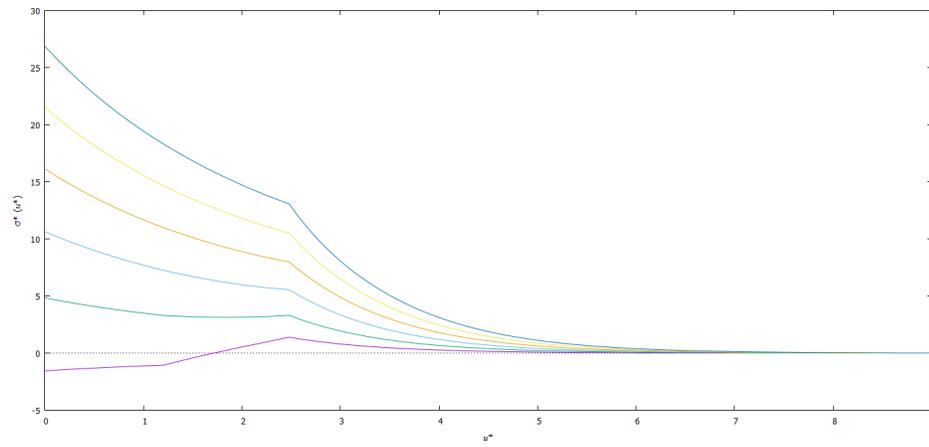


Figura 3.107: Sistema 3:-1 caso esférico, grafica de la densidad de carga reducida

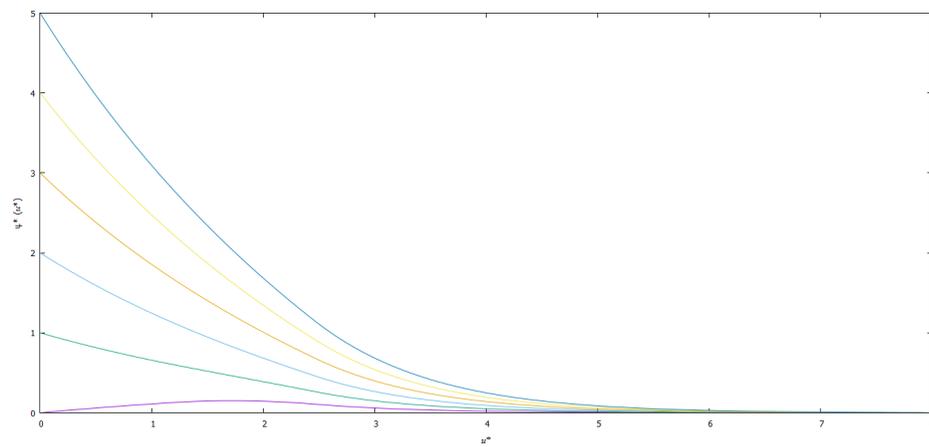


Figura 3.108: Sistema 3:-1 caso esférico, gráfica del potencial electrostático

3.12.2. Caso Cilíndrico

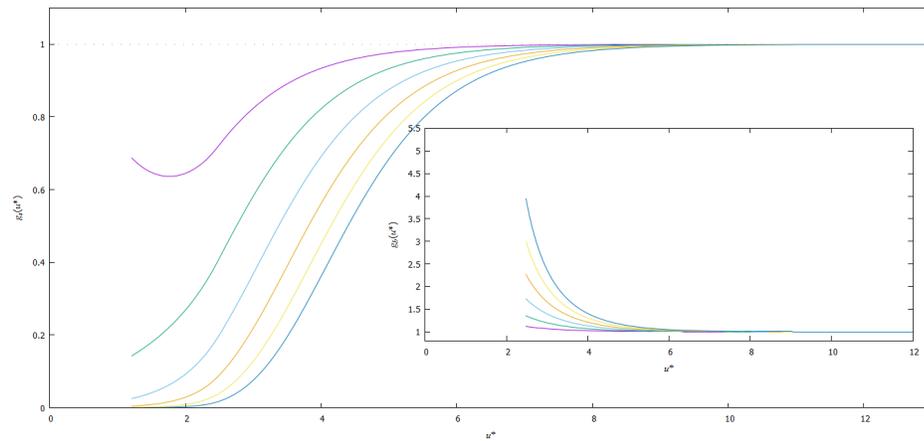


Figura 3.109: Sistema 3:-1 caso cilíndrico, el radio del coloide es $R = 5.691315$. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

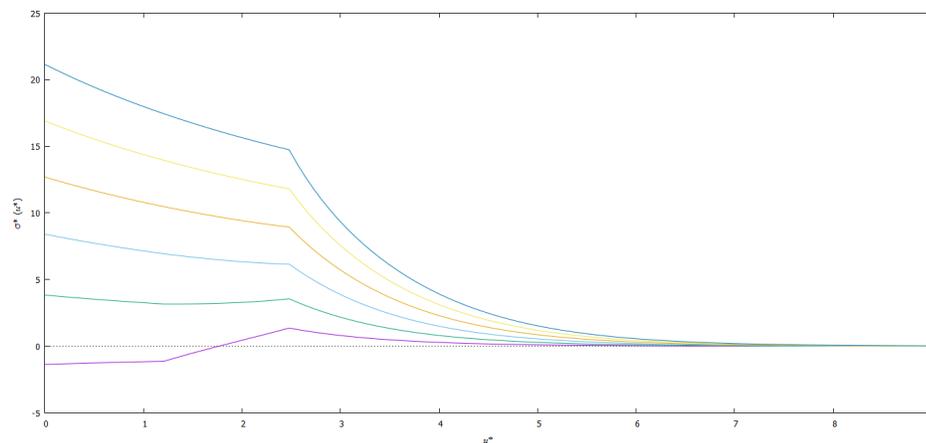


Figura 3.110: Sistema 3:-1 caso cilíndrico, grafica de la densidad de carga reducida

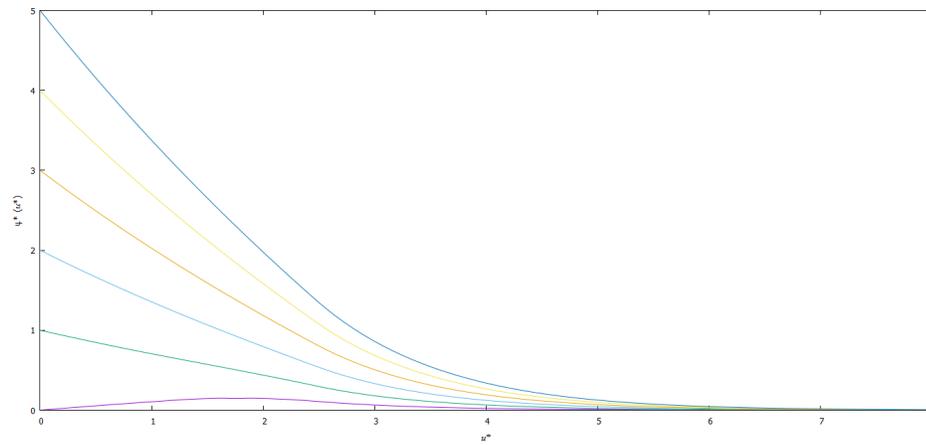


Figura 3.111: Sistema 3:-1 caso cilíndrico, gráfica del potencial electrostático

3.12.3. Caso plano

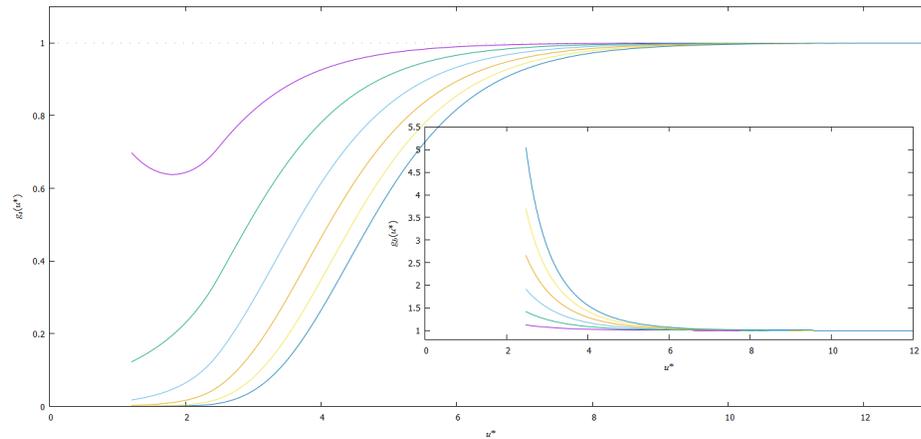


Figura 3.112: Sistema 3:-1 caso plano. En el panel principal se encuentran las gráficas correspondientes a $g_s(r^*)$, en el subpanel se muestran las gráficas para $g_b(r^*)$

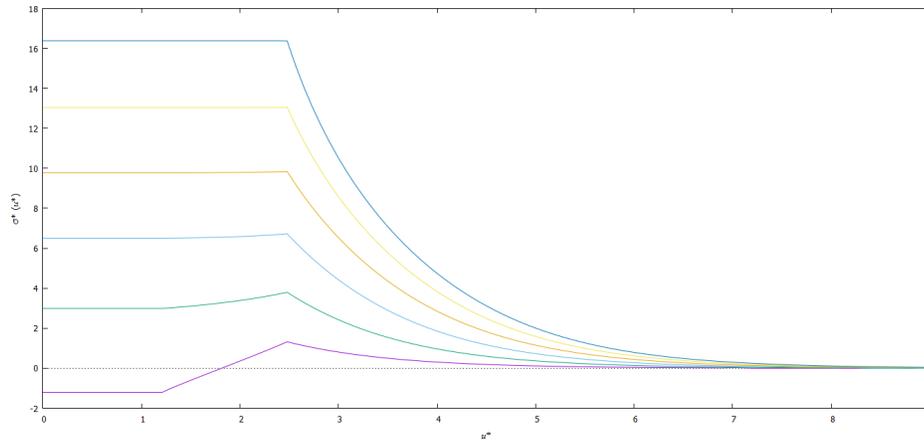


Figura 3.113: Sistema 3:-1 caso plano, grafica de la densidad de carga reducida

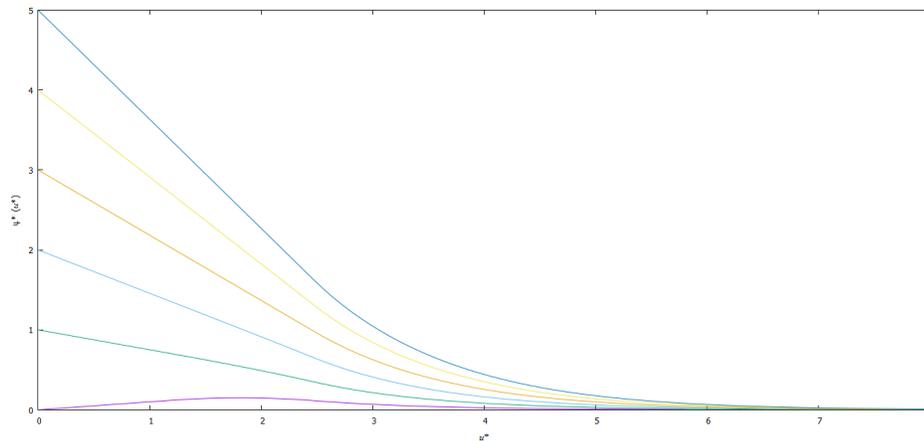


Figura 3.114: Sistema 3:-1 caso plano, gráfica del potencial electrostático

3.13. Un resumen de las principales características de las DCEs Plana, Cilíndrica y Esférica en la teoría URMGC.

En las secciones anteriores se ha presentado el conjunto completo de los resultados numéricos obtenidos en esta tesis; sin embargo, por su exhaustividad, no discutiremos los detalles de cada uno de los sistemas estudiados (lo que pospondremos para un futuro artículo de investigación) y, en su lugar, en las siguientes líneas presentaremos un compendio de las particularidades más comunes y sobresalientes observadas en el cúmulo de datos reportados. Esos hallazgos pueden sintetizarse en los siguientes tres puntos:

1.- En primer lugar, y con el fin de evidenciar el posible efecto de la geometría de la superficie cargada (plana, cilíndrica o esférica) sobre los fenómenos de reversión y amplificación de carga, mostramos a continuación dos comparaciones representativas

de las curvas de carga acumulada $\sigma^*(u^*)$. La primera de ellas (véase la Fig. 3.115) incluye los perfiles para un electrolito +3:-1 en contacto con una interfase de geometría plana, cilíndrica y esférica, todas las cuales se mantienen a potencial ψ_0^* fijo. En la Fig. 3.115, los iones pequeños tienen valencia $z_s = +3$, es decir son contraiones, en tanto la densidad de carga superficial, σ_0^* , para las tres geometrías, es negativa. Por ello, en este caso los iones pequeños producen la peculiaridad de reversión de carga (RC).

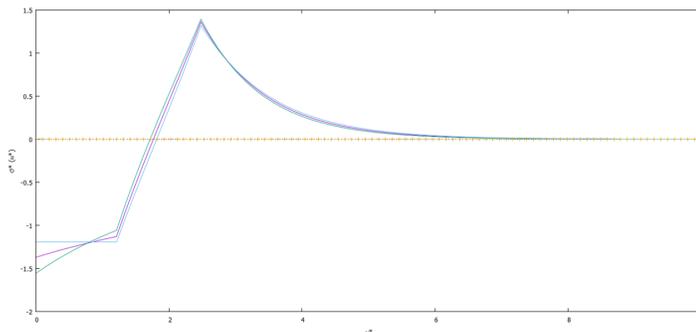


Figura 3.115: Sistema +3:-1, en donde las valencias de las dos especies iónicas son $z_s = +3$ y $z_b = -1$, y los radios iónicos asociados son $r_s^* = 1.2094104$ y $r_b^* = 2.478809$. Además, para las geometrías cilíndrica y esférica el radio coloidal es $R^* = 5.691315$, mientras que el potencial superficial en las tres geometrías es $\psi_0^* = 0.0$.

Como se puede observar claramente en la gráfica, cuando el potencial superficial ψ_0^* es constante, el fenómeno de RC no cambia significativamente como función de la geometría de la interfase; sin embargo, *en la zona difusa, las curvas de carga acumulada experimentan un cruce*, debido a que el alcance del potencial de interacción directa de la superficie electrificada (y, por ende, su efecto sobre los iones adyacentes) es mayor para un plano que para un cilindro y una esfera (con ese orden de precedencia), lo que, a su vez, origina un decaimiento de la interacción más lento en la instancia plana, seguido del caso cilíndrico y, finalmente, del correspondiente a una macrosfera.

De manera análoga, en la Fig. 3.116 se colaciona la función $\sigma^*(u^*)$ asociada a la DCE en las tres geometrías, *pero ahora para una σ_0^* dada*.

En esta otra situación, un hecho importante a destacar es la aparición tanto de RC como de AC (dependiendo de la multivalencia de los contraiones o coiones, en los paneles izquierdo y derecho, respectivamente). En particular, nótese que la RC detectada ahí (ver panel izquierdo) muestra ya diferencias visibles, cerca de la superficie, al variar la geometría de la DCE. Por otra parte, para el fenómeno de AC (ver recuadro derecho) se advierte un efecto cuantitativo mucho mayor (cuando se cambia de un electrodo plano a uno cilíndrico y, después, a uno esférico) que aquel visto para la RC en el recuadro izquierdo. En todo caso, un rasgo común en ambos paneles de la Fig. 3.116 es, de nuevo, la menor lentificación de la densidad $\sigma^*(u^*)$ en su tendencia a 0, para $u^* > r_b^*$, conforme se pasa de plano a cilindro y, luego, a esfera. Esta mayor intensidad de la interacción entre el electrodo y los iones, cuando la curvatura de la interfase es menor, es la causante directa de la intersección de las curvas de $\sigma^*(u^*)$, para un electrodo plano, cilíndrico

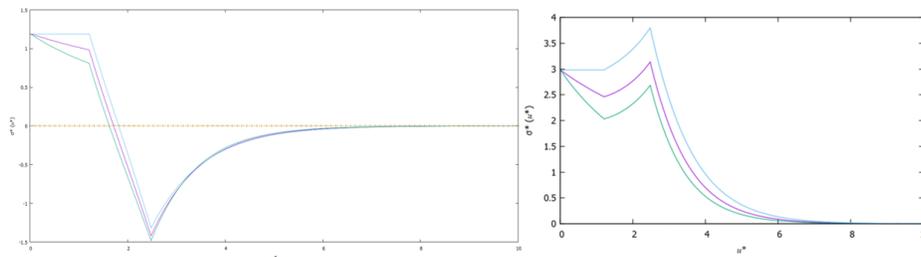


Figura 3.116: El panel izquierdo corresponde a un sistema $-3:+1$, en donde las valencias de las dos especies iónicas son $z_s = -3$ y $z_b = +1$, y los radios iónicos asociados son $r_s^* = 1.2094104$ y $r_b^* = 2.478809$. Además, para las geometrías cilíndrica y esférica el radio coloidal es $R^* = 5.691315$, mientras que la densidad superficial de carga en las tres geometrías es $\sigma_0^* = 1.192708$. Por otra parte, el panel derecho muestra un sistema $+3:-1$, para el cual las valencias de las dos especies iónicas son $z_s = +3$ y $z_b = -1$, y los radios iónicos asociados son, nuevamente, $r_s^* = 1.2094104$ y $r_b^* = 2.478809$. Asimismo, para las geometrías cilíndrica y esférica el radio coloidal es, otra vez, $R^* = 5.691315$, y la densidad superficial de carga en las tres geometrías tiene el valor $\sigma_0^* = 2.984131$.

y esférico, en la región III (es decir, para $u^* \in [r_b^*, \infty)$). Como se infiere de las Figs. 3.115 y 3.116, este cruce entre los perfiles de carga acumulada se presenta tanto para $\psi_0^* = cte.$ como para $\sigma_0^* = cte.$, por el argumento físico en común vinculado con la carga “aparente” del electrodo, recién mencionado.

2.- El siguiente punto a subrayar es que la manifiesta presencia de los fenómenos de reversión y amplificación de carga (RC y AC, respectivamente), a valores bajos de ψ_0^* , en el formalismo de URMGC para la DCE plana, cilíndrica y esférica es, en sí misma, una peculiaridad muy interesante; en tanto que esta teoría Poisson-Boltzmanniana está basada en un modelo de iones *semi-puntuales*. Para explicar esta afirmación, recordaremos que, en el tratamiento clásico de PB para una DCE con iones *puntuales*, adyacentes a un electrodo *uniformemente* cargado, se encuentra que los perfiles de potencial y densidad iónica resultantes y la neutralización de la carga superficial electródica decaen siempre monótonicamente; lo que prevalece incluso si se incorpora la capa de Stern (esto es, una distancia de máximo acercamiento de los iones al electrodo, DMA, *idéntica para todas las especies*). Esta última transición a un modelo de iones que interactúan entre sí como cargas puntuales y con la superficie como esferas duras es la que los redefine como *semi-puntuales*. En este contexto, la introducción de una DMA *distinta para cada especie iónica* en el esquema URMGC de la DCE plana y esférica [1] [2] significó un hito teórico, ya que esa, aparentemente “simple”, diferenciación entre las distancias de máximo acercamiento iónico derivó en la observación, por vez primera, de curvas de potencial y densidad iónica oscilatorias, además de la aparición de RC y AC. *Un lugar especial en estos comentarios lo merece la solución de la teoría URMGC para un electrodo cilíndrico, reportada en esta tesis; la cual es inédita en la literatura y nos permite configurar, ahora, una imagen más cabal del comportamiento general de la DCE asociada a iones semi-puntuales, para las geometrías coloidales más relevantes (a saber,*

plana, cilíndrica y esférica).

3.- Por último, es importante enfatizar que todos los fenómenos no monotónicos evidenciados en este trabajo (perfiles oscilatorios de concentración iónica, potencial y carga acumulada, RC y AC) ocurren *exclusivamente* dentro de la región adyacente a la superficie conocida como la *zona de Helmholtz* (es decir, para $u^* \in [r_s^*, r_b^*]$). En otras palabras, la DCE de iones *semi-puntuales*, en las tres geometrías analizadas, cumple lo que se denomina como la *localización de los efectos*; característica que fue señalada, en forma pionera, por Barrios-Contreras et al. en su estudio mediante URMGC de la DCE esférica [2]. Profundizando en este “acotamiento” de efectos no monotónicos, nuestra explicación al mismo es atribuirlo a la introducción en la teoría de URMGC de una longitud “característica” (estipulada por la diferencia $\Delta = r_b - r_s$), la cual, en la práctica, juega el papel de un *tamaño iónico efectivo*.

Capítulo 4

Conclusiones y Perspectivas

Luego de una extensa investigación de la DCE en distintas geometrías, mediante la teoría de URMGC, y en base al amplio conjunto de casos analizados, concluimos lo siguiente:

- Se culminó con éxito una descripción de las propiedades estructurales ($g_s(u)$ y $g_b(u)$) y electrostáticas ($\psi(u)$ y $\sigma(u)$) de la doble capa eléctrica en diferentes geometrías (plana, cilíndrica y esférica), en la que se variaron tanto las valencias como los “radios” de las especies electrolíticas presentes, así como el potencial superficial y el radio del coloide (cuando este tiene una forma cilíndrica o esférica). Dicho tratamiento fue posible gracias a la implementación de una robusta solución numérica de la ecuación integral de URMGC vía el método iterativo Picard. El código propio (programado en Fortran) demostró plenamente su conveniencia, precisión y convergencia en la resolución del problema en una extensa región del “espacio de parámetros”, abriendo la puerta a estudios más amplios de este tipo de sistemas coulómicos.
- La aparentemente “simple” modificación que caracteriza al formalismo de URMGC, consistente en la introducción de iones *semi-puntuales* (con “radios” que pueden diferir para cada especie iónica), nos permitió observar los interesantes fenómenos de reversión y amplificación de la carga acumulada, los cuales, en el pasado, solo se habían detectados en teorías coloidales más avanzadas, que incorporan de manera *completa* (o *consistente*) la finitud del tamaño iónico.
- Un punto muy importante a destacar de nuestra investigación es que, en las tres geometrías analizadas, se confirmó el efecto de “localización” de las peculiaridades de RC y AC [2]. En otras palabras, se corroboró que, en la teoría de URMGC, tales no-monotonicidades de la carga acumulada local, o *efectiva*, aparecen únicamente cuando existe una zona de Helmholtz distinta de cero, o, equivalentemente, y para el caso de un electrolito binario, cuando los “radios” de los iones son *estrictamente* diferentes ($r_b^* > r_s^*$). La explicación física de este hecho singular reside, aparentemente, en el surgimiento de una “longitud característica” en el sistema, asociada a la diferencia (positiva) entre las distancias de máximo acercamiento iónico $\Delta (\equiv r_b^* - r_s^*)$, que “juega” el papel de tamaño iónico.
- Se demostró que es posible expresar la versión integral de la teoría URMGC en una forma general y muy compacta, que es válida para las tres geometrías más relevantes en la fisicoquímica de superficies (plana, cilíndrica y esférica). Como consecuencia de lo

anterior, se pudo completar el primer análisis conocido de las propiedades de la DCE cilíndrica basado en el formalismo de URMGC.

Como perspectivas de trabajo a futuro, que se desprenden de esta tesis, planteamos estas dos:

- En vista de los resultados del exhaustivo estudio aquí realizado (con particular atención en aquellos relacionados con los fenómenos de reversión y amplificación de carga) y, en especial, por lo inédito de nuestro tratamiento de la doble capa cilíndrica vía URMGC, nos proponemos publicar este trabajo, próximamente, como un artículo de investigación en un revista especializada. Con este objetivo en mente, se revisará el cúmulo de información ya generada, para determinar si hay algún aspecto del problema que requiera cálculos adicionales; sin embargo, aún si este fuera el caso, el eficiente método numérico ya desarrollado nos permitiría, con toda seguridad, obtener rápidamente los datos que fuesen necesarios. De cualquier manera, estamos convencidos de que el principal diferenciador de nuestra indagación, con respecto a la literatura existente sobre el tema, es el novel caso cilíndrico.

- Una consecuencia muy importante de la amplia exploración del “espacio de parámetros” del sistema que hemos llevado a cabo es que conocemos, ahora, la relación entre el potencial superficial y la carga coloidal (es decir, la función $\psi_0^*(\sigma_0^*)$) para una considerable cantidad de casos. Esta información “termodinámica” es de gran utilidad, puesto que nos permitiría determinar, de manera inmediata, la propiedad de la DCE conocida como *compactitud capacitiva*, τ_c . La compactitud capacitiva (CC) es un concepto muy novedoso, introducido y aplicado profusamente por González-Tovar y sus colaboradores [63, 64, 65], el cual permite estimar la “anchura” de la DCE, a partir de primeros principios. La CC puede considerarse como una extensión mecánico-estadística de la célebre longitud de Debye, λ_D (donde $\lambda_D = \kappa^{-1}$), utilizada en la ciencia coloidal, desde hace más de un siglo, como el indicador, por antonomasia, del “grosor” de la doble capa. De manera más específica, la noción de compactitud capacitiva tiene su origen en la “sustitución” del sistema electrodo-electrolito por un *capacitor equivalente*, en el cual la capa iónica difusa se reemplaza por un electrodo *virtual* que neutraliza la carga nativa sobre la interfase. En este reciente *modelo de capacitor*, y expresado en términos físicos, la τ_c está directamente relacionada con la distancia a la que se encuentran los dos electrodos de dicho capacitor (a saber, el correspondiente a la superficie cargada y el asociado a la atmósfera electrolítica). Es necesario puntualizar que la CC se calcula directa y fácilmente a partir de la función $\psi_0^*(\sigma_0^*)$, lo que implica que, “por construcción”, *la τ_c toma en cuenta todas las características de un sistema de doble capa, incluyendo las propiedades tanto del electrolito como de la superficie cargada.* Este último punto es de enorme relevancia puesto que, como es bien sabido, la gran limitación del uso de la λ_D como estimador de la extensión de la DCE es que este parámetro clásico solo depende de las características del electrolito (véase la definición de la κ de Debye al inicio del capítulo de Teoría de esta tesis). Así pues, un subsecuente estudio de la compactitud capacitiva para la DCE en geometrías plana, cilíndrica y esférica, en el marco del formalismo URMGC, es una perspectiva muy atrayente de la presente tesis de Maestría que avizoramos con sumo interés.

Apéndice A

Un ejemplo instructivo del uso del método de Iteración de Punto Fijo para ecuaciones integrales

Un ejemplo de aplicación del método (funcional) de Iteración de Punto Fijo (MIPF), que es bastante útil y didáctico para observar la manera en que dicha técnica converge a la solución de una ecuación integral *lineal*, tiene que ver con *la forma integral del problema del oscilador armónico* [66]; cuya solución exacta, como es bien sabido, es una función sinusoidal. Así, un hecho notable y poco frecuente de esta ilustración del MIPF es que, como se verá enseguida, en ella el algoritmo de Punto Fijo puede realizarse “a mano”; esto es, no requiere de un programa de computadora. Por otra parte, una ventaja adicional del presente repaso de la solución del oscilador armónico es que muestra la idea básica de la técnica de Punto Fijo, la cual, al complementarse con una ecuación de “control” para las aproximaciones sucesivas (especialmente apropiada para ecuaciones integrales *no lineales*, como la involucrada en esta tesis), culmina, precisamente, en el método de Picard.

La correspondiente, y conocidísima, ecuación diferencial del oscilador armónico tiene la forma

$$y(x) = -\frac{d^2y(x)}{dx^2}, \quad (\text{A.1})$$

con las condiciones: $y(0) = 0$ y $y'(0) = 1$. La versión integral de dicha ecuación es [Arfken]

$$y(x) = x + \int_0^x (t-x)y(t) dt, \quad (\text{A.2})$$

o bien en la notación correspondiente al método (funcional) de Iteración de Punto Fijo

$$y^{[i+1]}(x) = x + \int_0^x (t-x)y^{[i]}(t) dt. \quad (\text{A.3})$$

Como la elección de $y^{[1]}(x)$ es “arbitraria”, entonces usaremos como función inicial $y^{[1]}(t) = t$, por lo que, sustituyendo e iniciando el proceso de iteración,

$$\begin{aligned}
 y^{[2]}(x) &= x + \int_0^x (t-x)t \, dt \\
 &= x + \left[\frac{1}{3}t^3 - \frac{1}{2}t^2x \right] \Big|_0^x = x - \frac{x^3}{3!}. \\
 \Rightarrow y^{[2]}(x) &= x - \frac{x^3}{3!}.
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Continuando la serie de iteraciones,

$$\begin{aligned}
 y^{[3]}(x) &= x + \int_0^x (t-x) \left(t - \frac{t^3}{3!} \right) dt \\
 &= x + \left(\frac{1}{3}t^3 - \frac{1}{2}t^2x - \frac{1}{30}t^5 + \frac{1}{4!}t^4x \right) \Big|_0^x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} \\
 \Rightarrow y^{[3]}(x) &= x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!}.
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

De tal manera que la siguiente iteración será

$$\begin{aligned}
 y^{[4]}(x) &= x + \int_0^x (t-x) \left(t - \frac{t^3}{3!} + \frac{t^5}{5!} \right) dt \\
 &= x + \left(\frac{1}{3}t^3 - \frac{1}{2}t^2x - \frac{1}{30}t^5 + \frac{1}{4!}t^4x + \frac{1}{840}t^7 - \frac{1}{6!}t^6x \right) \Big|_0^x \\
 &= x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} \\
 \Rightarrow y^{[4]}(x) &= x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!}.
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Ahora, si recordamos que el desarrollo en serie de Taylor de la función $\sin x$ es

$$\sin x = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{x^{(2i-1)}}{(2i-1)!} = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots, \tag{A.7}$$

al comparar las ecuaciones (A.6) y (A.7) se puede prever que el proceso iterativo del método de Punto Fijo tiende a la serie de Taylor del $\sin x$, por lo que

$$y^{[4]}(x) = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} \approx \sin(x).$$

Sugerida por la anterior expresión, proponemos ahora una nueva “apuesta” para la función inicial de entrada en la ecuación integral, dada por $y^{[in;1]}(x) = \sin x$, la cual se sustituye en el lado derecho de la Ec. (A.2), obteniéndose que

$$\begin{aligned}
 & x + \int_0^x (t - x) \sin t \, dt \\
 = & x + (x \cos t \Big|_0^x) + \int_0^x t \sin t \, dt \\
 = & x + x \cos x - x - (t \cos t \Big|_0^x) + \int_0^x \cos t \, dt \\
 = & x \cos x - x \cos x + (\sin t \Big|_0^x) = \sin(x) = y^{[out;1]}(x).
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Dado que la función de salida, $y^{[out;1]}(x)$, es igual a la función de entrada, $y^{[in;1]}(x)$, entonces la “adivinanza” inspirada por el procedimiento iterativo es, ciertamente, la solución analítica del problema del oscilador armónico (ya que cumple la ecuación integral de manera exacta).

Como se mencionó al principio de esta sección, el anterior ejemplo de uso del MIPF es bastante pedagógico pues, tomando en cuenta que para el caso más complejo de una ecuación integral *no lineal* la “receta” de iteración (A.3) usualmente diverge, tal prescripción se puede reemplazar, entonces, por la siguiente combinación lineal de “control”, o de “ralentización”, de las iteraciones

$$y^{[in; i+1]}(x) = \delta \cdot y^{[out; i]}(x) + (1 - \delta) \cdot y^{[in; i]}(x), \tag{A.9}$$

donde el parámetro de “mezclado” δ es tal que $0 < \delta < 1$ (siendo, en la práctica, del orden de 10^{-3}); todo lo cual lleva, finalmente, al método de Picard (que es la técnica numérica que, específicamente, hemos empleado en este trabajo).

Apéndice B

Programa

En este apéndice se muestra el programa desarrollado para obtener la información sobre las propiedades deseadas de la DCE, es importante subrayar que es un código propio, tanto los comandos, como los parámetros utilizados fueron probados de manera personal para que realizaran el trabajo de la manera mas eficiente posible. El programa está escrito en el ambiente de trabajo o lenguaje de programación FORTRAN. En los marcos de color rojo, se encuentran algunos comentarios/explicaciones sobre lo que realiza el programa en algunas líneas o ciclos, empatando la notación computacional con lo que establece la teoría mencionada en el capítulo correspondiente.

Programa para obtener la distribución iónica, el potencial electrostático y la densidad de carga acumulada de la teoría URMGC, en geometrías plana, cilíndrica y esférica.

```
1 implicit none
2 real*8 x(10001),y(10001),yit(10001),f(10001),f1(10001),f2(10001),si(10001),sum,p,gama,chi,theta,sigma,factor
3 real*8 sum1,phi0,delta,phi(10001),z1,z2,lambda,rad1,rad2,Integral,radio,phi1,delx,s0
4 real*8 tole,errit,int1,A,B,ran,phian,san,dan
5 integer n,i,j,k,l,s,it,caso,lee,np,nn
6
7 open(11,file="salida.txt")
8 open(7,file="archin.txt")
9 open(9,file="archout.txt")
10 open(5,file="entrada.txt")
11
12 !write(6,*)"Indique la geometria a usar: 1.PLANO, 2.CILINDRO, 3.ESFERA"
13 read(5,*)caso
14 if (caso==1) then
15   write(11,*)"Solución de la ecuación para un plano. "
16   write(11,*)" "
17   !read(5,*)radio
18   radio=0.0
19   write(11,*)"R = ",radio," (PLANO) "
20 end if
21 if (caso==2) then
22   write(11,*)"Solucion de la ecuación para un cilindro. "
23   write(11,*)" "
24   !write(6,*)"Ingrese el radio del cilindro: "
25   read(5,*)radio
26   write(11,*)"Radio del cilindro= ",radio
27 end if
28 if (caso==3) then
29   write(11,*)"Soución de la ecuación para una esfera. "
30   write(11,*)" "
31   !write(6,*)"Ingrese el radio de la esfera: "
32   read(5,*)radio
33   write(11,*)"Radio de la esfera= ",radio
34 end if
35
36 !write(6,*)"Valor z1 (valencia del ion pequeño):"
37 read(5,*)z1
38 write(11,*)"z1 (s)= ",z1
39 !write(6,*)"Valor z2 (valencia del ion grande):"
40 read(5,*)z2
41 write(11,*)"z2 (b)= ",z2
42 !write(6,*)"PHI*(0):"
43 read(5,*)phi0
44 write(11,*)"PSI*(0) = ",phi0
45 !write(6,*)"Dar R*1 (Radio menor):"
46 read(5,*)rad1
47 write(11,*)"R*1 = ",rad1
48 !write(6,*)"Dar R*2 (radio mayor):"
49 read(5,*)rad2
50 write(11,*)"R*2 = ",rad2
51 !write(6,*)"Numero de subintervalos:"
52 read(5,*)n
53 write(11,*)"NUMERO DE SUBINTERVALOS = ",n
54 !write(6,*)"iteraciones:"
55 read(5,*)it
56 write(11,*)"ITERACIONES = ",it
57 !write(6,*)"Dar DELTA:"
58 read(5,*)delta
59 write(11,*)"DELTA = ",delta
60 !write(6,*)"Dar parametro LEE (1=ARCHIVO):"
```

Definición de las variables y creación de los archivos de entrada y de salida que se usarán durante la ejecución del programa (el archivo "archin.txt" contiene la adivinanza inicial y el archivo "archout.txt" recoge la solución aproximada.

Escritura de los valores, en unidades reducidas, de los parámetros del sistema a estudiar. Dichos parámetros incluyen: geometría de la doble capa eléctrica (caso), radio de los iones pequeños (rad1), radio de los iones grandes (rad2), valencia de los iones pequeños (z1), valencia de los iones grandes (z2), radio del coloide, solo en los casos cilíndrico o esférico (radio), potencial superficial (phi0), número de subintervalos en la malla externa (n), iteraciones a realizar (it), y parámetro de mezclado (delta). En otro Apéndice de esta tesis se reportarán los valores típicos empleados para dichos parámetros.

```

61 read(5,*) lee
62 write(11,*) "LEE = ", lee
63
64 if (rad1==rad2) then
65   np=0
66   !write(6,*) "Dar dx:"
67   read(5,*) delx
68 else
69   !write(6,*) "Numero de puntos entre rs y rb:"
70   read(5,*) np
71   delx=(rad2-rad1)/np
72 end if
73 write(11,*) "DELX = ", delx
74 !write(6,*) "Dar TOLERANCE:"
75 read(5,*) tole
76 write(11,*) "TOLERANCE = ", tole
77
78
79 write(11,*) " "
80
81
82 lambda=z2/z1
83
84 do i=1,n+1
85   x(i)=(radio*0.0)+rad1+((i-1)*delx)
86   if (lee==1) then
87     read(7,*) y(i)
88   else
89     y(i)=exp(-z1*((phi0/(1.0d0+rad1))*exp(-(x(i)-rad1))))
90   end if
91 end do
92
93 lcycle: do l=1,it
94   int1=0.0
95   if (np/=0) then
96     do i=1,np
97       f(i)=gama(caso,x(i),radio)*y(i)
98       f(i+1)=gama(caso,x(i+1),radio)*y(i+1)
99       int1=int1+(0.5*(f(i)+f(i+1))*(x(i+1)-x(i)))
100    end do
101  else
102    int1=0.0
103  end if
104  do k=1,n+1
105    p=x(k)
106    sum=0.0
107    sum1=int1
108    if(k<=np) then
109      if(k>1) then
110        do j=1,k-1
111          f(j)=gama(caso,x(j),radio)*y(j)
112          f(j+1)=gama(caso,x(j+1),radio)*y(j+1)
113          sum=sum+(0.5*(f(j)+f(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
114        end do
115      end if
116
117      do j=k,np
118        f(j)=chi(caso,p,radio)*theta(caso,x(j),radio)*y(j)
119        f(j+1)=chi(caso,p,radio)*theta(caso,x(j+1),radio)*y(j+1)
120        sum=sum+(0.5*(f(j)+f(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
121      end do

```

En este ciclo se lee, o bien se calcula, la función inicial o "semilla", de la cual partirá el proceso iterativo. En otro Apéndice de esta tesis se discutirá más ampliamente el tema de la "semilla".

La etiqueta lcycle indica el comienzo del proceso iterativo, en el cual se utilizarán funciones externas. Estas últimas corresponden a aquellas que aparecen en los "kerneles" de las integrales presentadas en el capítulo sobre la formulación integral de la teoría URMGC. El programa aproxima las integrales y devuelve la solución como un conjunto de puntos que serán graficados posteriormente.

```

122
123     if(k<(n+1)) then
124         do j=np+1,n
125             f(j)=chi(caso,p,radio)*theta(caso,x(j),radio)*(y(j)-((y(j))**(lambda)))
126             f(j+1)=chi(caso,p,radio)*theta(caso,x(j+1),radio)*(y(j+1)-((y(j+1))**(lambda)))
127             sum=sum+(0.5*(f(j)+f(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
128         end do
129     end if
130
131     yit(k)=exp(-z1*phi0-sum/(1.0d0-lambda))
132
133
134 else
135     if(k>1) then
136         do j=np+1,k-1
137             f(j)=gama(caso,x(j),radio)*(y(j)-((y(j))**(lambda)))
138             f(j+1)=gama(caso,x(j+1),radio)*(y(j+1)-((y(j+1))**(lambda)))
139             sum1=sum1+(0.5*(f(j)+f(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
140         end do
141     end if
142
143     if(k<(n+1)) then
144         do j=k,n
145             f(j)=chi(caso,p,radio)*theta(caso,x(j),radio)*(y(j)-((y(j))**(lambda)))
146             f(j+1)=chi(caso,p,radio)*theta(caso,x(j+1),radio)*(y(j+1)-((y(j+1))**(lambda)))
147             sum1=sum1+(0.5*(f(j)+f(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
148         end do
149     end if
150
151     yit(k)=exp(-z1*phi0-sum1/(1.0d0-lambda))
152
153 end if
154 end do
155
156 errit=0.0d0
157 do s=1,n+1
158     errit=errit+abs(y(s)-yit(s))
159     y(s)=((1.0d0-delta)*y(s)+(delta*yit(s))
160 end do
161
162 !if ((mod(l,200)==0).or.(errit<tole)) then
163     !write(11,*)l,errit
164 !end if
165
166 if (errit<tole) then
167     write(11,*) " "
168     exit lcycle
169 end if
170
171 end do lcycle
172
173
174 do i=1,n+1
175     phi(i)=- (1.0d0/z1)*log(y(i))
176 end do
177
178 sum1=0
179

```

Función aproximada $y_{l+1}(u^*)$, aún sin ser "mezclada".

Cálculo del error, a partir del valor absoluto de la diferencia entre $y_l(u^*)$ y $y_{l+1}(u^*)$. En seguida, se construye la nueva aproximación para el proceso de iteración vía el parámetro de "mezclado".

Comparación entre el error en la presente iteración y el máximo permitido (o tolerancia). En caso de que dicho error sea menor que la tolerancia, las iteraciones se detienen y la solución aproximada es aquella obtenida en la última iteración.

Cálculo del potencial electrostático promedio en cada punto de la malla.

```

180 do i=1,n
181   if (i<=np) then
182     f1(i)=sigma(caso,x(i),radio)*y(i)
183     f1(i+1)=sigma(caso,x(i+1),radio)*y(i+1)
184     sum1=sum1+(0.5*(f1(i)+f1(i+1))*(x(i+1)-x(i)))
185   else
186     f1(i)=sigma(caso,x(i),radio)*(y(i)-(y(i))**(lambda))
187     f1(i+1)=sigma(caso,x(i+1),radio)*(y(i+1)-(y(i+1))**(lambda))
188     sum1=sum1+(0.5*(f1(i)+f1(i+1))*(x(i+1)-x(i)))
189   end if
190 end do
191
192 s0=-sum1
193
194 !write(6,*) "el valor de sigma0*: ",s0
195 write(11,*) " "
196 write(11,*)"el valor de sigma0*: ",s0
197
198 do k=1,n+1
199   p=x(k)
200   sum=0
201   sum1=0
202   if(k<=np) then
203     if(k>1) then
204       do j=1,k-1
205         f2(j)=sigma(caso,x(j),radio)*y(j)
206         f2(j+1)=sigma(caso,x(j+1),radio)*y(j+1)
207         sum=sum+(0.5*(f2(j)+f2(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
208       end do
209     end if
210     si(k)=(1/sigma(caso,x(k),radio))*(s0+sum)
211
212   else
213     if(k>1) then
214       do j=1,np
215         f2(j)=sigma(caso,x(j),radio)*y(j)
216         f2(j+1)=sigma(caso,x(j+1),radio)*y(j+1)
217         sum1=sum1+(0.5*(f2(j)+f2(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
218       end do
219     end if
220
221     if(k<(n+1)) then
222       do j=np+1,k-1
223         f2(j)=sigma(caso,x(j),radio)*(y(j)-(y(j))**(lambda))
224         f2(j+1)=sigma(caso,x(j+1),radio)*(y(j+1)-(y(j+1))**(lambda))
225         sum1=sum1+(0.5*(f2(j)+f2(j+1))*(x(j+1)-x(j)))
226       end do
227     end if
228
229     si(k)=(1/sigma(caso,x(k),radio))*(s0+sum1)
230
231   end if
232
233 end do
234
235 write(11,*) " "
236
237 nan=10
238 dan=rad1/nan
239 phi=phi(1)
240

```

Este ciclo calcula σ_0^*

En este otro ciclo se determina $\sigma^*(u^*)$ a partir de la función $g_s(u^*)$ y el valor de σ_0^*

```

241 if (caso==1) then
242   A=(phi1-phi0)/rad1
243   B=phi0
244 end if
245
246 if (caso==2) then
247   A=(phi0-phi1)/log(radio/rad1)
248   B=(phi1*log(radio)-phi0*log(rad1))/log(radio/rad1)
249 end if
250
251 if (caso==3) then
252   A=radio*rad1*(phi0-phi1)/(rad1-radio)
253   B=(rad1*phi1-radio*phi0)/(rad1-radio)
254 end if
255
256 do j=0,nan-1
257   ran=j*dan
258   if (j==0) then
259     write(11,*)0.0d0,0.0d0,phi0,s0
260
261   else
262
263     if (caso==1) then
264       phian=A*ran+B
265     end if
266
267     if (caso==2) then
268       phian=A*log(ran)+B
269     end if
270
271     if (caso==3) then
272       phian=(A/ran) + B
273     end if
274
275     san=(1/sigma(caso,ran,radio))*s0
276
277     write(11,*)ran,0.0d0,phian,san
278
279   end if
280
281 end do
282
283 do i=1,n+1
284   write(11,*)x(i),y(i),phi(i),si(i)
285   write(9,*)y(i)
286 end do
287
288
289
290
291
292 stop
293 end
294
295 function gama(caso,t,r)
296 implicit none
297 real*8 t,r,gama
298 integer caso
299
300 if (caso==1) then
301   gama=t
302 end if

```

Estas líneas se ocupan del cálculo de la función $\sigma^*(u^*)$ en el intervalo $[0, r_s)$, en vista de que $g_s(u^*)$ solo está definida más allá de r_s .

Parte final del programa. En ella se escribe (en el archivo de texto "salida.txt") la solución para $g_s(u^*)$, $\psi^*(u^*)$ y $\sigma^*(u^*)$.

De la línea 295 en adelante se encuentran las definiciones de las funciones, Γ (gama), χ (chi), θ (theta) y C (sigma) usadas como "kerneles" en las integrales numéricas.

```
303
304 if (caso==2) then
305   gama=r*(1+t/r)*log(1+t/r)
306 end if
307
308 if (caso==3) then
309   gama=t*(1+t/r)
310 end if
311
312 end function gama
313
314
315
316 function chi(caso,t,r)
317 implicit none
318 real*8 t,r,chi
319 integer caso
320
321 if (caso==1) then
322   chi=t
323 end if
324
325 if (caso==2) then
326   chi=r*log(1+t/r)
327 end if
328
329 if (caso==3) then
330   chi=t/(1+t/r)
331 end if
332
333 end function chi
334
335
336
337 function theta(caso,t,r)
338 implicit none
339 real*8 t,r,theta
340 integer caso
341
342 if (caso==1) then
343   theta=1
344 end if
345
346 if (caso==2) then
347   theta=(1+t/r)
348 end if
349
350 if (caso==3) then
351   theta=(1+t/r)*(1+t/r)
352 end if
353
354 end function theta
355
356
357
```

```
358 function sigma(caso,t,r)
359 implicit none
360 real*8 t,r,sigma
361 integer caso
362
363 if (caso==1) then
364     sigma=1.0d0
365 end if
366
367 if (caso==2) then
368     sigma=1.0d0+(t/r)
369 end if
370
371 if (caso==3) then
372     sigma=(1.0d0+(t/r))*(1.0d0+(t/r))
373 end if
374
375 end function sigma
```

Apéndice C

Valores de los parámetros y aproximación inicial empleados en la solución numérica de la ecuación integral de URMGC

En este Apéndice se reportan los valores típicos que se usaron en esta tesis para lograr una mejor convergencia del método de Picard. Además, se describe la manera en que se eligió la función inicial para poner en marcha dicha técnica iterativa.

C.1. Valores típicos de los parámetros para la solución numérica

Los valores de los parámetros que se enlistarán a continuación fueron probados, previamente, en múltiples sistemas de doble capa eléctrica, y representan un conjunto de tales parámetros que nos garantiza un tiempo de cálculo asequible vía el método de Picard. Primeramente, el número usual de subintervalos en los que se dividió el espacio de solución fue 200 (que es suficiente para obtener una función $g_s(u^*)$, y sus derivados, con una excelente definición). Por otra parte, el tamaño de cada uno de esos subintervalos estaba dado por $\Delta x = \frac{r_b^* - r_s^*}{N_p}$, en donde N_p es el número mínimo de puntos en la zona de Helmholtz, $[r_s^*, r_b^*]$, adyacente a la superficie cargada, y su valor característico fue 15. En cuanto la cifra representativa de iteraciones para lograr una buena precisión al resolver la ecuación integral, esta fue, a lo más, de 20000 iteraciones. Debemos destacar que, normalmente, nuestro programa (en Fortran) para el método de Picard convergía en menos de esas 20000 iteraciones, tras asegurar un error menor a 10^{-8} en la función solución. Específicamente, en la k -ésima iteración el error, $e^{[k]}$, se calculó mediante la fórmula

$$e^{[k]} = \sum_{l=1}^{N_T} |g_s^{[out; k]}(u_l^*) - g_s^{[in; k]}(u_l^*)|, \quad (C.1)$$

en donde N_T es el total de puntos en la “malla” de solución. Otra cantidad fundamental en la convergencia del algoritmo es el, así denominado, parámetro de mezclado δ , el cual nos dice qué tanto “se parecerá” la nueva función de entrada, $g_s^{[in; k+1]}(u^*)$, a la anterior, $g_s^{[in; k]}(u^*)$. Así, el valor habitual de dicho parámetro fue $\delta = 0.0015$. Es decir, en la práctica, en nuestro proceso de iteración de Picard “se dan pasos muy cortos”.

C.2. Aproximación inicial

Como se mencionó en el capítulo de Teoría, la condición inicial empleada en esta investigación de la ecuación integral de URMGC es ψ_0^* ; sin embargo, al determinar numéricamente la distribución iónica por el método de Picard es necesario comenzar las iteraciones a partir de una “adivinanza” inicial “sensata”, a fin de lograr un curso adecuadamente convergente a la solución buscada. En general, para valores del potencial superficial menores a 0.5 es factible obtener la convergencia partiendo de una primera aproximación de tipo Debye-Hückel ($\propto e^{-u^*}$). Por otro lado, en el caso en que $\psi_0^* \geq 0.5$ nuestro proceder consistió en “llegar” a la función $g_s(u^*)$ (correspondiente a un potencial superficial dado y con un valor medio/alto) realizando pequeños “brincos” en ψ_0^* a lo largo de una trayectoria en el espacio de soluciones. De manera más detallada, nuestra estrategia fue la siguiente: primeramente, se resuelve la ecuación integral de URMGC para un potencial superficial muy bajo, $(\psi_0^*)_{low}$, partiendo de una aproximación inicial de tipo exponencial o Debye-Hückel, guardándose tal información en un archivo, para su posterior uso. Esto se lleva a la práctica asignando en el programa el valor 0 a la variable *lee* (véase el Apéndice ?????). A continuación, se incrementa el valor del potencial superficial por una cantidad $\Delta\psi_0^*$ (que es, típicamente, del orden de 0.25), se procede a *leer* la solución en archivo para el potencial previo $(\psi_0^*)_{low}$ (asignando en el programa el valor 1 a la variable *lee*), y se continúa con la solución de la ecuación integral para la nueva condición $(\psi_0^*)_{low} + \Delta\psi_0^*$. Como se puede anticipar, la repetición continuada de este “ciclo” genera una sucesión de “saltos” de tamaño $\Delta\psi_0^*$, la cual nos permitirá “alcanzar” finalmente la distribución iónica asociada a un potencial alto $(\psi_0^*)_{high}$. Un beneficio adicional y muy conveniente de todo este esquema proconvergencia es que, al completar la “caminata” que va de $(\psi_0^*)_{low}$ a $(\psi_0^*)_{high}$, *se tendrán almacenadas todas las soluciones para los valores intermedios del potencial superficial. En otras palabras, se habrá construido toda una “curva de soluciones” para ψ_0^* variable.*

Bibliografía

- [1] G. M. Torrie J. P. Valleau. The electrical double layer. iii. modified Gouy-Chapman theory with unequal sizes. *J. Chem. Phys.*, page 4623, 1982.
- [2] Ivan Guerrero-García Evelyn Barrios-Contreras, Enrique González-Tovar. The dominance of small ions in the electric double layer of size-and-charge asymmetric electrolytes. *Molecular Physics*, pages 1–17, 2015.
- [3] Robert J. Hunter. *Foundations of colloid science*, volume second edition. Oxford university press, 2001.
- [4] B. V. Derjaguin S. S. Dukin. *Surface and colloid science; electrokinetic phenomena*, volume 7. John wiley and sons, 1974.
- [5] Robert J. Hunter. *Zeta potential in colloid science, principles and applications*, volume 1. Academic press, 1981.
- [6] V. Adrian Parsegian William M. Gelbart. DNA-inspired electrostatics. *Physics today*, pages 38–44, 2000.
- [7] F. Jiménez-Ángeles and M. Lozada-Cassou. A Model Macroion Solution Next to a Charged Wall: Overcharging, Charge Reversal, and Charge Inversion by Macroions. *J. Phys. Chem. B*, 108:7286–7296, 2004.
- [8] Mónica Olvera de la Cruz Ivan Guerrero-García, Enrique González-Tovar. Effects of the ionic size-assymetry around a charged nanoparticle: unequal charge neutralization and electrostatic screening. *Soft matter*, pages 56–65, 2010.
- [9] Donald A. McQuarrie Marlene M. Huerta, Joan E. Curry. The effect of unequal ion size on the swelling pressure in clays. *Clays and clay mineral*, pages 491–500, 1992.
- [10] Nancy C. Stellwagen Earle Stellwagen, Qian Dong. Monovalent cations affect the free solution mobility of DNA by perturbing the hydrogen-bonden structure of water. *Biopolymers*, pages 62–68, 2005.
- [11] A. Reinmuller T. Palberg. Structure and transport properties of charged sphere suspensions in (local) electric field. *The european physical journal*, pages 35–53, 2013.

- [12] M. Olvera de la Cruz Z. Ovanesyan, I. Gerrero-García. Excluded volume and ion-ion correlation effect on the ionic atmosphere around B-DNA: theory, simulations and experiments. *The journal of chemical physics*, page 1, 2014.
- [13] Johannes Lyklema. Coagulation by multivalent counterions and the schulze-hardy rule. *Journal of colloid and interface science*, pages 102–104, 2013.
- [14] W. M. Gelbart M. Comas-García. In vitro quantification of the relative packaging efficiencies of single-stranded RNA molecules by viral capsid protein. *Journal of virology*, pages 71–82, 2012.
- [15] Z. S. Siwy Yan He, D. Boda. Tuning transport properties of nanofluidic devices with local charge inversion. *J. Am. Chem. soc.*, pages 194–202, 2009.
- [16] Dirk Gillepie Jordan Hoffman. Ion correlation in nanofluidic channel: effect of ion size, valence, and concentration on voltage and pressure-driven currents. *J. Am. Chem. soc.*, pages 303–317, 2013.
- [17] Nicholas A. Kotov Carlos A. Silvera Batista, Ronald G. Larson. Nonadditivity of nanoparticle interactions. *Review Summary*, pages 176–186, 2015.
- [18] K. Matsuzaki N. Wakabayashi. A pH-dependent charge reversal peptide for cancer targeting. *Biophysics in Europe*, page 1, 2016.
- [19] G. Tang H. Wang, Y. Ping. A cooperative dimensional strategy for enhanced nucleus-targeted delivery of anticancer drugs. *Advanced Functional materials*, page 1, 2017.
- [20] B. E. Conway. Transition from 'supercapacitor' to 'battery' behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, pages 39–48, 1991.
- [21] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, pages 457–468, 1910.
- [22] David Leonard Chapman. Li. a contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine*, pages 475–481, 2013.
- [23] O. Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Und Angewandte physikalische chemie*, pages 508–516, 1924.
- [24] David C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, pages 441–501, 1947.
- [25] Klaus Müller J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan. On the structure of charged interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London*, pages 55–79, 1963.
- [26] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*, volume 1. Harper and Row, 1976.
- [27] I. R. McDonald J. P. Hansen. *Theory of simple liquids*, volume 3rd edition. Academic press, 2005.

- [28] R. Klein H. H. von Grünberg. Density functional theory of nonuniform colloidal suspensions: 3d density distributions and depletion forces. *J. Chem. Phys.*, page 1, 1999.
- [29] Guang-Hua Gao Yang-Xin Yu, Jianzhong Wu. Density-functional theory of spherical electric double layers and zeta potentials of colloidal particles in restricted-primitive-model electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, pages 23–33, 2004.
- [30] Hendrik Hansen-Goos Daniel Stopper, Roland Roth. Dynamical density functional theory for dense suspensions of colloidal hard spheres. *J. Chem. Phys.*, page 1, 2015.
- [31] E. Gonzales-Tovar, M. Lozada-Cassou, and D. Henderson. Hypernetted chain approximation for the distribution of ions around a cylindrical electrode. ii. numerical solution for a model cylindrical polyelectrolyte. *J. Chem. Phys.*, 83:361–372, 1985.
- [32] Marcelo Lozada-Cassou Enrique González-Tovar. The spherical double layer: A hcn/msa calculation for a model spherical colloid particle. *J. Phys. Chem.*, pages 3761–3768, 1989.
- [33] A. Martín-Molina M. Lozada-Cassou R. Hidalgo-Álvarez M. Quesada-Pérez, E. González-Tovar. Overcharging in colloids: Beyond the Poisson-Boltzmann approach. *ChemPhyschem*, pages 234–248, 2003.
- [34] Marcelo Lozada-Cassou Ivan Guerrero-García, Enrique González-Tovar. The electric double layer for a fully asymmetric electrolyte around a spherical colloid. *The Journal of Chemical Physics*, page 1, 2005.
- [35] M. A. Chávez-Navarro, E. González-Tovar, and M. Chávez-Páez. Simulational and theoretical study of the spherical electrical double layer for a size-asymmetric electrolyte: The case of big coions. *Phys. Rev. E*, 80:021501, 2009.
- [36] Mónica Olvera de la Cruz Ivan Guerrero-García, Enrique González-Tovar. Entropic effects in the electrical double layer of model colloids with size-asymmetric monovalent ions. *The Journal of Chemical Physics*, page 1, 2011.
- [37] R. Messina, E. González-Tovar, M. Lozada-Cassou, and C. Holm. Overcharging: The crucial role of excluded volume. *Europhys. Lett.*, 60:383–389, 2002.
- [38] C. W. Outhwaite and L. B. Bhuiyan. A modified Poisson-Boltzmann analysis of the electric double layer around an isolated spherical macroion. *Mol. Phys.*, 74:367–381, 1991.
- [39] L. B. Bhuiyan and C. W. Outhwaite. The cylindrical electric double layer in the modified Poisson-Boltzmann theory. *Philos. Mag. B*, 69:1051–1058, 1994.
- [40] H. Greberg and R. Kjellander. Charge inversion in electric double layers and effects of different sizes for counterions and coions. *J. Chem. Phys.*, 108:2940–2953, 1998.

- [41] L. Degève, M. Lozada-Cassou, E. Sánchez, and E. González-Tovar. Monte Carlo simulation for a symmetrical electrolyte next to a charged spherical colloid. *J. Chem. Phys.*, 98:8905–8909, 1993.
- [42] T. Goel, C. N. Patra, S. K. Ghosh, and T. Mukherjee. Structure of cylindrical electric double layers: A systematic study by Monte Carlo simulations and density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 129:154906, 2008.
- [43] E. González-Tovar, L. B. Bhuiyan, C. W. Outhwaite, and M. Lozada-Cassou. Reversed electrophoretic mobility of a spherical colloid in the Modified Poisson-Boltzmann approach. *J. Mol. Liq.*, 228:160–167, 2017.
- [44] E. González-Tovar, M. Lozada-Cassou, L. B. Bhuiyan, and C. W. Outhwaite. Comparison of zeta potentials and structure for statistical mechanical theories of a model cylindrical double layer. *J. Mol. Liq.*, 270:157–167, 2018.
- [45] J. Lyklema. Overcharging, charge reversal: Chemistry or physics? *Colloids Surf. A*, 291:3–12, 2006.
- [46] D. A. McQuarrie R. B. McBroom. Interaction of a planar double layers in the modified gouy-chapman approximation. *Cell Biophysics*, pages 65–75, 1987.
- [47] Sushanta K. Mitra Rauhil Prasanna Misra, Siddhartha Das. Electric double layer force between charged surfaces: effect of solvent polarization. *The Journal of Chemical Physics*, page 1, 2013.
- [48] Ziyu Wu N. Huang. Specific ion effect induced by mono-valent salts in like charged aggregates in water. *Royal society of chemistry*, pages 236–240, 2014.
- [49] C. W. Outhwaite L. B. Bhuiyan. Symmetric poisson-boltzmann structural properties near the gas-liquid point of de-ionized colloidal suspension. *Phusica A*, pages 199–206, 2004.
- [50] J. Callejas-Fernández A. Moncho-Jordá, J. A. Anta. Effective electrostatic interactions arising in core-shell charged microgel suspensions with added salt. *The journal of chemical physics*, page 1, 2013.
- [51] L. B. Bhuiyan W. Silvestre-Alcantara, D. Henderson. Contact condition for the density profiles in spherical and cylindrical double layers. *Molecular physics*, page 1, 2015.
- [52] M. Chávez-Páez E. Gonzáles-Tovar. A montecralo study of the electrical double layer of a shape-asymmetric eletrolyte around a spherical colloid. *The Journal of Chemical Physics*, page 1, 2018.
- [53] M. A. Chávez-Navarro, E. González-Tovar, and M. Chávez-Páez. Enhanced charge reversal and charge amplification in a shape- and size-asymmetric electric double layer: the effect of big ions. *Mol. Phys.*, 118:e1791368, 2020.

- [54] Mónica Olvera de la Cruz Ivan Guerrero-García, Yufei Jing. Enhancing and reversing the electric field at the oil-water interface with size-asymmetric monovalent ions. *Soft matter*, pages 46–52, 2013.
- [55] R. Podgornik A. Naji. Asymmetric Coulomb fluids at randomly charged dielectric interfaces: Anti-fragility, overcharging and charge inversion. *The journal of chemical physics*, page 1, 2014.
- [56] M. Lozada-Cassou M. Chávez-Páez, E. González-Tovar. Outsized amplitude modulated structure of very long-range charge inversion in model colloidal dispersions. *The journal of physical chemistry*, page 1, 2018.
- [57] Marcelo Lozada-Cassou Enrique González-Tovar. Long-range forces and charge inversions in model charged colloidal dispersions at finite concentration. *Advances in colloid and interface science*, pages 54–72, 2019.
- [58] Baek-Seok Seong Eun-Young Kim. Structure of a planar electric double layer containing size-asymmetric ions: density functional approach. *Molecular physics*, pages 1–10, 2014.
- [59] Guang-Hua Gao Ke Wang, Yang-Xin Yu. Density functional on the structure and thermodynamic properties of small ions around polyanionic DNA. *Physical review*, page 1, 2004.
- [60] M. Lozada-Cassou J. Yu. The effect of unequal ionic sizes for an electrolyte in a charged slit. *Colloid and interface science*, pages 124–134, 2006.
- [61] Douglas J. Faires Richard Burden. *Análisis numérico*, volume Décima edition. Cengage learning, 2016.
- [62] N. Ya. Vilenkin. *Método de aproximaciones sucesivas*, volume segunda edición. Editorial MIR, 1979.
- [63] Cesar Galván y Guillermo Ivan Guerrero-García Enrique González Tovar, Adrián Martínez-González. On the expected value of the electrostatic potential produced by a charged electrode neutralized by a coulombic fluid: The capacitive compactness. *J. Chem. Phy.*, pages 154, 096101, 2021.
- [64] Cesar Galván y Guillermo Ivan Guerrero-García Enrique González Tovar, Adrián Martínez-González. Supplementary material of on the expected value of the electrostatic potential produced by a charged electrode neutralized by a coulombic fluid: The capacitive compactness. -, pages 1–7, 2021.
- [65] Guillermo Ivan Guerrero-García. Size and/or charge asymmetry effects in coulombic fluids in the presence of external field: from simple electrolytes to molten salts. *Biophysical Chemistry*, pages 1–6, 2021.
- [66] Weber Arfken. *Mathematical Methods for Physicists*, volume 7th edition. Academic press, 2012.