



Estudio del efecto del tamaño de los iones en una DCE mediante simulación Monte Carlo



Castañeda-Bagatella Diana Marlén^a; Flores-Román Santiago Alberto^b;
Ibarra-Armenta José Guadalupe^c; Martínez-Guerrero José María^c
^aFacultad de Ciencias Químicas-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
^bFacultad de Ciencias Físico Matemáticas-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
^cFacultad de Ciencias Físico-Matemáticas-Universidad Autónoma de Sinaloa

Resumen

Se implementó una simulación Monte Carlo en el ensemble canónico con un modelo primitivo de electrolito para explorar la influencia del tamaño de los iones en la doble capa eléctrica, considerando una reducción uniforme y gradual de todos los iones desde su tamaño real hidratado hasta un tamaño puntual.

Introducción

Una solución electrolítica acuosa forma un sistema discreto de partículas cargadas. La teoría de Poisson-Boltzmann se ha utilizado para estudiar sistemas que consideran la solución de electrolitos como una densidad de carga continua, opuesto a la distribución discreta de las partículas cargadas en el solvente de un sistema real. El tamaño de los iones es determinante en los efectos de especificidad en sales cuando se involucran mecanismos físicos en combinación con las características de la composición de las sales. [1] El potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern [1] es conocido como el potencial difuso (ec. (1)) o potencial zeta (medido experimentalmente), cuya definición e interpretación suelen ser ambiguas.

$$\Psi_d = \frac{e}{\epsilon} \int_{a_1}^{\infty} (a_1 - x) \sum_i Z_i \rho_i(x) dx, \quad (1)$$

donde a_i es el radio del contraión y ρ_i las concentraciones locales de distintas especies iónicas.

Objetivos

- Considerar el tamaño iónico de manera explícita, lo cual es determinante para entender los mecanismos físicos involucrados en la especificidad de una sal.
- Explorar la influencia del tamaño de los iones en la doble capa eléctrica (DCE) mediante la estimación del potencial difuso.

Detalles de simulación

Se establecieron posiciones iniciales para los iones de manera aleatoria dentro de una celda de simulación de dimensiones $W^2 \times L$ y se aplicó el algoritmo de Metropolis (ec. (2)), en el cual se considera la variación de la energía del sistema como regla de aceptación para cada desplazamiento de prueba.

$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right) > \xi, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad (2)$$

donde ΔE es la variación de energía, ξ un núm. aleatorio y $T = 300K$ es la temperatura del sistema[2-6]. Se realizó un total de 100 millones de pasos para cada simulación mostrada en la tabla 2, considerando únicamente interacciones de Coulomb entre placa-ion (ubicada en la posición $z = 0$) e ion-ion (con corrección de largo alcance) [7].

$\sigma \left(\frac{\mu C}{cm^2} \right) / [C] (mol/L)$	1	0.333	0.167
-4	296	229	195
-12	325	237	247
-24	344	259	258

Tabla 1. Número de partículas de acuerdo a la concentración del solvente [C] y densidad de carga de la placa (σ).

Resultados

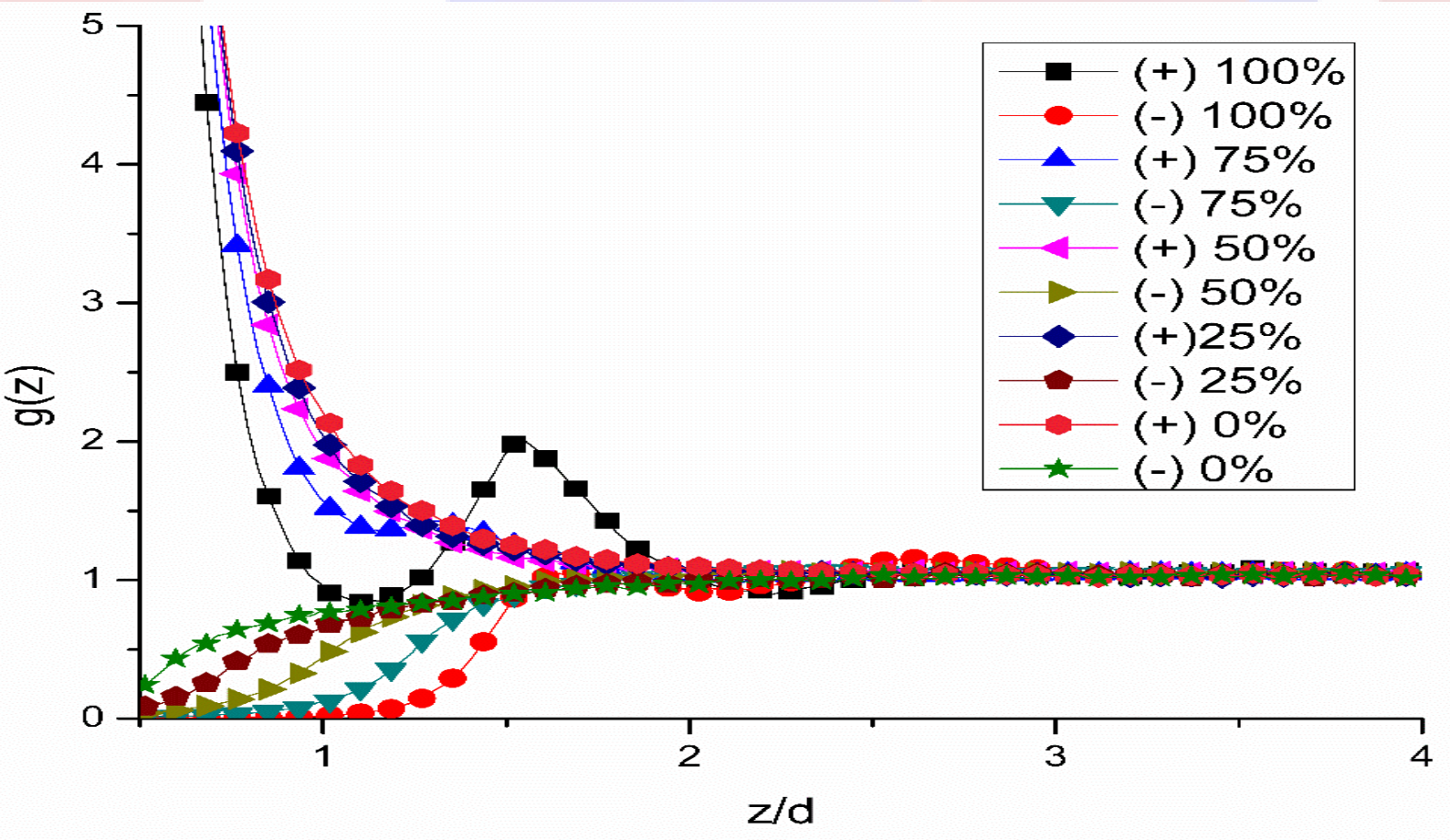


Fig. 1. Distribuciones iónicas en fusión de la distancia al plano cargado. Las sales son tipo 1:1, $\sigma = -24 \frac{\mu C}{cm^2}$, $[C] = 1 M$.

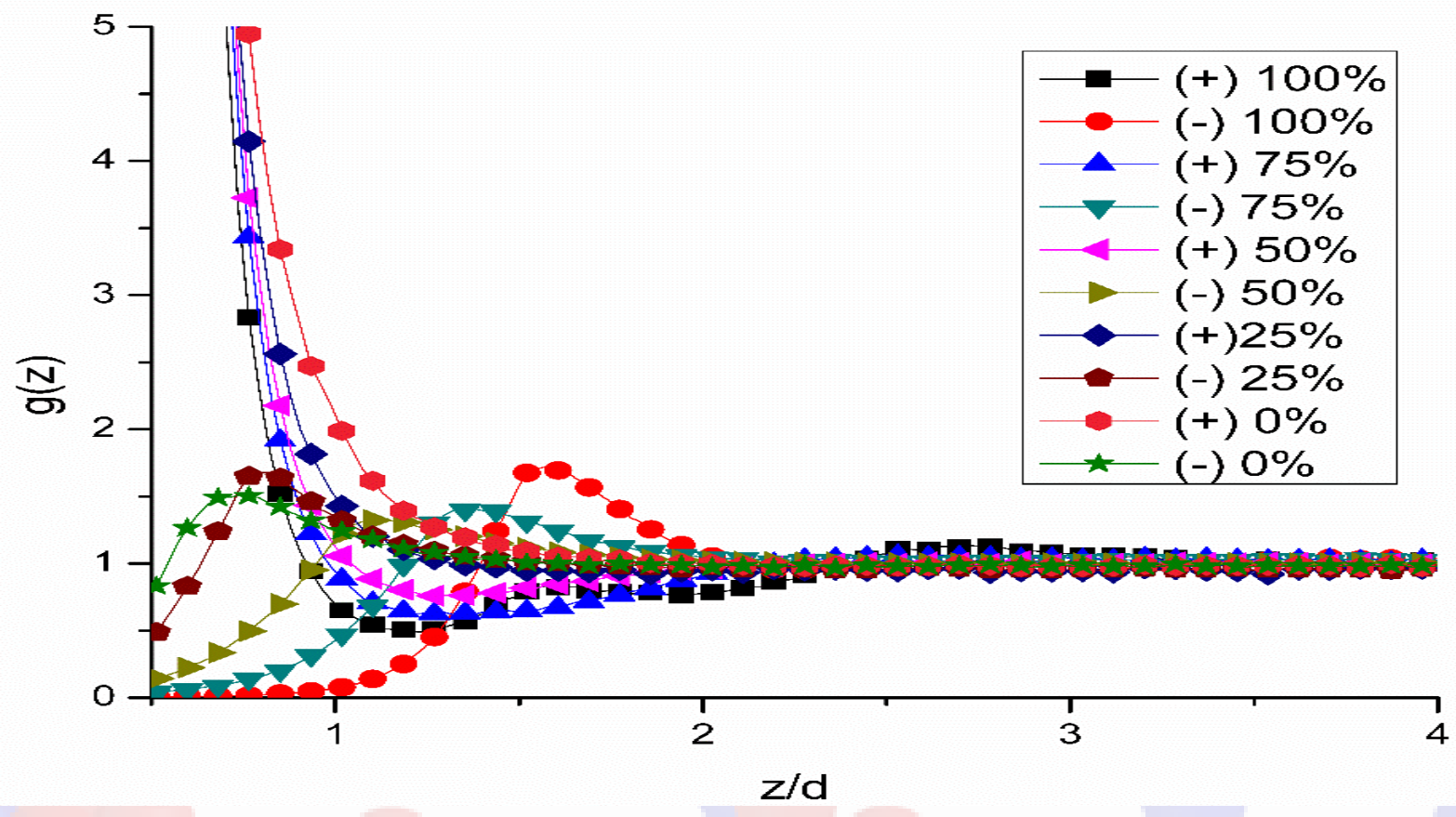


Fig. 2. Distribuciones iónicas en fusión de la distancia al plano cargado. Las sales son tipo 2:1, $\sigma = -24 \frac{\mu C}{cm^2}$, $[C] = 0.333 M$.

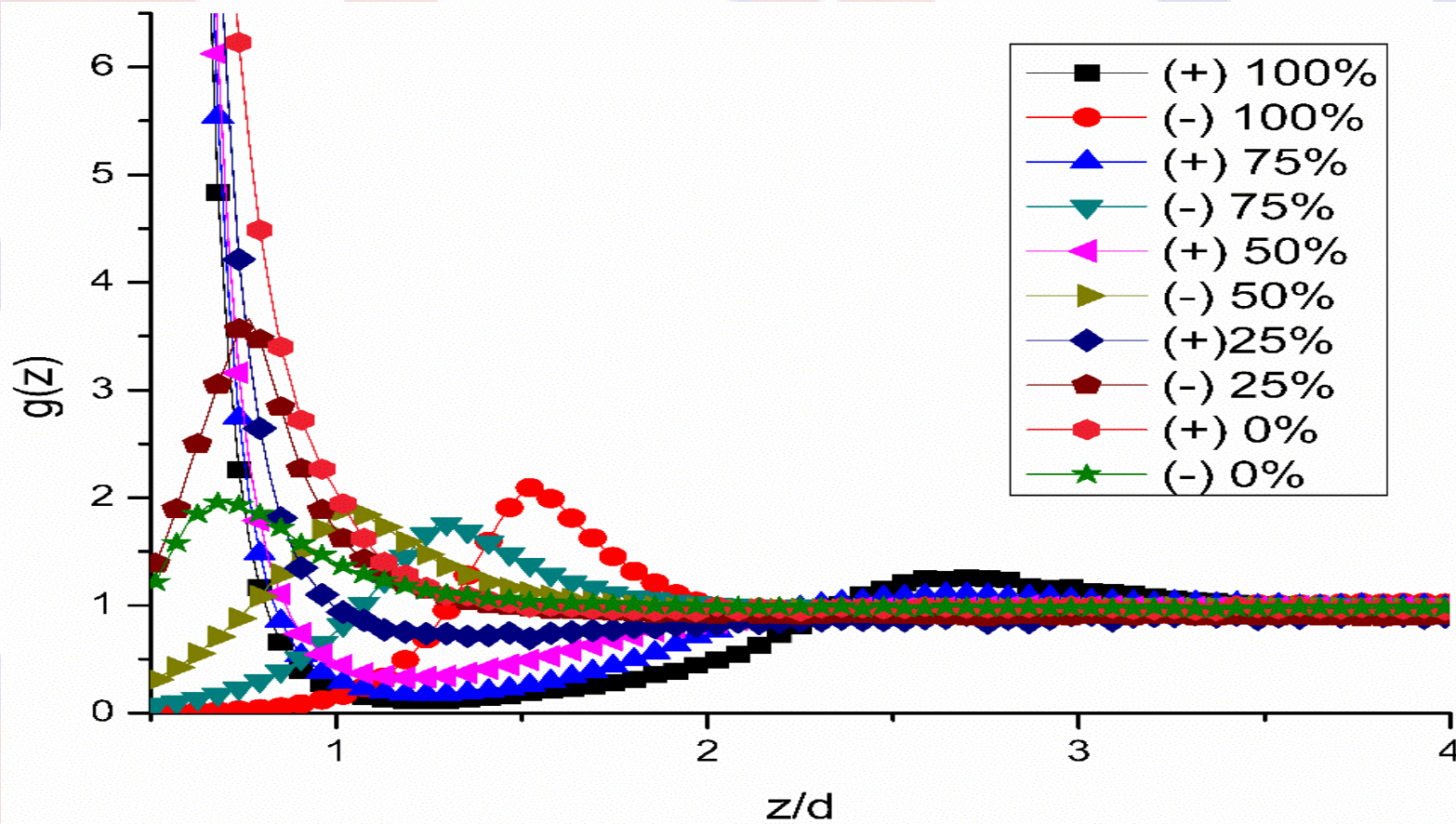


Fig. 3. Distribuciones iónicas en fusión de la distancia al plano cargado. Las sales son tipo 3:1, $\sigma = -24 \frac{\mu C}{cm^2}$, $[C] = 0.167 M$.

σ ($\mu C/cm^2$)	[C] (mol/L)	Diam (%)	Potencial difuso(mV)	σ ($\mu C/cm^2$)	[C] (mol/L)	Diam (%)	Potencial difuso(mV)	σ ($\mu C/cm^2$)	[C] (mol/L)	Diam (%)	Potencial difuso(mV)
-4	0.167	0	-20.4	-12	0.167	0	-26.99	-24	0.167	0	-31.03
		25	-18.62			25	-12.82			25	8.91
		5	-8.99			5	1.75			5	22.05
		75	-3.69			75	8.62			75	28.61
		100	2.69			100	19.15			100	33.35
		0	-21.01			0	-34.35			0	-39.5
	0.333	25	-18.94		0.333	25	-26.86		0.333	25	-21.62
		5	-12.29			5	-16.19			5	-10.68
		75	-7.4			75	-8.03			75	-5.3
		100	-1.18			100	2.2			100	-5.2
	1	0	-20.01		1	0	-49.33		1	0	-71.37
		25	-18.19			25	-44.03			25	-64.57
		5	-13.87			5	-36.2			5	-57.77
		75	-9.29			75	-28.03			75	-58.74
		100	-2.68			100	-15.52			100	-65.98

Tabla 2. Potencial difuso para diferentes densidades de carga (σ) de la placa, concentración salinas [C] y diámetro (Diam) de los iones respecto a su tamaño real hidratado. Para los casos 1-1, 2-1 y 3-1.

Conclusiones

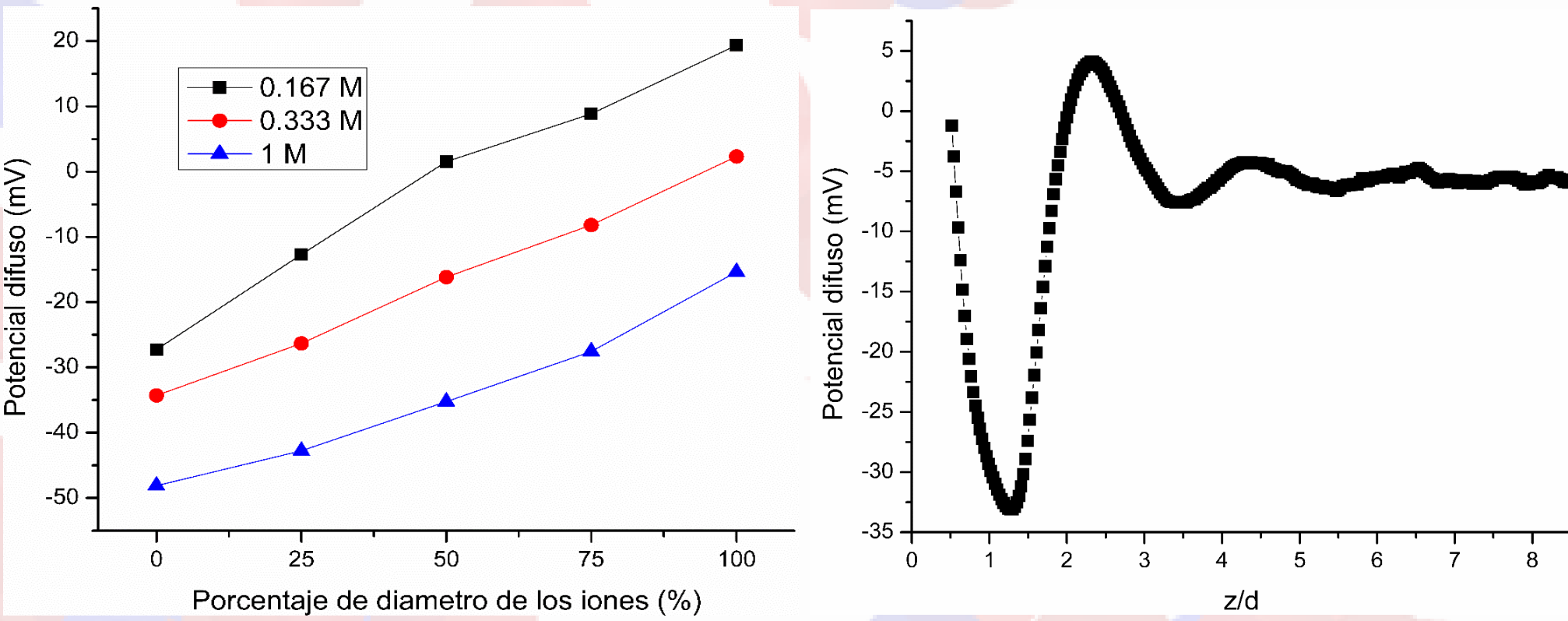


Fig. 4. Gráficas de potencial difuso respecto al diámetro de los iones, a concentraciones distintas (izq.) y en función de la distancia al plano cargado a $[C] = 0.333 \frac{mol}{L}$ (der.). Tendencia a -5.2 mV.

Agradecimientos

Al Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, por permitirnos sus instalaciones para continuar con la colaboración con el Dr. Ibarra y al programa Delfín, en el que la BUAP nos apoyó con el financiamiento para la estancia de investigación.

Bibliografía.

- [1] A.-Brett, C. M.; Oliveira-Brett, A. M. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications, 1st ed.; Oxford University Press, 1993.
- [2] Boda, D.; Kwong-Yu, C. The Journal of Chemical Physics 1998,109, 7362.
- [3] Ibarra-Armenta, J. G.; Martín-Molina, A.; Quesada-Pérez, M. Physical Chemistry Chemical Physics2009,11, 309–316.
- [4] Martín-Molina, A.; Ibarra-Armenta, J. G.; Quesada-Pérez, M. The Journal of Physical Chemistry B2009,113, 2414–2421.
- [5] Martín-Molina, A.; Ibarra-Armenta, J. G.; González-Tovar, E.; Hidalgo-Álvarez, R.; Quesada-Pérez, M. Soft Matter2011,7, 1441–1449.
- [6] Ibarra-Armenta, J. G.; Martín-Molina, A.; Quesada-Pérez, M. Physical Chemistry Chemical Physics2011,13, 13349–13357.
- [7] Ibarra-Armenta, J. G.; Martín-Molina, A.; Bohinc, K.; Quesada-Pérez, M. The Journal of Chemical Physics 2012,137, 224701.