



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"Termodinámica fuera de equilibrio de
fenómenos foréticos en coloides"**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

M. en C. Omar Augusto Hernández Flores

ASESOR:

DR. Miguel Mayorga Rojas

Mayo 2006

Índice general

Agradecimientos	IX
Introducción	XI
1. Conceptos básicos	1
1.1. Definición y características	3
1.2. Estabilización coloidal	5
1.3. Hidrodinámica coloidal	8
1.4. Fenómenos foréticos	14
2. Termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio	19
2.1. Equilibrio local	19
2.2. Por qué la denominación de mesoscópica?	20
2.3. Movimiento Browniano	22
2.4. TMFE de una dispersión coloidal	26
2.5. Transporte de materia en el régimen difusivo	34
3. Difusioforesis y termoforesis	45
3.1. Presión osmótica	46
3.2. Coeficientes de Difusión	50
3.2.1. Coeficiente de Soret	52
3.3. Estado estacionario: perfiles de concentración	54
3.3.1. Perfil de concentración: $\nabla T = 0$ y $\nabla V_{ext}^* = constante$	54
3.3.2. Perfil de concentración: $\nabla V_{ext}^* = 0$ y $\nabla T = constante$	55
3.3.3. Perfil de concentración: $\nabla V_{ext}^* = constante$ y $\nabla T = f(z)$	56
3.4. Interacción de contacto	57
3.4.1. Descripción termocapilar	59
3.4.2. Perfil de concentración	63

3.5. Interacción de corto alcance	67
3.5.1. Coeficientes de difusión	71
3.5.2. Perfiles de concentración	81
3.6. Discusión	83
Conclusiones	91
Apéndice	a
Contribución científica	g

Índice de figuras

1.1.	Resumen de las fuerzas intermoleculares.	6
1.2.	Mecanismos de estabilización. La figura de la izquierda esquematiza la estabilización eléctrica, mientras que la figura restante explica la estabilización estérica.	7
1.3.	Esquema del efecto Marangoni (termocapilaridad). Un conjunto de gotas en condiciones de gravedad cero se colocan inicialmente cerca de una pared que se encuentra a una temperatura T_1 (dibujo de la izquierda), la pared opuesta se encuentra a una temperatura T_2 tal que $T_1 < T_2$, lo que establece un gradiente de temperatura, que a su vez, induce la migración de las gotas a la zona más caliente, como se muestra en el dibujo de la derecha.	12
1.4.	Campo de velocidades del solvente (proyección al plano xy) producido por una esfera de radio a . La velocidad del flujo a distancias muy grandes es $\mathbf{U} = U\mathbf{e}_x$ y en la esfera $\mathbf{u} = 0$. El esquema de la derecha muestra con detalle las líneas de flujo alrededor de la esfera.	13
3.1.	Se muestra el cambio que producen los parametros del potencial en la presión osmótica.	49
3.2.	Presión osmótica de esferas duras cargadas. (Izquierda) Referencia [11]. (Derecha) Referencia [12]. Concentración de sal: $\circ 10^{-5} mol dm^{-3}$, $\square 10^{-4} mol dm^{-3}$. Una mayor concentración de sal hace que las esferas cargadas tiendan a esferas duras, esto es, el alcance del potencial disminuye como se muestra en esta gráfica al aumentar el valor del parámetro b , sin embargo, se muestra como este se acopla al parámetro T	50
3.3.	La línea continua es la difusión colectiva, la línea segmentada es la movilidad de Hayakawa <i>et al.</i> [22] y finalmente la línea punteada es la difusión colectiva sin interacciones hidrodinámicas. Φ es la fracción de volumen.	59

3.4.	Difusión térmica. Se muestran los rangos asintóticos $ a_{T0} \rightarrow \infty$ y $ a_{T0} \rightarrow 0$ donde se normalizo a $D_{C0}(1 + a_{T0})$. También se muestra el rango $-2 \leq a_{T0} \leq -1$, esta graficas no se normalizaron sino que se trasladaron al origen.	61
3.5.	Coefficiente de Soret (A) —y su inverso (C)—en un amplio rango de valores de la fracción de volumen. Las figuras (B) y (D) son a bajas fracciones de volumen.	62
3.6.	Perfil de concentración en diferentes valores iniciales de la fracción de volumen.	65
3.7.	La figura (A) es muestra el perfil de concentración para una fracción de volumen inicial de $\Phi_0 = 0,75$ para diferentes valores de l_g y se compara con resultados experimentales (figura (B)) de esferas duras coloidales estabilizadas eléctricamente.	66
3.8.	Perfil de concentración bajo un gradiente de temperatura constante. La gráfica de la izquierda muestra el perfil de concentración con una fracción de volumen inicial $\Phi_0 = 0,75$, la línea continua — corresponde a $a_{T0}/kT \ll 1$, mientras que para $a_{T0}/kT \gg 1$ las líneas, —, \dots y $-\cdot-$ corresponden a los valores $\alpha = 1, 0, -0,5$ respectivamente. . En la gráfica de la derecha se muestra la «sensibilidad» a las condiciones iniciales. En ambas gráficas $z_0 = 0$	67
3.9.	Coefficiente de interacción λ_{INT}	69
3.10.	Movilidad térmica. La región gris contiene las posibles curvas generadas por la aproximación de termocapilar— (—) $\alpha = 1$, ($-\cdot-$) $\alpha = 0$ y (\dots) $\alpha = -0,5$ —, en la curva solida $\alpha = -0,5$ y muestra la contribución de las interacciones directas ($\lambda_{INT} \neq 0$). En el interior: aceleración térmica de gotas.	71
3.11.	Difusión colectiva. Interacción repulsiva (Figura A): El gráfico muestra claramente el efecto de la variación de los parámetros que controlan el potencial de interacción, en todos los casos la interacción fomenta la migración de macropartículas a bajas fracciones de volumen. Interacción atractiva (Figura B): La superficie de nivel muestra una «transición» alrededor de $T^* = -2,5$ de un comportamiento monótono decreciente a uno en donde para ciertos valores de la fracción de volumen, se fomenta la migración de macropartículas.	73
3.12.	Difusión térmica en diferentes valores de $M \geq 1$ para $T^* = 1$ y $b = 10$. . .	75
3.13.	Difusión térmica en diferentes valores de $M \geq 1$. (A) $T^* = -1$, $b = 10$; (B) $T^* = -5$, $b=10$	75

3.14. Difusión térmica en diferentes valores de $1 \geq M \geq -1$ para $T^* = 1$ y $b = 10$	76
3.15. Difusión térmica en diferentes valores de $1 \geq M \geq -1$ para interacciones atractivas.	76
3.16. Difusión térmica en diferentes valores de $-1 \geq M$ para $T^* = 1$ y $b = 10$	77
3.17. Difusión térmica en diferentes valores de $-1 \geq M$ considerando una interacción atractiva.	77
3.18. Coeficiente de Soret en diferentes valores de $-1 > M$ para interacciones repulsivas.	78
3.19. Coeficiente de Soret en diferentes valores de $1 > M > -1$ para interacciones atractivas.	78
3.20. Coeficiente de Soret en diferentes valores de $1 > M > -1$ para interacciones repulsivas.	79
3.21. Coeficiente de Soret en diferentes valores de $1 > M > -1$ para interacciones atractivas.	79
3.22. Coeficiente de Soret en diferentes valores de $M > 1$ y una interacción repulsiva.	80
3.23. Coeficiente de Soret en diferentes valores de $M > 1$ y una interacción atractiva.	80
3.24. Perfil de concentración: La gráfica de la izquierda compara el caso esfera dura contra la influencia de las interacciones de corto alcance. La gráfica de la derecha muestra el comportamiento a diferentes valores iniciales de la fracción de volumen.	82
3.25. Potencial de fuerza promedio a varias fracciones de volumen de un sistema de esferas duras.	85

Resumen

En esta tesis formulamos una termodinámica para un sistema coloidal fuera de equilibrio, basada en la suposición de la existencia de equilibrio local en el espacio fase de las partículas coloidales. La descripción estadística en términos de una densidad de probabilidad, nos permite construir ecuaciones de Fokker-Planck que describen la evolución del sistema en el tiempo. Se construyen y calculan explícitamente los coeficientes de transporte, a saber, el coeficiente de difusión colectivo (difusioforesis) y el coeficiente de difusión térmico (termoforesis), y en consecuencia, el coeficiente de Soret. Finalmente, se muestran perfiles de concentración de las partículas coloidales.

Agradecimientos

Instituto de Física: por una estancia prolífera.

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: mi alma mater

Dr. Miguel Mayorga Rojas: asesor paciente y comprensivo.

Sinodales: que se han tomado la lastimosa tarea de revisión y crítica del documento.

Por todos y a todos, por no olvidarme de alguno...

Después de todo te amaré
como si fuera siempre antes
como si de tanto esperar
sin que te viera ni llegaras
estuvieras eternamente
respirando cerca de mí.

Integraciones (fragmento)
Pablo Neruda

Para ti *caro* Caro

Introducción

Los coloides son un tema de gran interés, tanto a nivel de ciencia básica así como en su utilización directa en procesos industriales (alimentos, plásticos, etc), sin olvidar la importancia de los sistemas biológicos (ADN, proteínas, etc). La presencia de los coloides en nuestro entorno es prácticamente omnipresente: humo, niebla, espuma, helado, leche, pintura, mayonesa, sangre, son ejemplos de coloides que de manera cotidiana encontramos en nuestro devenir. Los coloides caen en la categoría de «materia suave» (soft matter) y cuya característica esencial es que ella esta compuesta por partículas mesoscópicas; otro término acuñado es «fluido complejo» (complex fluid), donde se particulariza y engloba de manera precisa a los coloides ya que no toda «materia suave» es un fluido.

En este trabajo canalizamos toda nuestra atención a un sistema particular de materia suave: nuestro estudio se basa en partículas mesoscópicas esféricas inmersas en un fluido viscoso (solvente), por supuesto y como requerimiento mínimo, estas partículas interactúan «estáticamente» a través de un potencial a pares. Puntualizando, describimos procesos de transporte de una suspensión coloidal fuera de equilibrio, ya sea por una fuerza termodinámica como la que está presente cuando hay inhomogeneidad en la fracción de volumen (densidad), o bien, por una fuerza externa como el campo eléctrico. Nuestro estudio permite un análisis colectivo de las partículas coloidales y cuyas características fisicoquímicas se agregan en forma de parámetros, por otra parte, presentamos una forma explícita de interacción entre partículas coloidales que tomamos como «interacción modelo», que incluye las principales características de un potencial: intensidad (barrera o pozo de potencial) y rango de acción (alcance del potencial), además del signo (atracción o repulsión) del potencial. Como se mostrará en capítulos subsecuentes, nuestros resultados dependen íntimamente de la forma funcional de ciertas cantidades físicas (movilidades colectiva y térmica) que nuestra teoría predice pero que no obtiene de forma explícita, limitando nuestros resultados. Sin embargo, a un régimen de baja densidad de partículas coloidales, en concreto, en el régimen semidiluido existen expresiones analíticas de las movilidades que se obtienen de argumentos puramente

hidrodinámicos. Afortunadamente, para esferas duras coloidales, que hemos definido como el sistema de referencia coloidal, se puede llegar a regímenes con alta densidad de partículas dispersas.

A los procesos de transporte en escalas de tamaño mesoscópico se les suele denominar fenómenos foréticos, el origen de la migración es el estado fuera de equilibrio en el que se encuentra el sistema ya sea por la presencia de un agente externo, como la fuerza gravitacional, o bien, por alguna inhomogeneidad en alguna variable termodinámica, como por ejemplo la temperatura. Inmensa es la cantidad de trabajos —en todas las áreas del conocimiento práctico y científico— realizados alrededor de los fenómenos foréticos inducidos por fuerzas externas (gravitoforesis, electroforesis, magnetoforesis), sin embargo, migración debido a inhomogeneidades en la temperatura a nivel de macropartículas (termoforesis), es un tema poco estudiado a nivel de ciencia básica, tanto teórica como experimentalmente. En este trabajo de tesis incluiremos algún cálculo de gravitoforesis y electroforesis, como mecanismo de calibración de nuestros algoritmos computacionales, y con ello estimar el comportamiento de las propiedades de transporte bajo la influencia de un gradiente de temperatura. Las propiedades de transporte obtenidas de nuestra teoría se encuentran en términos de la función de distribución radial, y de acuerdo a la expresión algebraica del potencial modelo se requieren de soluciones numéricas.

La termoforesis es el arrastre de macropartículas dispersas (coloides) inducido por un gradiente de temperatura, es la contraparte de la difusión térmica (termodifusión, efecto Soret) de mezclas de fluidos simples. Aún cuando hemos establecido una distinción (en tamaño) entre la termodifusión y la termoforesis en la literatura se mencionan de manera indistinta, desde nuestro limitado y muy particular punto de vista, el término termoforesis (y por ello hemos acuñado el nombre de la tesis con tal) nos parece adecuado, por razones históricas y por un punto crucial: las macropartículas (fase dispersa) se encuentran moviéndose en un medio viscoso (fase continua) y por lo tanto, existe una hidrodinámica (coloidal) intrínseca, este elemento no se encuentra presente en la termodifusión de mezclas de fluidos. En principio, nuestro trabajo contempla dispersiones coloidales gaseosas —recientemente F. Zheng [1] realizó una revisión de teorías y experimentos en termoforesis de dispersiones coloidales gaseosas— y líquidas, sin embargo, dado que en nuestra teoría es posible estudiar las dispersiones en el régimen semidiluido, enfocaremos nuestra atención a dispersiones líquidas. La termodifusión (termoforesis, efecto Soret) es un tema que ha tomado relevancia en los últimos años. Entre las múltiples aplicaciones encontramos la separación de materiales [2], deposición de partículas [3, 4], formación de cristales coloidales [5], biomedicina [6], etc. Aún cuando se han desarrollado gran cantidad de trabajos acerca de la termoforesis de dispersiones coloidales líquidas, en la mayor parte de ellos las dispersiones están diluidas, tanto teórica como experimentalmente. Vea por ejemplo, [7, 8, 9, 10] para trabajos recientes. Por otra parte,

estudios acerca de la descripción teórica en la dependencia en la densidad y el efecto de las interacciones (estática y dinámica) de las partículas coloidales distan de ser prolíferas [11, 12, 13].

Nuestro objetivo general se centra en los fenómenos foreticos de dispersiones coloidales interactuantes, su estudio pretende mostrar la importancia de las interacciones en el proceso de migración de los coloides. En particular, (i) estudiamos el comportamiento de la difusión colectiva de partículas Brownianas (sólidas y gotas) respecto a la fracción de volumen, usando un potencial de interacción modelo; (ii) calculamos la difusión térmica de partículas Brownianas (sólidas y gotas) usando el potencial de interacción modelo, calibrado con la difusión colectiva, para diversas concentraciones. Nuestros resultados son predicciones debido a que prácticamente no hay datos experimentales; (iii) estudiamos el efecto de un campo externo en la dispersión calculando el perfil de concentración de las partículas coloidales. El enfoque general (que emplearemos en nuestra tesis) está basado en la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio (TMFE). Para el caso de partículas Brownianas el enfoque implica que tanto las posiciones como las velocidades de las partículas son variables termodinámicas internas. Los coeficientes de transporte que se obtienen de la teoría implican el cálculo de integrales que contienen tanto a la función de correlación de pares (fcp) como su variación respecto a la temperatura. La fcp se obtendrá resolviendo numéricamente la ecuación de Ornstein-Zernike mediante un método iterativo de convergencia rápida e implementando el código en Fortran 90/95. Desde este nuevo enfoque mesoscópico se obtendrá el caso límite de esfera dura (esferas duras coloidales) y los resultados que se obtengan con interacciones de corto alcance se comparan con mencionado límite.

La estructura de este trabajo de tesis es el convencional: una introducción, capítulos (en total tres), conclusiones, bibliografía y un apéndice con el algoritmo numérico utilizado. A continuación describiremos brevemente las partes que componen la tesis. El capítulo primero pretende establecer los fundamentos básicos en física coloidal, de tal manera que este capítulo primario será para el lector una guía rápida de la física coloidal; en este capítulo se definen las distintas propiedades físicas y químicas que se utilizarán en los capítulos subsecuentes. El capítulo segundo nos introduce a la termodinámica fuera de equilibrio en su variante mesoscópica desde un punto de vista histórico, finalizando con las últimas contribuciones al tema y colocando como punto de partida los coeficientes de transporte. En el capítulo tercero se plasman todos los resultados producto de nuestras expresiones, minuciosamente abordamos el caso que consideramos de referencia (esfera dura) y en base a ello, realizamos cálculos con interacciones de corto alcance entre coloides.

Bibliografía

- [1] F. Zheng, *Adv. Colloid. Interfac.*, **97** (2002) 255-270.
- [2] M. I Shliomis and B. L. Smorodin, *Phys. Rev. E* **71** (2005) 036312.
- [3] P. Tandon and J. Balakrishnan, *Chem. Eng. Sci.*, **60** (2005) 5118-5128.
- [4] C. C. Wang and C. K. Chen *Acta Mech.* **181** (2006) 139-151.
- [5] S. Durh and D. Braun *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 131921.
- [6] S. Vaerenbergh, M. Hennenberg and B. Weyssow, *Z. Phys. Chem.*, **220** (2006) 209-218.
- [7] S. N. Rasuli and R. Golestanian , *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) S1171-S1176.
- [8] M. Hütter and M. Kröger, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 044511.
- [9] A. Parola and R. Piazza, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) S3639-S3643.
- [10] A. Mohan and H. Brenner, *Phys. Fluids*, **17** (2005) 038107.
- [11] E. Bringuier and A. Bourdon, *Phys. Rev. E*, **67** (2003) 011404.
- [12] J. K. G. Dhont, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 1632-1641. J. K. G. Dhont, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 1642-1653.
- [13] S. Fayolle, T. Bickel, S. Le Boiteux and A Würger, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 208301.

Capítulo 1

Conceptos básicos

Encontrar la expresión adecuada para cada idea o emoción que se quiere comunicar, significa estar mejor preparado para pensar, enseñar, aprender, dialogar, y, también, para fantasear, soñar, sentir y emocionarse.

Mario Vargas Llosa

Este primer capítulo tiene como meta proporcionar las herramientas fundamentales necesarias para adentrarse en el fascinante mundo de los coloides; el orden de presentación de las primeras secciones es el que usualmente se encuentra en libros básicos. La razón fundamental de mostrar definiciones básicas de química y física coloidal radica en la unificación de notación para evitar ambigüedades. Brevemente, se definen los sistemas coloidales, se discute de la estabilización coloidal, la hidrodinámica inherente y los procesos de transporte de materia.

Definiciones básicas

Una *sustancia* es una forma de materia que tiene una composición (átomos o moléculas) constante y con propiedades distintivas (químicas y físicas), v.g., el vodka es una sustancia compuesta de, entre muchas cosas, sustancias como agua y etanol, a su vez el agua de hidrógeno y oxígeno mientras que el etanol de hidrógeno y carbono. Al hidrógeno, oxígeno y carbono no se les denomina sustancias sino *elementos*, ya que no

es posible dividirlos ¹en otras sustancias. Cuando se combinan dos o más sustancias y éstas conservan sus propiedades (químicas) características se le denomina *mezcla*. El resultado final de combinar varias sustancias (mezcla) sigue siendo una sustancia. Las mezclas se clasifican de la siguiente manera [1, 2]:

Mezclas $\left\{ \begin{array}{l} \text{Homogéneas : La composición es uniforme.} \\ \text{Heterogéneas: La composición no es uniforme.} \end{array} \right.$

El concepto «composición uniforme» en química es usualmente sinónimo de textura, por ejemplo, una mezcla de sal con agua es homogénea mientras que la sangre es una mezcla heterogénea: la sangre observada a través del microscopio muestra la estructura de sus componentes, mientras que el agua con sal, observada con la misma resolución con la que se observó la sangre, no muestra con su aspecto diferencia alguna a simple vista. Una *solución* o *disolución* es una mezcla homogénea. Al sistema coloidal se le considera un estado intermedio entre una mezcla homogénea y una heterogénea, y la característica fundamental es el tamaño de la partícula coloidal. Si el solvente es un fluido (líquido, gas) el movimiento Browniano se torna importante, no así en geles, espumas y sol sólidos, en los que la dinámica coloidal es lenta. El cuadro 1.1 hace un comparativo de mezclas homogéneas (soluciones) y coloides; muestra diferentes combinaciones en las fases del soluto y el solvente; y finalmente ejemplos cotidianos de soluciones y coloides.

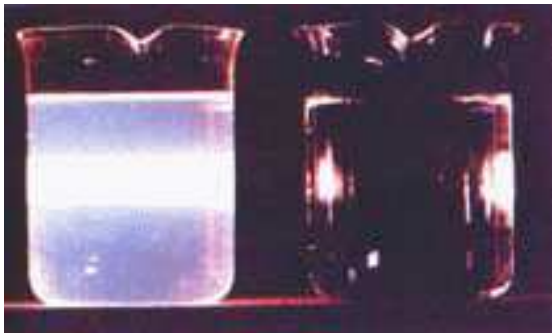
Soluto	Solvente	Solución/Ejem.	Coloide/Ejem.
G	G	G/Aire	
G	L	L/Oxígeno en agua	Espuma/Extinguidor
L	L	L/Alcohol en agua	Emulsión/Leche
S	L	L/Sal en agua	Sol/Pintura
G	S	S/H en platino	Espuma sólida/Malvavisco
L	S	S/Mercurio en agua	Gel/Helado
S	S	S/Plata en oro	Sol sólido/Vidrio rubí
S	G		Aerosol/Humo
L	G		Aerosol/Neblina, Bruma

Cuadro 1.1: Tipos de soluciones y coloides con algunos ejemplos. G-Fase gaseosa, L-Fase líquida, S-Fase sólida.

¹Por supuesto, los elementos están compuestos por protones, neutrones y electrones, estos a su vez tienen estructura (v.g. quarks) y así *ad infinitum*, sin embargo, para nuestros fines este nivel de descripción no es necesario.

1.1. Definición y características

Los coloides están compuestos de partículas dispersas (soluto) que varían en tamaño desde un nanómetro hasta una micra, mientras que las partículas que componen el solvente son (generalmente) de un tamaño considerablemente menor; usualmente el solvente se considera un continuo. A las partículas dispersas se les denomina *partículas coloidales*, *macropartículas*, o simplemente *coloides*. En el caso de una suspensión coloidal (Compuesto que resulta de disolver cualquier coloide en un fluido), las partículas son tan pequeñas que se mantienen en suspensión por mucho tiempo despreciando el efecto de la fuerza gravitacional: no sedimentan. Muchas sustancias comunes son coloides, e.g., leche, tinta, pintura, cosméticos, sangre y una extensa lista de sustancias que catalogamos en la categoría de fluidos complejos; a pesar de su amplia gama de utilidades se conoce poco acerca de ellos. La apariencia a simple vista de la mayor parte de ellos es turbia u opaca a menos que se encuentre muy diluido dando un aspecto semitransparente. Las partículas coloidales dispersan la luz (efecto Tyndall [3]) lo que permite, por ejemplo, ver un haz láser a través de humo.



ESQUEMA 1.1: Efecto Tyndall: El vaso de la izquierda contiene 5 ppm de HVAC plata coloidal y el de la derecha agua simple.

Un sistema coloidal se clasifica en la categoría de *sistema complejo*. Una dispersión coloidal no es ni un líquido simple ni un líquido multicomponente, ya que las partículas coloidales pueden estar en una fase distinta a la fase continua, por ejemplo, en los aerosoles (ver cuadro 1.1) la fase del solvente es un gas y la fase del soluto es un líquido o bien un sólido: *Como regla general la fase de la dispersión coloidal es la misma que la del solvente.*

Los coloides son importantes sistemas modelo (v.g. microesferas de poliestireno) para estudiar transiciones de fase, o bien, difusión de las partículas que componen el soluto.

Hay tres características principales en la física de los coloides que lo hacen un fluido complejo:

1. Las partículas coloidales se hallan en movimiento browniano. El medio continuo (solvente) funciona como baño térmico lo que induce, via fluctuaciones térmicas,

una fuerza estocástica que mantiene en constante movimiento las macropartículas contrarrestando la disipación provocada por estar inmersas en un medio viscoso.

2. La interacción estática (directa) entre macropartículas. Para evitar *agregación*² o bien *coalescencia*³, es necesario estabilizar la suspensión, por lo que es deseable que entre macropartículas exista una interacción repulsiva, esto se logra por ejemplo, mediante la adhesión de surfactantes en la superficie de las macropartículas cuyo resultado es una interacción repulsiva. Otro fenómeno que las interacciones estáticas evitan es la fragmentación de las macropartículas, de tal manera que se mantiene el sistema coloidal estable.
3. La interacción hidrodinámica (indirecta, dinámica). Cada una de las macropartículas al desplazarse en la fase continua, crea un campo de velocidades que se traduce en la transferencia de momento a través de la fase continua, esto es, cada macropartícula experimenta una fuerza que es producto del movimiento del resto de las macropartículas. Una característica del medio solvente es su viscosidad y dependiendo de su valor, la efectividad en el mecanismo de transferencia de momento al desplazarse las macropartículas en el solvente.

A las características anteriores para aumentar la complejidad del fluido se pueden incluir manifestaciones externas que inducen al sistema a un estado altamente fuera de equilibrio:

1. Interacciones externas (por ejemplo, campos magnéticos o eléctricos) que inducen movimiento difusivo en las macropartículas: si hallasen cargadas: electroforesis; si fuesen magnéticas: magnetoforesis; y siendo dieléctricas polarizables: dielectroforesis.
2. Si el baño térmico encontrase fuera equilibrio se producirán gradientes de temperatura induciendo movimiento difusivo en las macropartículas, esta migración de macropartículas producto de la inhomogeneidad de la temperatura en la dispersión coloidal lleva por nombre termoforesis.

²La agregación irreversible se le denomina *coagulación* mientras que la agregación reversible se le denomina *floculación*.

³Formación de una nueva macropartícula, v.g., gotas de agua al juntarse forman una nueva gota de agua y no un racimo de gotas.

Clasificación

Los coloides se catalogan de acuerdo con la *afinidad* al medio dispersante o solvente. De manera genérica (por motivos históricos) los coloides se clasifican en hidrofílicos e hidrofóbicos, aún cuando el medio solvente no sea agua:

$$\text{Coloides} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Hidrofílicos : Con afinidad al solvente.} \\ \text{Hidrofóbicos: Sin afinidad al solvente.} \end{array} \right.$$

Un tercer tipo de coloides son las llamadas *micelas*; estas macropartículas son agregados de moléculas *anfifílicas* en solución acuosa que se forman a una determinada concentración de moléculas anfifílicas. La concentración de formación de micelas se le denomina *concentración micelar crítica (c.m.c)* y , a esta concentración, un cambio abrupto ocurre en alguna propiedad de equilibrio o de transporte de la solución. En la naturaleza las soluciones acuosas son abundantes y de suma importancia, ya que la vida orgánica se basa en soluciones acuosas, v.g., enzimas y anticuerpos del cuerpo humano se encuentran en suspensión por su interacción con las moléculas de agua que las rodean.

1.2. Estabilización coloidal

En líneas anteriores mencionamos que los coloides se clasifican en hidrofóbicos e hidrofílicos. En particular, los últimos tienden a formar agregados por lo que es deseable evitar este fenómeno, y así, mantener a las macropartículas individuales. Por ejemplo, la leche entera fresca después de algunos días se descompone, i.e., la solución coloidal (leche) deja de ser *estable*: la agregación es un fenómeno inducido por la existencia de una interacción estática atractiva. Las interacciones entre moléculas o macropartículas se denominan *intermoleculares* y son relativamente débiles con respecto a las fuerzas que mantienen los átomos unidos en el interior de una molécula. Las fuerzas intermoleculares tienen un origen básicamente electrodinámico y suelen ser de largo alcance; no es el objetivo de este trabajo discurrir con la mayor atención el tema de las fuerzas intermoleculares, para ello el lector puede consultar el excelente libro de Israelachvili [8]; la Figura (1.1) resume las fuerzas intermoleculares. En la física de la materia suave [15] (soft matter) las *fuerzas de London*⁴ dan la contribución más importante a las *fuerzas van der Waals* por dos razones fundamentales: siempre están presentes y son más intensas conforme las macropartículas son de mayor tamaño. Las fuerzas de London se calculan de manera rigurosa con la electrodinámica cuántica [16], sin embargo, se

⁴También se les conoce como fuerzas electrodinámicas, fuerzas de dispersión, fuerzas de carga fluctuante y fuerzas de dipolo inducido.



Figura 1.1: Resumen de las fuerzas intermoleculares.

pueden entender intuitivamente como sigue, para partículas microscópicas (puntuales): se forma espontánea y momentáneamente un dipolo eléctrico al configurarse la nube electrónica de la partícula de manera tal que exista un déficit de carga promedio, este dipolo genera un campo eléctrico que polariza a las partículas más cercanas y así sucesivamente, la interacción resultante es una atracción entre partículas que sigue la ley $-1/r^6$; la energía de interacción para dos partículas idénticas obtenida por London es: $W(r) = -(3/4)\alpha^2 I / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6$ en donde α es la polarizabilidad e $I = 2,2 \times 10^{-18} J$ el primer potencial de ionización. Para un par de macropartículas esféricas de diámetro σ , separadas por una distancia r , el potencial de London tiene la siguiente expresión [15]:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{12} \left[\frac{\sigma^2}{r^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + 2\ln\left(\frac{r^2 - \sigma^2}{r^2}\right) \right],$$

donde A es conocida como la constante de Hamaker y en ella recae la información de las propiedades del material. Claramente de la ecuación anterior, conforme se tiende a σ el potencial de dispersión diverge negativamente llevando inevitablemente a la agregación: es necesario encontrar mecanismos de estabilización. Un hecho ampliamente reconocido que elimina considerablemente las interacciones de dispersión es la cercanía de los índices de refracción del solvente y las macropartículas, sin embargo esta técnica de estabilización es muy restrictiva. En sistemas coloidales, como ya se ha mencionado,

las partículas de la fase dispersa se encuentran en movimiento Browniano, y con ello, continuamente colisionan entre sí. Para que las partículas coloidales se mantengan como partículas individuales, es decir, para evitar la agregación durante la colisión, requerimos de algún mecanismo que prevenga tal asociación. A grandes rasgos la agregación se debe a la existencia de una interacción atractiva entre partículas coloidales que se le conoce como fuerza de van der Waals. Dos son los métodos básicos para estabilizar (y con ello entendemos la prevención de la agregación) una dispersión coloidal y son los siguientes:

Eléctrica: Cuando una partícula coloidal se encuentra en una solución electrolítica, es posible ceder (o incrementar si es el caso) carga sobre la superficie de las partículas coloidales, inclusive, hacer que todas las partículas coloidales estén igualmente cargadas. El mecanismo para proporcionar una carga superficial es a través de la adsorción de algunos iones de la solución electrolítica, dando como resultado una repulsión electrostática de mayor intensidad que la fuerza de van der Waals.

Estérica : La estabilización eléctrica no es eficiente en solventes de baja constante dieléctrica, como por ejemplo los solventes orgánicos. La estabilización estérica consiste en suministrar a la dispersión, una sustancia (surfactante, orgánico) que será adsorbida en la superficie de las partículas coloidales, dando como resultado una interacción semejante a la interacción de esfera dura.

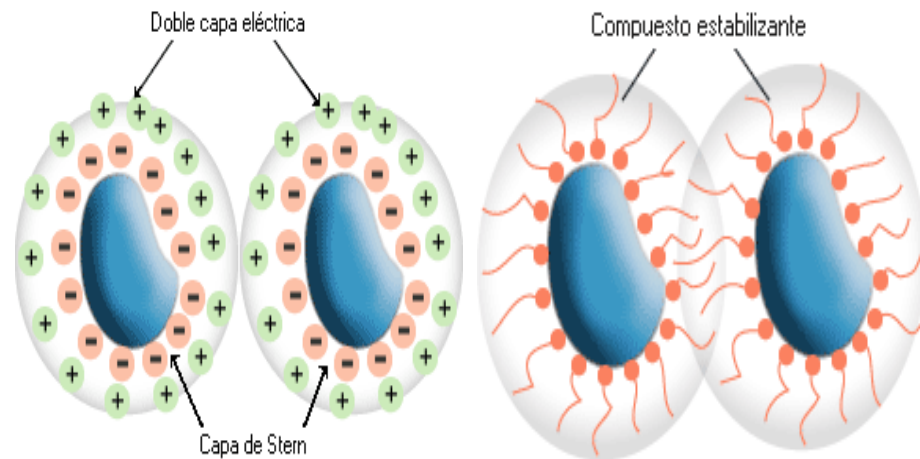


Figura 1.2: Mecanismos de estabilización. La figura de la izquierda esquematiza la estabilización eléctrica, mientras que la figura restante explica la estabilización estérica.

Al combinar ambos métodos de estabilización se le denomina estabilización electrostérica. La repulsión electrostática y la restricción estérica contribuyen a prevenir la agregación.

Sobre la estabilización coloidal existe una cantidad inmensa de literatura especializada (ver por ejemplo, [4, 7, 15] entre muchas), no es el objetivo principal de esta sección (ni del trabajo de tesis) profundizar en el tema. De manera general, la estabilización eléctrica está asociada íntimamente con la teoría de la doble capa eléctrica y la estabilización estérica está ligada fuertemente al fenómeno de adhesión. Recientemente una novedosa técnica de estabilización se desarrolla, y cuyo mecanismo es distinto a los de interacción de revestimiento (repulsión eléctrica, estérica), en esta metodología se tiene una mezcla de macropartículas neutras (coloides) y nanopartículas altamente cargadas que se aglomeran alrededor de las primeras formando un halo de nanopartículas, obteniéndose una interacción repulsiva entre macropartículas [17].

1.3. Hidrodinámica coloidal

Recordemos que los coloides se mueven a través de un fluido (solvente), y por tanto, existe una hidrodinámica inherente de las partículas coloidales. Al moverse las macropartículas generan un campo de velocidades en el fluido y, en consecuencia, se manifiesta una interacción (dinámica) entre ellas distinta a las estáticas. Consideraremos un solvente con las siguientes características:

Viscoso El tensor de esfuerzos $\overleftrightarrow{\Pi}$ se escribe como una combinación lineal de un tensor con traza (parte isótropa) y el otro sin ella (parte anisótropa), a saber, $\Pi_{ij} = -p\delta_{ij} + d_{ij}$ en donde p es la presión hidrostática y d_{ij} es el esfuerzo cortante que aparece cuando el fluido se encuentra en movimiento.

Incompresible La densidad ρ_s del solvente no se modifica por los cambios en la presión y $D\rho_s/Dt = 0$, donde $D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla$ es la derivada material.

Newtoniano Consideremos un fluido viscoso, isótropo, sin efectos de memoria y que la deformación de un elemento del fluido no es considerable, por lo tanto, el esfuerzo cortante tiene una relación lineal con el tensor de deformación $\overleftrightarrow{\epsilon}$, a saber, $d_{ij} = 2\mu(\epsilon_{ij} - 1/3\delta_{ij}\epsilon_{kk})$ con μ el coeficiente de viscosidad cortante o simplemente viscosidad.

En nuestro estudio consideraremos que el solvente se encuentra en reposo. La dinámica de un fluido newtoniano, viscoso e incompresible se rige por las ecuaciones de Navier-

Stokes [5]:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \text{ (Flujo incompresible)} \quad (1.1a)$$

$$\frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\frac{1}{\rho_s} \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F}^{ext}, \quad (1.1b)$$

donde p la presión hidrostática⁵ del solvente, ρ_s la densidad de masa del solvente, \mathbf{F}^{ext} las fuerzas externas aplicadas sobre el solvente y \mathbf{u} el campo de velocidades del solvente. El papel del solvente es ejercer fuerzas de fricción hidrodinámicas sobre las macropartículas.

Las condiciones de frontera se establecen en la superficie de las macropartículas. Las condiciones de frontera más comunes (y simples) son la condición de «stick» (pegado) donde se establece que la componente paralela (tangencial) de la velocidad del fluido se anula en la superficie de la macropartícula, y la condición de «slip» (deslizamiento) que es el caso cuando la componente normal (perpendicular) de la velocidad del fluido se anula. Diferentes tipos de condiciones de frontera más elaboradas se construyen ya sea mezclando las condiciones de stick y slip, o bien, de acuerdo a ciertas características físicas: por ejemplo, la penetrabilidad de las macropartículas o cuando las macropartículas son gotas.

Cuando el solvente carece de macropartículas se dice que se encuentra *libre* y se caracteriza por la velocidad \mathbf{u}_∞ y la presión p_∞ . En general los coloides tendrán forma arbitraria soliendo referir a sus dimensiones a través de alguna longitud característica L , v.g., si los coloides son esféricos la longitud característica puede elegirse entre el diámetro o el radio. Las cantidades características se utilizan para rescribir las ecuaciones de Navier-Stokes sin dimensiones, útil para resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales, pero aún más importante, por que se define un parámetro fundamental en la dinámica de fluidos: *el número de Reynolds* R_E . Usando las cantidades características se definen las variables adimensionadas como se muestra a continuación:

$$\mathbf{r}^* = \frac{\mathbf{r}}{L} \quad \mathbf{u}^* = \frac{\mathbf{u}}{|\mathbf{u}_\infty|} \quad t^* = t \frac{|\mathbf{u}_\infty|}{L} \quad p^* = (p - p_\infty) \frac{L}{\mu |\mathbf{u}_\infty|}$$

por lo que las ecuaciones de Navier-Stokes adimensionadas son:

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0, \quad (1.2a)$$

$$R_E \frac{D\mathbf{u}^*}{Dt^*} = -\nabla^* p^* + \nabla^{*2} \mathbf{u}^* \quad (1.2b)$$

⁵En dinámica de fluidos se utiliza el tensor de stress $\mathbf{\Pi}$ para describir las fuerzas superficiales sobre alguna determinada frontera (v.g. la superficie de una esfera). Usualmente el tensor de stress es anisótropo y para fluidos newtonianos se expresa como $\mathbf{\Pi} = p\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{S}$, es decir, una parte isotrópica $p\mathbf{I}$ y una parte no-isotrópica $2\mu\mathbf{S}$.

donde se define el número de Reynolds:

$$R_E \equiv \frac{\rho_s |\mathbf{u}_\infty| L}{\mu}.$$

El número de Reynolds es de suma importancia ya que de acuerdo a su valor se regirá la dinámica del fluido, en los sistemas coloidales en general se cumple la relación $R_E \ll 1$, en este régimen los efectos viscosos dominan a los efectos inerciales. En términos de parámetros característicos, $R_E \ll 1$ se cumple gracias a que las macropartículas y la velocidad de flujo son pequeñas, e.g., para una esfera de un radio de 0,5 micras con una típica velocidad de flujo de 10^{-6}ms^{-1} en agua a 20°C el número de Reynolds es 5×10^{-7} [4].

Mencionamos en líneas anteriores que consideraremos al solvente originalmente en reposo, con ello nos referimos a un flujo incidente de solvente nulo, por tanto, el campo de velocidades en el solvente \mathbf{u} es enteramente producido por el movimiento de las partículas que conforman la fase dispersa. El movimiento de cada partícula en el solvente provoca un patrón de flujo que afecta el movimiento de las otras partículas, y en consecuencia, la dinámica del sistema de las partículas que conforman la fase dispersa se caracteriza por las interacciones hidrodinámicas mediadas por la fase continua. Considerando que el campo de velocidades se encuentra en estado estacionario ($\partial\mathbf{u}/\partial t = 0$) y con la condición de bajos números de Reynolds —que hace que los términos inerciales sean despreciables, $R_E \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = 0$ — las ecuaciones de Navier-Stokes que describen la dinámica del solvente, ya con variables con dimensiones son:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \tag{1.3a}$$

$$\nabla p = \mu \nabla^2 \mathbf{u}. \tag{1.3b}$$

La aproximación anterior (estado estacionario y bajos números de Reynolds) se le denomina *flujo de arrastre* (creeping flow). Las ecuaciones anteriores (denominadas ecuaciones lineales de Stokes) son las ecuaciones hidrodinámicas fundamentales en los sistemas coloidales y son el punto de partida de estudios de investigación en sedimentación, simulación coloidal, electrólitos y difusioforesis. En el régimen de flujo de arrastre, la fuerza hidrodinámica sobre una partícula debido a las velocidades traslacional y rotacional del resto de ellas, sigue una relación lineal con las velocidades (rotacional y traslacional) de las partículas de la fase dispersa, esto es:

$$\mathbf{F} = \overleftrightarrow{\mathbf{R}}\mathbf{U} \tag{1.4}$$

donde \mathbf{F} y \mathbf{U} son vectores de $6N$ componentes, representando las fuerzas y las velocidades, sobre cada una de las N macropartículas respectivamente. El tensor (matriz) de

resistencia $\vec{\mathbf{R}}$ es de $6N \times 6N$, y depende de la forma geométrica y de la configuración espacial de las macropartículas. El problema hidrodinámico se reduce a encontrar el tensor de resistencia y, este cálculo resulta sumamente complicado, aún en la geometría mas simple que es considerar a las macropartículas esferas. Como se mostrará en el capítulo siguiente, nuestro esquema teórico predice la existencia del tensor movilidad (el inverso del tensor de resistencia), por lo que tomaremos expresiones explícitas de cálculos puramente hidrodinámicos del tensor resistencia [9, 10, 11] de sistemas desordenados [12, 13, 14]. Para evaluar estas expresiones dado un potencial de interacción (estático), es necesario calcular (numéricamente) la función de distribución radial $g(r)$ de equilibrio, para ello utilizamos la ecuación de Ornstein-Zernike en el espacio de Fourier y recursivamente obtenemos (aproximadamente) la solución deseada [19].

Sedimentación

Imagínese un vaso de leche, ponga una gotitas de jugo de limón; se percatará que inmediatamente se formaran grumos cada vez mas grandes hasta que consiguen suficiente masa para decantar por efecto del campo gravitacional terrestre: el limón induce una fuerza atractiva entre las macropartículas de la leche provocando su agregación. A la decantación inducida por la acción del campo gravitacional terrestre de partículas coloidales se le denomina *sedimentación*. Este fenómeno es útil para encontrar la resistencia (fricción) que ofrece el solvente al movimiento de las macropartículas a través de una propiedad importante que es la velocidad de sedimentación, velocidad terminal o movilidad colectiva y, con ella se encuentra la fuerza ejercida sobre las macropartículas.

Esfera rígida aislada

Este ejemplo situa al sistema coloidal en el régimen infinitamente diluido y es la situación mas simple y fundamental [6]. Consideren una esfera rígida aislada de radio a bajo un flujo uniforme $U\mathbf{e}_x$, el origen de coordenadas en el centro de la esfera y con las condiciones de frontera: $\mathbf{u} = 0$ en la esfera y $\mathbf{u} = -U\mathbf{e}_x$ en infinito. Resolviendo las ecuaciones de Navier-Stokes (1.3) se obtiene el campo de velocidades del solvente:

$$\mathbf{u} = \mathbf{U} - \frac{3}{4}a \frac{\mathbf{U} + \mathbf{n}(\mathbf{U} \cdot \mathbf{n})}{r} - \frac{1}{4}a^3 \frac{\mathbf{U} - 3\mathbf{n}(\mathbf{U} \cdot \mathbf{n})}{r^3}.$$

La figura (1.4) muestra el campo de velocidades \mathbf{u} del solvente. La fuerza ejercida (fuerza de arrastre) sobre la esfera debido al solvente es conocida como la *ley de Stokes* $F_S = 6\pi\mu aU$, esta relación se ha cotejado experimentalmente y es válida hasta números de Reynolds del orden de 0,1 [5]. En este ejemplo se supone que la esfera se encuentra

estática y el solvente en movimiento lo que es completamente equivalente a considerar el solvente estático y la esfera en movimiento, este último estadio es adecuado en las dispersiones coloidales. Un punto a resaltar es que, para mantener el movimiento de la esfera es necesaria una interacción permanente sobre ella, de lo contrario en algún instante se detendría: la fuerza de arraste (Stokes) es una propiedad dinámica y aparecerá únicamente con el movimiento.

En experimentos de sedimentación comúnmente se hace uso de la fuerza gravitacional terrestre para mantener en movimiento la(s) macropartícula(s); en el caso simple de la esfera rígida, al balancearse la fuerza gravitacional y la fuerza de arraste se obtiene la velocidad de sedimentación que coincide con la velocidad terminal $\mathbf{U} = b\mathbf{F}$, en donde $\mathbf{F} = \rho_s g$ es la fuerza gravitacional terrestre por unidad de volumen y $b = \frac{1}{6\pi\mu a}$ se define como *movilidad de Stokes*. La fuerza \mathbf{F} , como se mencionó en líneas anteriores, no necesariamente es la fuerza gravitacional terrestre, ejemplos impactantes y sofisticados son los experimentos de microgravedad ⁶; en condiciones de gravedad baja el *efecto Marangoni* o *migración termocapilar* en gotas líquidas es notable. El efecto Marangoni (figura 1.3) es el movimiento inducido por la acción de un gradiente de temperatura ($\mathbf{F} \sim \nabla T$) y la velocidad de sedimentación es en dirección del gradiente de temperatura.

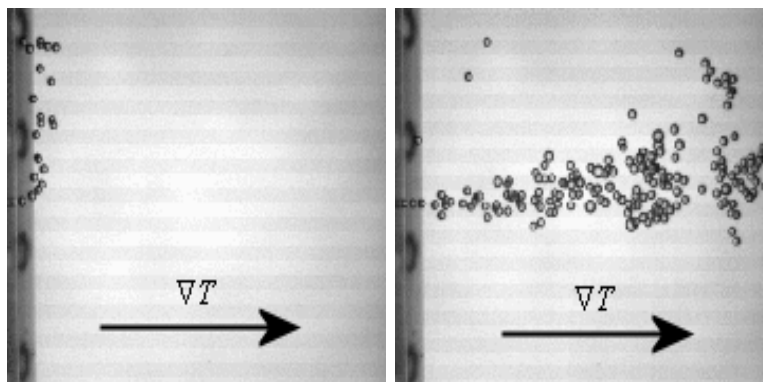


Figura 1.3: Esquema del efecto Marangoni (termocapilaridad). Un conjunto de gotas en condiciones de gravedad cero se colocan inicialmente cerca de una pared que se encuentra a una temperatura T_1 (dibujo de la izquierda), la pared opuesta se encuentra a una temperatura T_2 tal que $T_1 < T_2$, lo que establece un gradiente de temperatura, que a su vez, induce la migración de las gotas a la zona más caliente, como se muestra en el dibujo de la derecha.

⁶<http://microgravity.grc.nasa.gov>

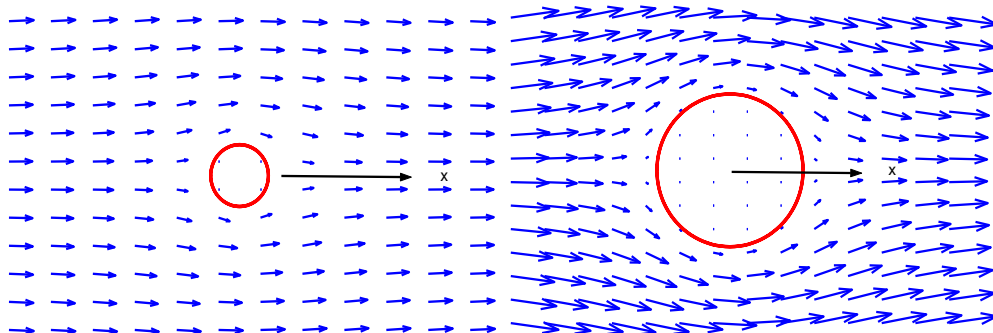


Figura 1.4: Campo de velocidades del solvente (proyección al plano xy) producido por una esfera de radio a . La velocidad del flujo a distancias muy grandes es $\mathbf{U} = U\mathbf{e}_x$ y en la esfera $\mathbf{u} = 0$. El esquema de la derecha muestra con detalle las líneas de flujo alrededor de la esfera.

Efecto de la concentración en la velocidad de sedimentación

Si el sistema coloidal no se encuentra infinitamente diluido el movimiento de una macropartícula se ve afectado por el movimiento del resto: es un problema de muchos cuerpos. En la figura 1.4 se muestra el rango de perturbación del solvente provocado por el movimiento de una esfera rígida, en general el rango de perturbación es de un diámetro de la esfera, por lo que otra esfera pasando a distancias mayores no sufrirá alguna perturbación. En coloides conforme se incrementa la concentración disminuye la distancia media entre macropartículas y, por tanto, las interacciones hidrodinámicas influyen en la dinámica, haciéndola sumamente compleja. La velocidad de sedimentación de un sistema de N macropartículas con argumentos puramente hidrodinámicos es una labor compleja [7], Batchelor [9] encuentra en un sistema diluido de macropartículas esféricas la velocidad media de sedimentación dado por $\mathbf{U} = \mathbf{U}_0(1 - 6,55\Phi)$ en donde se muestra la dependencia en la fracción de volumen Φ ; relaciones empíricas para sistemas densos de N macropartículas esféricas se han encontrado de la forma $\mathbf{U} = \mathbf{U}_0(1 - \Phi/p)^q$ donde p y q son parámetros de ajuste [4] y aún más recientemente expresiones analíticas ([14] y referencias incluidas) muestran un excelente acuerdo con resultados experimentales. En general se encuentra que la difusión colectiva se relaciona con la velocidad de sedimentación (movilidad colectiva) a través de la relación de Einstein [4]:

$$D_C = b_C \frac{\partial \Pi}{\partial \Phi},$$

donde Π es la presión osmótica y la movilidad colectiva definida como sigue:

$$\frac{b_C}{b_{C0}} = \frac{|\mathbf{U}|}{|\mathbf{U}_0|},$$

donde $b_0 = 1/3\pi\eta\sigma$. En este trabajo de tesis utilizaremos, para esferas duras coloidales, la movilidad obtenida en la referencia [14] dada por la expresión:

$$\frac{\mathbf{U}}{\mathbf{U}_0} = \frac{b}{b_0}$$

$$b^* = \frac{(1 - \Phi)^3}{1 + 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3},$$

con $b_0 = 1/6\pi\eta\sigma$ la movilidad de Stockes. Esta movilidad colectiva concuerda perfectamente con la movilidad de Batchelor en el límite diluido y aceptablemente con resultados experimentales tanto en el régimen diluido como en el régimen semidiluido.

Para coloides interactuantes la

1.4. Fenómenos foréticos

En una dispersión coloidal se entenderá como un *fenómeno forético* al transporte efectivo de las partículas dispersas inducido por:

1. Fuerzas externas: campo eléctrico o campo magnético.
2. Fuerzas termodinámicas: gradiente de temperatura, gradiente de concentración.

se les denomina fuerzas termodinámicas por que son producto de un gradiente de alguna cantidad termodinámica (v.g. densidad) y un tanto en analogía con la usual fuerza mecánica que es producto de un gradiente de un cierto potencial. Un ejemplo simple es la ley de Fick $J = -D\nabla n$, en donde n es la densidad de partículas, D es el coeficiente de difusión y J es el flujo de partículas, esta relación cuantifica el transporte efectivo de partículas y la dirección de migración: de la zona de mayor densidad a la zona de menor densidad, es decir, en sentido contrario a la dirección del gradiente de densidad de partículas. Dependiendo de la fuerza externa (o termodinámica) es la denominación gramatical que se le da al fenómeno de transporte, así anteponiendo la palabra que denomina la naturaleza de la fuerza se agrega la palabra -fóresis, v.g. fuerza eléctrica + foresis = electroforesis. Foretico es una palabra (dentro del jergal científico) derivada de foresis y, esta a su vez de la voz griega *foros*, que significa *arrastre a través de*. El estudio

de los fenómenos foréticos se reducirá en su momento dentro de la tesis a electroforesis y termoforesis, las líneas siguientes disponen brevemente los conceptos mencionados.

El fenómeno de termoforesis aparece cuando se presentan inhomogeneidades en la temperatura en gases, líquidos puros o en dispersiones, trayendo consigo, la migración de las partículas constituyentes, en particular, en mezclas binarias de gases (líquidos) este fenómeno es mas evidente: las componentes suelen migrar en direcciones contrarias. En la literatura se encuentra el termino termodifusión o efecto Ludwig-Soret para el flujo de masa en un sistema complejo de una fase, generalmente un líquido[18] al menos binario, por ejemplo una solución polimérica; termodifusión también se aplica para dispersiones coloidales en las cuales se ha mostrado que depende fuertemente de la composición de la interfase del soluto con el solvente. Por otro lado, se utiliza el término termoforesis en aerosoles, en donde se tienen partículas suspendidas en gas. Las inhomogeneidades en la temperatura inducen inhomogeneidades en la concentración, por lo que el flujo difusivo contendrá las dos contribuciones. En esta tesis se estudia el transporte coloidal (macropartículas) y las palabras *foresis* y *difusión* pueden usarse indistintamente ya que representan el mismo fenómeno: el transporte de materia⁷. A lo largo de este documento se utilizarán las palabras *termoforesis* y *difusioforesis*, la primera representado el transporte de materia (macropartículas) inducido por gradientes de temperatura y el segundo al transporte de materia (macropartículas) por gradientes de concentración. Entre las múltiples utilidades y potenciales aplicaciones, que proporciona el control de los gradientes de temperatura en sistemas coloidales, podrían ser: la creación de nuevos materiales (campo naciente, inexplorado y promisorio), el saneamiento del aire, microelectrónica, separación de materiales e inclusive los flujos inducidos por gradientes de temperatura son una posible explicación del mecanismo de creación de las primeras biomoléculas [5,6]. Por otra parte, la electroforesis, se manifiesta cuando se tienen macropartículas cargadas y se aplica un campo eléctrico externo que induce un movimiento migratorio de acuerdo a la carga que tengan la macropartículas. La electroforesis se utiliza para separar los componentes de una solución coloidal, por ejemplo, las proteínas de la sangre, y es un mecanismo usado ampliamente principalmente en sistemas biológicos. Es de sobra conocida la importancia que tiene este proceso y, las múltiples tecnologías asociadas de fabricación y caracterización en la ciencia de materiales.

⁷Etimológicamente foresis viene del griego *foros* y difusión del latín *difure*, ambas significan lo mismo

Bibliografía

- [1] R. Chang, *Química*, McGraw Hill Interamericana, México, 2003.
- [2] J. C. Kotz y P. M. Treichel, *Química y reactividad química*, Thompson, México, 2003.
- [3] T. Brown, H. E. LeMay and B. E. Bursten, *Química la ciencia central*, Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1993.
- [4] R. Hunter , *Foundations of Colloids Science*, Oxford, New York, 2001.
- [5] B. K. Shivamoggi, *Theoretical Fluid Dynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- [6] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics (Course of Theoretical Physics: Volume 6)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1987.
- [7] T. G. M. Van de Ven, *Colloidal Hydrodynamics*, Colloidal Science: a series of monographs, Academic Press, London, 1989.
- [8] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, Fifth Printing, London, 1995.
- [9] G. K. Batchelor *J. Fluid. Mech.* **52** (1972) 245.
- [10] B. U. Felderhof *Physica A***84** (1976) 557-568. B. U. Felderhof *Physica A***84** (1976) 577-590.
- [11] R. B. Jones and R. Schmitz *Physica A***149** (1988) 373-394.
- [12] B. U. Felderhof *J. Phys. A: Math. Gen.***11** (1978) 929-937.
- [13] J. F. Brady and L. J. Durlofsky *Phys. Fluids***31** (1988) 717-727.

- [14] H. Hayakawa y K. Ichiki *Phys. Rev.* **B51** (1995) R3815-R3818.
- [15] C. N. Likos *Physics Reports* **348** (2001) 267.
- [16] R. H. French *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2000) 2117.
- [17] V. Tohver, J. E. Smay, A. Braem, P. V. Braun and J. A. Lewis, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **98** (2001) 8950.
- [18] E. Bringuier y A. Bourdon, *PRE* **67** (2003) 011404-1.
- [19] H. H. Homeier, S. Rast, H. Krienke, *Comp. Phys. Comm.* **92** (1995) 188.

Capítulo 2

Termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio

One of the principal objects of theoretical research
in any department of knowledge
is to find the point of view from which
the subject appears in its greatest simplicity

J. Willard Gibbs

La termodinámica fuera de equilibrio tal como se presenta en de Groot & Mazur [2], restringe su rango de validez principalmente a fenómenos lineales como la ley de Fick, la ley de Fourier o la ley de Ohm; en el transcurso del capítulo se mostrará la aplicabilidad de la termodinámica fuera de equilibrio «más allá» del equilibrio local [5] y se justificará la denominación de *mesoscópica*. El principal objetivo del capítulo es establecer las bases teóricas de la difusión de macropartículas bajo la influencia de las interacciones entre macropartículas, fuerzas externas y termodinámicas.

2.1. Equilibrio local

La termodinámica establece las bases teóricas necesarias para la descripción de las propiedades macroscópicas de los sistemas que se encuentran en equilibrio; cantidades termodinámicas tales como energía y la temperatura adquieren un significado preciso, sin embargo, fuera del equilibrio la termodinámica pierde aplicabilidad y, con ello, las variables termodinámicas dejan de tener significado. La extensión natural es estudiar

sistemas fuera de equilibrio —pero «ceranos» al equilibrio (termodinámica fuera de equilibrio [2])— basandonos en el concepto de *equilibrio local*. El concepto es simple: el sistema se considera compuesto de subsistemas tales que las reglas de la termodinámica usual se aplican. Para un mayor entendimiento del concepto de equilibrio local utilizado por la termodinámica fuera de equilibrio tomemos una cantidad termodinámica, digamos la entropía S , que de la ecuación de Gibbs en equilibrio depende de la energía E , el volumen V y el número de partículas N . Suponiendo la validez del equilibrio local la ecuación de Gibbs mantendrá su forma funcional en una pequeña región del espacio:

$$TdS = dE + pdV + \mu dN.$$

Los subsistemas en su estado interno deberán relajar al equilibrio rápidamente antes de cualquier cambio en la variables termodinámicas, de esta manera la dependencia funcional entre las variables intensivas y extensivas es la misma que en el equilibrio.

Sin embargo, existen situaciones físicas como la relajación de vidrios y polímeros, flujo en medios granulares y la dinámica de coloides, donde la hipótesis de equilibrio local no se cumple; la principal característica en los mencionados sistemas es la similitud entre las escalas macroscópica y microscópica, que usualmente involucra tiempos de relajación lentos. Los *efectos inerciales* en procesos de difusión son quizá los más simples e ilustrativos ejemplos de variables lentas: el relajamiento de la distribución de velocidades y los cambios en la densidad ocurren a la misma escala de tiempo y, en consecuencia, el equilibrio local nunca se alcanza, por tanto, la necesidad de teorías fundamentales como la teoría cinética para una correcta descripción. Aún así, es posible aplicar los métodos de la termodinámica fuera de equilibrio a las mencionadas situaciones físicas, extendiendo el concepto de equilibrio local [5] al elegir un conjunto de variables relevantes del sistema. En secciones posteriores se explicará detalladamente dicha extensión de la termodinámica fuera de equilibrio.

2.2. Por qué la denominación de mesoscópica?

Los fundamentos de la mecánica estadística (fuera de y en equilibrio) se basan en la ecuación de Liouville que se asocia con la dinámica Hamiltoniana. El sistema se describe totalmente por sus coordenadas $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ y momentos conjugados $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ que forman el espacio fase $\mathbf{X} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$, un punto en el espacio fase nos proporciona un estado del sistema. Se habla en general de sistemas de muchas partículas (al menos $N_A = 10^{23}$) interactuando entre sí: un problema de muchos cuerpos cuya dinámica Hamiltoniana deviene en complejidad e imposibilidad de cálculo. La esencia de la mecánica estadística radica en definir la función de densidad de probabilidad $f(\mathbf{X}, t)$

del espacio fase, es decir, darle un carácter probabilístico a la evolución del sistema, esto no es del todo cierto ya que la dinámica Hamiltoniana es completamente determinista. La densidad de probabilidad f sigue una *ley de conservación* (*ecuación de continuidad*) de la forma

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial t} f \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} f \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} f \right),\end{aligned}\quad (2.1)$$

substituyendo las *ecuaciones de Hamilton*

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \quad \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}},$$

en la ley de conservación de la probabilidad se obtiene la *ecuación de Liouville*:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \\ &= -\left\{ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right\} f \\ &= -L f\end{aligned}$$

donde L es el operador de Liouville. La solución formal de esta ecuación es $f(\mathbf{X}, t) = e^{-tL} f(\mathbf{X}, 0)$, donde e^{-tL} es el operador temporal de Liouville.

En sistemas complejos —como una dispersión coloidal— las cantidades promediadas del conjunto de partículas que conforman el sistema conllevan a múltiples aproximaciones. Para ilustrar la dificultad de los sistemas complejos, abordemos la aproximación más simple del hamiltoniano de una dispersión coloidal: un sistema en equilibrio de dos componentes interactuantes: la fase dispersa (soluto) y la fase continua (solvente). Denotando K_d, K_c (V_d, V_c) como la energía cinética (potencial) de las fases dispersa y continua, y denotando V_{d-c} como la energía potencial entre las componentes de la fase dispersa y la fase continua. El hamiltoniano se escribe como sigue:

$$H = K_d(\mathbf{p}_d) + K_c(\mathbf{p}_c) + V_d(\mathbf{r}_d) + V_c(\mathbf{r}_c) + V_{d-c}(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_c)$$

donde \mathbf{p} y \mathbf{r} son los momentos y las coordenadas de las partículas tanto de la fase dispersa como las de la fase continua; por simplicidad se desprecian efectos rotacionales y vibracionales y se consideran partículas esféricas. Una variable dinámica requerirá un promedio sobre todo el volumen fase:

$$\langle A, t \rangle = \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) e^{-tL} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, 0) \quad (2.2)$$

la integración no es trivial (aún con las condiciones de simetría impuestas) y dependerá de las características físicas intrínsecas del solvente y del soluto; la integración numérica se vuelve inaplicable debido a la enorme cantidad de partículas; una forma de sortear este problema es pasar a otro nivel de descripción tomando en cuenta la relevancia de las variables dinámicas y el estudio teórico de interés; así por ejemplo, el movimiento Browniano en su forma más simple se describe con la ecuación de Langevin, en donde el solvente funge como un baño térmico induciendo en el soluto una fuerza estocástica, producto de las fluctuaciones térmicas, que en consecuencia justifican el movimiento aleatorio de las partículas del soluto. Por otra parte, el solvente se considera continuo, cuantificado por su viscosidad, lo cual se traduce en fricción sobre las partículas del soluto.

En este trabajo de tesis el concepto *mesoscópico* se introduce como lo enuncia van Kampen [13]: *...la descripción estocástica en términos de variables macroscópicas...esta incluye tanto leyes deterministas como fluctuaciones alrededor de las variables macroscópicas*. Dado que las partículas brownianas son de naturaleza mesoscópica, la descripción dinámica requiere de un tratamiento mesoscópico en términos de una función de distribución de probabilidad, cuya evolución temporal se rige por las ecuaciones de *Fokker-Planck* y *Smoluchowski*. Las ecuaciones anteriores son la base de una descripción mesoscópica, con ellas extraemos información macroscópica de las ecuaciones de los momentos de la distribución de probabilidad.

La termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio (TMFE) obtiene ecuaciones de Fokker-Planck siguiendo las reglas de la termodinámica fuera de equilibrio y asumiendo equilibrio local a nivel mesoscópico. Al introducir del concepto de «grados internos de libertad» se amplía la aplicación de la termodinámica fuera de equilibrio a situaciones extremadamente fuera de equilibrio. Cuando se dice «extremadamente fuera de equilibrio» se refiere a situaciones fuera de equilibrio en las cuales el concepto de equilibrio local es insuficiente.

2.3. Movimiento Browniano

Desde el punto de vista tradicional¹, el movimiento Browniano (MB) es el movimiento aleatorio de macropartículas dispersas en un fluido, esto es, macropartículas dispersas en un fluido compuesto de partículas—mucho más pequeñas y ligeras que las dispersas—que colisionan de manera aleatoria con las macropartículas. Sin embargo, el concepto de MB se utiliza en situaciones físicamente distintas: reacciones químicas, un oscilador armónico pateado por una fuerza aleatoria, el movimiento rotacional de macropartículas

¹Brown en 1900 descubrió partículas de polen moviéndose en forma errática.

dipolares, etc. La sección presente no pretende dar un estudio amplio y detallado del MB sino únicamente un bosquejo por intermedio de la ecuación de Langevin (cuya construcción es intuitiva) y, de la susodicha, mostrar la equivalencia con la ecuación de Fokker-Planck, la última ecuación es importante para los propósitos de esta tesis ya que, de los métodos de la termodinámica fuera de equilibrio, y usando el concepto de grados internos de libertad [2], se encontrarán ecuaciones de Fokker-Planck que asegurarán la descripción correcta, desde este esquema, del movimiento browniano.

La aproximación más usada para describir el movimiento browniano es la aproximación de Langevin, donde se introduce el efecto de las fluctuaciones del medio continuo en las ecuaciones de movimiento de las macropartículas a través de términos aleatorios (fuentes de ruido). Tomemos, por simplicidad, la ecuación de Langevin de una partícula [14, 15] :

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + A(t) \quad (2.3)$$

donde v es la velocidad de la partícula browniana, m su masa, ζ la fricción que ejerce el medio continuo sobre la partícula. La ecuación de Langevin es un balance de fuerzas en donde el primer término del lado derecho de la ecuación de Langevin, $-\zeta v$, corresponde al balance de fuerzas hidrodinámico de una esfera sólida moviéndose en un fluido viscoso. La relación lineal en la velocidad surge de establecer el régimen de flujo de arrastre. El segundo término $A(t)$ es *ruido blanco gaussiano*² y corresponde a una fuerza estocástica —generada por las fluctuaciones del fluido viscoso— sobre la partícula browniana. El primer momento de $A(t)$ es cero mientras que el segundo se halla delta correlacionado, esto es, $\langle A(t)A(t') \rangle = B\delta(t - t')$: estrictamente esto no es del todo cierto, ya que las colisiones no son instantáneas. En general, cualquier evento (físico, químico, económico, etc) descrito por la ecuación de Langevin (unidimensional o multivariable, lineal o no lineal) es movimiento browniano y, aún más general, si el evento describe un proceso de Markov caerá en esta categoría.

La solución formal de la ecuación (2.3) es la siguiente

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{\zeta t}{m}} + \frac{e^{-\frac{\zeta t}{m}}}{m} \int_0^t d\tau e^{\frac{\zeta \tau}{m}} A(\tau),$$

dada la condición inicial, $v(t=0) = v_0$.

²Ruido blanco gaussiano es una distribución gaussiana (v.g. $P(x) = de^{ax^2+bx+c}$) que cumple las siguientes condiciones para sus acumulantes (momentos): (i) $\langle P(x_1) \rangle = 0$, (ii) $\langle P(x_1 x_2) \rangle = B\delta(x_1 - x_2)$, (iii) $\langle P(x_1 \cdots x_n) \rangle = 0$ para $n > 2$.

El promedio temporal del cuadrado de la solución a la ecuación de Langevin es la velocidad cuadrática media:

$$\langle v(t)^2 \rangle = v_0^2 e^{-\frac{2\zeta t}{m}} + \frac{B}{\zeta m} (1 - e^{-\frac{\zeta t}{m}}),$$

en donde B es la intensidad de la fuerza fluctuante; a tiempos largos—mucho más grandes que el tiempo de colisión de las partículas pequeñas—el requerimiento físico es que el sistema necesariamente llega al equilibrio térmico, y en consecuencia, por el teorema de equipartición de la energía $\langle v(t)^2 \rangle = kT/m = B/\zeta m$: el balance entre la fricción del medio viscoso ζ que tiende inmovilizar la macropartícula y la fuerza fluctuante (que la impulsa) se establece a través de $B = \zeta kT$, el resultado es un *teorema de fluctuación-disipación*, i.e., un compromiso entre habilitar o no, el movimiento de las macropartículas. Expresiones que conectan variables fluctuantes y observables macroscópicas se conocen como teoremas de fluctuación-disipación (FD) y relacionan las fluctuaciones espontáneas de un sistema en equilibrio y el parámetro que caracteriza los aspectos disipativos de un proceso irreversible[14, 15].

El movimiento browniano de una partícula es (quizá en física) el ejemplo más antiguo de un proceso de Markov (sin memoria), i.e., el ambiente estadístico de la dinámica del sistema browniano se rige por las ecuaciones de Fokker-Planck. En las siguientes líneas se muestra, partiendo de la ecuación de Langevin multivariable, la ecuación de Fokker-Planck [15]. Definimos un conjunto de variables que describen un sistema browniano $\mathbf{X} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ (por ejemplo, las posiciones y velocidades de las partículas brownianas) y definimos la distribución de probabilidad $f(\mathbf{X}, t)$ en el espacio de variables \mathbf{X} en un cierto instante de tiempo t . Por supuesto, la función de distribución se conserva en el espacio \mathbf{X} y, por tanto, cumple con lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= 0, \\ \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial t} f \right) &= 0. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Nuestras ecuaciones de movimiento se conjuntan en la ecuación de Langevin multivariable que, escribimos como sigue :

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial t} = \mathbf{v}(\mathbf{X}) + \mathbf{A}(t) \tag{2.5}$$

donde $\mathbf{A}(t)$ es una función aleatoria (ruido) de distribución gaussiana, a la cual se referirá como fuerza estocástica generalizada; el primer momento de la fuerza estocástica

generalizada es cero y el segundo momento se halla deltacorrelacionado con intensidad \mathbf{B} . El término \mathbf{v} representa alguna función de \mathbf{X} que, entre otras cosas, puede representar la dependencia lineal en la velocidad de la fricción de una esfera en un fluido.

El siguiente paso es sustituir la ecuación (2.5) en la ecuación de conservación de la probabilidad:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \{\mathbf{v}(\mathbf{X})f + \mathbf{A}(t)f\}.$$

En ausencia de una fuerza estocástica se obtiene $\frac{\partial f}{\partial t} = -\bar{L}f$, donde $\bar{L} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot (\mathbf{v}(\mathbf{X})f)$, la solución de esta ecuación es $f(\mathbf{X}, t) = f(\mathbf{X}, \tau) \exp(-\bar{L}(t - \tau))$. Rescribiendo nuestro problema con fuerza estocástica en términos del operador \bar{L} e integrando sobre el tiempo se obtiene:

$$f(\mathbf{X}, t) = e^{-tL}f(\mathbf{X}, 0) - \int_0^t d\tau e^{-(t-\tau)L} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \mathbf{A}(\tau)f(\mathbf{X}, \tau),$$

sustituyendo f en el término $\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \{\mathbf{A}(t)f\}$ de la ecuación (2.5), se tiene:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{X}, t) &= -\bar{L}f(\mathbf{X}, t) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \{\mathbf{A}(t)f(\mathbf{X}, t)\} \\ &+ \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \mathbf{A}(t) \int_0^t d\tau e^{-(t-\tau)L} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \mathbf{A}(\tau)f(\mathbf{X}, \tau), \end{aligned} \quad (2.6)$$

promediando sobre el ruido obtenemos la *ecuación de Fokker-Planck (FP)*:

$$\frac{\partial}{\partial t} f = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{X})f + \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \mathbf{B} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} f, \quad (2.7)$$

donde $f \equiv \langle f(\mathbf{X}, t) \rangle$. Por ejemplo, considérese el caso de una partícula browniana gobernada por la ecuación de Langevin (2.3), donde identificamos lo siguiente: $\mathbf{X} \rightarrow v$, $\mathbf{v} \rightarrow v\zeta$ y $\mathbf{B} \rightarrow \zeta kT$ (teorema FD), con ello la ecuación de Fokker-Planck es:

$$\frac{\partial}{\partial t} f = -\frac{\partial}{\partial v} v\zeta f + \zeta kT \frac{\partial^2}{\partial v^2} f.$$

En líneas posteriores mostraremos como nuestra teoría deriva ecuaciones de FP sin invocar un teorema FD y, para conseguirlo, se plantea el estado estacionario, resolviendo a continuación para la función de probabilidad. Por ejemplo, la ecuación de FP para

una partícula sin un gradiente de temperatura en el estado estacionario nos lleva a lo siguiente:

$$0 = P\mathbf{U} + \frac{kT}{m} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{U}},$$

resolviendo la ecuación diferencial:

$$P = \exp \frac{m}{2kT} U^2,$$

de las propiedades de la función gaussiana se obtiene $\langle U^2 \rangle = kT/m$ que es compatible con el teorema FD, aún cuando no aparezca de manera explícita la fricción.

2.4. TMFE de una dispersión coloidal

En esta sección se define el sistema coloidal de estudio y se muestra detalladamente la aplicación de los conceptos de grados de libertad internos, además se justifica la aplicación del concepto de equilibrio local en situaciones extremadamente fuera de equilibrio. Los trabajos teóricos en los que se aplica el esquema de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio a las dispersiones coloidales no ha seguido un orden sistemático, en las siguientes líneas mostramos los trabajos representativos sobre el tema en orden cronológico:

1953 Ilya Prigogine y Peter Mazur introducen el concepto de grados internos de libertad [1].

1962 En la obra clásica de de Groot y Mazur [2], con el concepto de grados de libertad internos y los métodos de la termodinámica fuera de equilibrio, se encuentra la ecuación de Fokker-Planck que describe el movimiento browniano de una partícula en el espacio de velocidades (partícula de Rayleigh) en un baño térmico a temperatura fija.

1994 Se obtiene, para el movimiento browniano en la presencia de un gradiente de temperatura, la ecuación de Fokker-Planck de una partícula [3].

1998 Generalización: ecuación de Fokker-Planck para el movimiento browniano de N partículas en un gradiente de temperatura. Se introduce el *postulado de la entropía de Gibbs* [4].

- 1999** Se discuten los efectos inerciales en el movimiento browniano desde el punto de vista de la termodinámica fuera equilibrio sin tomar en cuenta fuerzas externas, gradientes de temperatura e interacciones directas. Se reconoce el ambiente *mesoscópico* del sistema [8].
- 2001** Se muestra cómo el equilibrio local en un espacio de variables relevantes es aplicable en situaciones extremadamente fuera de equilibrio, en particular, los procesos de difusión [5].
- 2002** Se estudia la dinámica de partículas brownianas interactuantes; la interacción estática directa es a nivel de dos partículas; se obtiene la presión osmótica en función de la interacción y se acuña el término *termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio* [9].
- 2002** Régimen difusivo de partículas brownianas interactuantes bajo un gradiente de temperatura; los procesos de transporte de masa (difusión colectiva y térmica) se presentan en el nivel de descripción de interacciones estáticas a pares [6].
- 2003** Artículo de revisión en donde se conjuntan los posibles escenarios que alberga una dispersión coloidal. Se enfatiza la hidrodinámica coloidal y se fundamenta desde el punto de vista de la TMFE la difusión de Stokes-Einstein. [10].
- 2004** Se encuentran perfiles de concentración de una dispersión de coloides debilmente cargados, permitiendo observar las desviaciones del caso ideal (formula barométrica) y del caso en que la interacción estática está presente. Además, se obtiene el comportamiento de las difusiones colectiva y térmica debido a las interacciones estáticas. [11].
- 2005** Se muestran los avances más recientes que extienden la aplicabilidad de los conceptos termodinámicos en los regímenes mesoscópico e irreversible [12].

En las siguientes secciones se encuentra la ecuación de Fokker-Planck en el caso general de movimiento browniano simultáneo de N partículas con interacciones estáticas (fuerzas externas y directas) así como bajo un gradiente de temperatura, tal y como se reporta en [10] y siguiendo la metodología presentada en la referencia [4]. El sistema teórico que se aborda muestra suficientes elementos para considerarse una descripción realista de una dispersión coloidal.

Grados internos de libertad termodinámicos de la dispersión coloidal

Considérese una dispersión coloidal de densidad total $\rho = \rho_M + \rho_{sol}$, donde ρ_M y ρ_{sol} son las densidades de las macropartículas de soluto y del solvente, respectivamente. El medio continuo (baño térmico) se encuentra en reposo, el volumen V de la dispersión es fijo y las macropartículas tienen una masa fija m . En equilibrio (total) la ecuación de Gibbs, considerando el sistema de dos componentes (macropartículas y solvente), es:

$$d(\rho s) = \frac{1}{T}d(\rho e) - \frac{1}{T}\mu_M^e d\rho_M^e,$$

donde e y s son la energía y la entropía por unidad de masa de la dispersión, μ_M y ρ_M el potencial químico y la densidad de las macropartículas respectivamente. Si se impone un gradiente de temperatura el sistema perderá su estado de equilibrio. Si el sistema está en tal estado que el equilibrio local es aplicable la ecuación de Gibbs conserva su forma funcional, por ejemplo, las cantidades termodinámicas serán una funcional de la posición:

$$d(\rho s(\mathbf{r})) = \frac{d(\rho e(\mathbf{r}))}{T(\mathbf{r})} - \frac{\mu_M(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})}d\rho_M(\mathbf{r})$$

En sistemas coloidales existe gran similitud entre las escalas microscópicas y macroscópicas, es decir, existen variables internas con tiempos de relajación «lentos», lo que hace inaplicable el equilibrio local. La idea de grados de libertad internos termodinámicos radica en encontrar un conjunto de variables necesarias para especificar el estado del sistema y, de allí, considerar que las cantidades locales son funciones de este conjunto de variables. En nuestro estudio supondremos al conjunto de coordenadas y velocidades de las macropartículas como grados internos de libertad termodinámicos.

Sean \mathbf{R}_i las posiciones y velocidades del centro de masas de cada una de las N macropartículas; el estado del sistema se especifica por un punto del espacio de velocidades y coordenadas $\Gamma = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{U}_1, \mathbf{U}_2, \dots, \mathbf{U}_N)$; la densidad de probabilidad a un tiempo t del espacio Γ es $P^N = P^{(N)}(\Gamma, t)$, cantidad que cumple con la condición de normalización:

$$\int P^N d\Gamma = 1.$$

La dispersión coloidal tiene una densidad de masa:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_{sol} + \rho_M(\mathbf{r}, t) = \rho_{sol} + \int d\Gamma \sum_i m \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_i) P^N(\Gamma, t),$$

donde $\rho_M(\mathbf{r}, t)$ es la densidad de masa de las macropartículas. Dado que el volumen del contenedor es constante, que hay un flujo de calor suministrado, no hay reacciones químicas, las variables extensivas que se consideran son la energía y la densidad de masa $NmP^N(\Gamma, t)$ de las macropartículas, entonces, la ecuación de Gibbs que describe la dispersión coloidal es:

$$\delta S = \int d\mathbf{r} \frac{\delta \rho e(\mathbf{r}, t)}{T(\mathbf{r})} - Nm \int d\Gamma \Theta(\Gamma, t) \delta P^N(\Gamma, t), \quad (2.8)$$

aquí $\Theta(\Gamma, t)$ es la función de Massieu conjugada³ a la densidad NmP^N . Ahora bien, se desconoce la forma explícita de la función de Massieu por lo que, para hallar una expresión en términos de la densidad de probabilidad, se hará uso del postulado de la entropía de Gibbs:

$$S = k \int d\Gamma P^N(\Gamma, t) \ln \frac{P^N(\Gamma, t)}{P_{e.l.}^N(\Gamma)} + S^{e.l.}, \quad (2.9)$$

donde $P_{e.l.}^N$ y $S^{e.l.}$ son la densidad de probabilidad y la entropía en equilibrio local y k la constante de Boltzmann. La entropía en equilibrio local obedece la ecuación de Gibbs usual:

$$\delta S^{e.l.} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta \rho e(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} - \frac{\mu_M(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} \delta \rho_M(\mathbf{r}) \right), \quad (2.10)$$

en donde $\mu_M(\mathbf{r})$ es el potencial químico de las macropartículas por unidad de masa en equilibrio local a una temperatura $T(\mathbf{r})$. Tomando la diferencial del postulado de la entropía de Gibbs y comparando con la ecuación de Gibbs, se obtiene una forma de la función de Massieu en términos de las densidades de probabilidad fuera de equilibrio y en equilibrio local y del potencial químico, esto es:

$$\Theta(\Gamma, t) = \frac{k}{Nm} \ln \frac{P^N(\Gamma, t)}{P_{e.l.}^N(\Gamma)} + \Theta^{e.l.}(\Gamma), \quad (2.11)$$

con

$$\Theta^{e.l.}(\Gamma) = \frac{1}{N} \sum_i \frac{\mu_M(\mathbf{R}_i)}{T(\mathbf{R}_i)}. \quad (2.12)$$

Como puede apreciarse, la función de Massieu en equilibrio local no depende el espacio de velocidades.

³También se le denomina variable conjugada entrópica o potencial termodinámico entrópico.

Hasta esta instancia aparentemente las interacciones estáticas directa y externa (así como el gradiente de temperatura) no contribuyen a la función de Massieu, sin embargo, se debe enfatizar que las densidades de probabilidad en y fuera de equilibrio llevan en forma implícita esa información, para clarificar un poco este punto veamos lo siguiente. En equilibrio total (sin gradientes de concentración y temperatura) la densidad de probabilidad está dada por el ensamble canónico:

$$P_{e.t.}^N = \frac{1}{N!} \exp \left\{ \frac{F^N - H^N}{kT} \right\}, \quad (2.13)$$

donde T es la temperatura del solvente, H^N el hamiltoniano y F^N la energía libre de las N macropartículas con las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} H^N &= \sum_i \frac{1}{2} m \mathbf{U}_i^2 + \sum_i V_i, \\ F^N &= Nm f_M(T, \rho_M^e), \end{aligned}$$

donde $\rho_M^e = Nm/V$ es la densidad en equilibrio de las macropartículas, f_M la energía libre por macropartícula y por unidad de masa y la contribución de las interacciones estáticas V_{ij}^{dir} y V_i^{ext} (las interacciones directa y externa, respectivamente), englobadas en V_i como sigue:

$$V_i = \sum_j^N (V_{ij}^{dir} (1 - \delta_{ij}) + V_i^{ext} \delta_{ij}), \quad (2.14)$$

ya que no estamos considerando las autoenergías. La energía libre se puede escribir como $f_M(T, \rho_M^e) = \mu_M - p_M / \rho_M^e$, donde el potencial químico y la presión de las macropartículas están en equilibrio local. La densidad de probabilidad en equilibrio local toma la forma:

$$P_{e.l.}^N = \prod_i \frac{1}{N!} \exp \left\{ \frac{m\mu_M(\mathbf{R}_i) - mp_M(\mathbf{R}_i) / \rho_M^e - \frac{1}{2} m \mathbf{U}_i^2 - V_i}{kT} \right\};$$

con la ecuación anterior tenemos una forma alternativa de la función de Massieu al sustituirla en la expresión (2.11), esto es:

$$\begin{aligned} \Theta(\Gamma, t) &= \frac{k}{Nm} \ln P^N(\Gamma, t) + \frac{1}{N} \sum_i \frac{\mathbf{U}_i^2}{2T(\mathbf{R}_i)} \\ &+ \frac{1}{Nm} \sum_i \frac{V_i}{T(\mathbf{R}_i)} + \frac{1}{N} \sum_i \frac{p_M(\mathbf{R}_i)}{\rho_M^e T(\mathbf{R}_i)} + \frac{k}{m} \ln N, \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde de manera explícita ya aparecen las interacciones estáticas directa y externa, además de la presión en equilibrio local de las macropartículas.

Ecuación de continuidad mesoscópica de una dispersión coloidal

Considérese una dispersión coloidal compuesta por partículas de soluto esféricas interactuantes (refiriendonos a ellas, simplemente como coloides) de masa m , embebidas en un medio continuo (solvente) de viscosidad η que funciona como baño térmico inhomogéneo. Se considerará únicamente el movimiento traslacional de los coloides dejando a un lado efectos rotacionales y vibracionales. En resumen, nuestros coloides están en movimiento Browniano; sufren la acción de una interacción estática y una interacción externa; hay interacciones dinámicas mediadas por el solvente. Definido el sistema coloidal se postula una ecuación de conservación de la probabilidad $P^N = P^{(N)}(\Gamma, t)$ en el espacio $\Gamma = (\mathbf{R}_i, \mathbf{U}_i)$. A esta ecuación de conservación se le conoce como *ecuación de continuidad*, en ella se incluye la contribución de las interacciones estáticas. La expresión es la siguiente:

$$\frac{\partial P^N}{\partial t} + \sum_i^N \mathbf{U}_i \cdot \frac{\partial P^N}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{1}{m} \sum_{ij}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{R}_i} \cdot \frac{\partial P^N}{\partial \mathbf{U}_i} = - \sum_i^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_i} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{U}_i}^N, \quad (2.16)$$

donde se ha definido la cantidad entre paréntesis de la ecuación (2.14) como $V_{ij} = V_{ij}^{dir}(1 - \delta_{ij}) + V_i^{ext}\delta_{ij}$. Si el sistema está en equilibrio los flujos son nulos y la ecuación de continuidad mesoscópica es completamente análoga a la ecuación (2.1).

La ecuación anterior es, prácticamente, la ecuación de Fokker-Planck de macropartículas interactuantes brownianas con una fuerza externa y un gradiente de temperatura; sin embargo, falta conocer los flujos $\mathbf{J}_{\mathbf{U}_i}^N$ en el espacio de velocidades. De la ecuación de continuidad es posible obtener ecuaciones de continuidad reducidas integrando adecuadamente sobre el espacio Γ , mostremos este hecho. Sea el par $\mathbf{x}_i = (\mathbf{R}_i, \mathbf{U}_i)$ asociado a la i -ésima macropartícula de tal manera que el espacio fase es $\Gamma = \Gamma(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$; la densidad de probabilidad $P^s = P^s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s, t)$ reducida se encuentra de la siguiente manera:

$$P^s(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int^{N-s} P^N d\mathbf{x}_{s+1} \dots \mathbf{x}_N,$$

mientras que se definen los flujos reducidos por:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{U}_i}^s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int^{N-s} \mathbf{J}_{\mathbf{U}_i}^N d\mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N,$$

integrando la ecuación (2.16), las ecuaciones de continuidad reducidas se escriben de la siguiente manera:

$$\frac{\partial P^s}{\partial t} + \sum_i^N \mathbf{U}_i \cdot \frac{\partial P^s}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{1}{m} \int \sum_{ij}^s \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{R}_i} \cdot \frac{\partial P^N}{\partial \mathbf{U}_i} d\mathbf{x}_{s+1} \dots \mathbf{x}_N = - \sum_i^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_i} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{U}_i}^s. \quad (2.17)$$

La tesis presente se abocará a una ecuación reducida de una función de distribución de dos partículas, en concordancia con la aproximación de un potencial a pares y por simplicidad.

Producción de entropía y relaciones fenomenológicas

Los métodos de la termodinámica fuera de equilibrio nos proporcionan expresiones para los flujos en el espacio de velocidades, para este propósito es necesaria, una ley de conservación de flujo de la energía total, que escribiremos como sigue:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e = 0, \quad (2.18)$$

donde \mathbf{J}_e es el flujo de calor del sistema con sus alrededores. Siguiendo el programa de la termodinámica fuera de equilibrio: (i) se calcula la producción de entropía en el sistema, (ii) se establecen las relaciones fenomenológicas lineales entre los flujos y las fuerzas termodinámicas.

Producción de entropía

La razón de cambio de la entropía total del sistema se obtiene de la ecuación de Gibbs, esto es:

$$\frac{dS}{dt} = \int d\mathbf{r} \frac{1}{T(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - Nm \int d\Gamma \Theta(\Gamma, t) \frac{\partial P^N(\Gamma, t)}{\partial t}. \quad (2.19)$$

Al sustituir las ecuaciones (2.18) y (2.16) en la ecuación anterior se puede escribir la razón de cambio de la entropía como la suma de dos contribuciones:

$$\frac{dS}{dt} = \left\{ \frac{dS}{dt} \right\}_e + \left\{ \frac{dS}{dt} \right\}_i,$$

la primera contribución es la entropía suministrada al sistema por sus alrededores, esto es:

$$\left\{ \frac{dS}{dt} \right\}_e = - \int dA \mathbf{n} \cdot \frac{\mathbf{J}_e}{T},$$

con el vector unitario \mathbf{n} en dirección normal a la superficie del solvente. El segundo término de la razón de cambio de la entropía se interpreta como la producción total de entropía generada por la dispersión:

$$\left\{ \frac{dS}{dt} \right\}_i = \int d\Gamma \sigma_\Gamma$$

y en donde la fuente de entropía fuerte tiene la siguiente expresión:

$$\sigma_{\Gamma} = - \sum_i \left\{ \frac{m}{\rho_M(\mathbf{R}_i)} P^N \mathbf{J}_{e,i} \cdot \frac{\nabla T(\mathbf{R}_i)}{T(\mathbf{R}_i)^2} - \mathbf{J}_{U_i} \cdot k \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_i} \ln \left(\frac{P^N}{P_{el}^N} \right) \right\}.$$

La segunda ley de la termodinámica exige que la producción de entropía sea una cantidad positiva y, más aún, de acuerdo con la termodinámica fuera de equilibrio, la fuente de entropía fuerte debe ser positiva definida, $\sigma_{\Gamma} \geq 0$. La fuente de entropía es de la forma $\sum_k = J_k \nabla X_k$ en donde los flujos disipativos J_k están acoplados y los gradientes ∇X_k son sus respectivas *fuerzas termodinámicas* conjugadas.

Relaciones fenomenológicas

La termodinámica fuera de equilibrio establece relaciones fenomenológicas entre los flujos disipativos y la fuerzas termodinámicas, estas relaciones para la dispersión coloidal son:

$$\begin{aligned} \frac{m}{\rho_M(\mathbf{R}_i)} P^N \mathbf{J}_{e,j} &= - \sum_i \left\{ \mathbf{L}_{T_i T_j} \cdot \frac{\nabla T_i}{T_i^2} - k \mathbf{L}_{T_i U_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_i} \ln \left(\frac{P^N}{P_{el}^N} \right) \right\}, \\ \mathbf{J}_{U_j} &= - \sum_i \left\{ \mathbf{L}_{U_i T_j} \cdot \frac{\nabla T_i}{T_i^2} - k \mathbf{L}_{U_i U_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_i} \ln \left(\frac{P^N}{P_{el}^N} \right) \right\}, \end{aligned}$$

en donde por simplicidad se define $T_i = T(\mathbf{R}_i)$. Los coeficientes de las ecuaciones anteriores, \mathbf{L} son tensores de segundo rango que cumplen las relaciones de reciprocidad de Onsager-Casimir; los flujos escritos de esta manera muestran un acoplamiento en las diferentes posiciones de las macropartículas. Con las relaciones fenomenológicas se tiene una expresión para el flujo disipativo \mathbf{J}_{U_j} , sustituyendo este flujo en la ecuación de continuidad se obtiene la ecuación de Fokker-Planck de N macropartículas:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial P^N}{\partial t} + \sum_i^N \mathbf{U}_i \cdot \frac{\partial P^N}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{1}{m} \sum_{ij}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{R}_i} \cdot \frac{\partial P^N}{\partial \mathbf{U}_i} \\ &= \sum_{ij}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_i} \cdot \left\{ \overleftrightarrow{\gamma}_{ij} \cdot P^N \frac{\nabla T_j}{T_j} + \overleftrightarrow{\beta}_{ij} \cdot \left(P^N \mathbf{U}_j + \frac{k T_j}{m} \frac{\partial P^N}{\partial \mathbf{U}_j} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Los tensores que acompañan a la ecuación de Fokker-Planck están definidos como:

$$\overleftrightarrow{\gamma}_{ij} = \frac{\mathbf{L}_{U_i T_j}}{P^N T_j}, \quad (2.21)$$

$$\overleftrightarrow{\beta}_{ij} = \frac{m \mathbf{L}_{U_i U_j}}{P^N T_j}. \quad (2.22)$$

En secciones posteriores se establecerá el significado preciso de los tensores recién definidos. La ecuación de Fokker-Planck de N partículas se reduce a casos conocidos utilizando la técnica de ecuaciones reducidas, por ejemplo, si el sistema carece de interacciones estáticas la ecuación de Fokker-Planck para una ($s = 1$) macropartícula esférica es:

$$\frac{\partial P^1}{\partial t} + \mathbf{U}_1 \cdot \frac{\partial P^1}{\partial \mathbf{R}_1} = \frac{\overleftrightarrow{\gamma}_{11}}{T_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_1} \cdot P^1 \frac{\partial T_1}{\partial \mathbf{R}_1} + \overleftrightarrow{\beta}_{11} \frac{\partial}{\partial \mathbf{U}_1} \cdot \left\{ P^1 \mathbf{U}_1 + \frac{kT_1}{m} \frac{\partial P^1}{\partial \mathbf{U}_1} \right\},$$

este resultado se obtuvo en la referencia [3], en ella se consideró que los tensores $\overleftrightarrow{\beta}_{11}$ y $\overleftrightarrow{\gamma}_{11}$ son independientes de la velocidad y diagonales.

2.5. Transporte de materia en el régimen difusivo

Antes de entrar al régimen difusivo estableceremos un par de ecuaciones termohidrodinámicas: la ley de conservación de la masa y el balance de momento. La conservación de momento será de utilidad para encontrar los coeficientes de transporte y establecer el estado estacionario. Se trabajará con la ecuación de Fokker-Planck reducida de una partícula.

La *densidad de momento* de las macropartículas se define como sigue:

$$\rho_M \mathbf{U}_M = m \int \mathbf{U}_1 P^N d\mathbf{U}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

donde $\mathbf{U}_M = \mathbf{U}_M(\mathbf{R}, t)$ (por simplicidad se omite el subíndice del vector posición: $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1$) representa la velocidad promedio de todas las macropartículas, evidentemente la expresión anterior puede escribirse en términos de la densidad de probabilidad reducida de una macropartícula:

$$\rho_M \mathbf{U}_M = m \int \mathbf{U} P d\mathbf{U}, \quad (2.23)$$

por simplicidad se han omitido el subíndice en la velocidad, $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}$, y el supraíndice en la distribución de probabilidad, $P = P^1$. Por otra parte, la densidad de masa de las macropartículas se define de la siguiente manera:

$$\rho_M(\mathbf{R}, t) = m \int P d\mathbf{U}. \quad (2.24)$$

Ecuaciones termohidrodinámicas

Conservación de la masa

La ley de conservación de la masa se obtiene al aplicar la derivada temporal hidrodinámica⁴ a la densidad ρ_M y sustituir la ecuación de Fokker-Planck. Veamos este hecho. La derivada de la densidad es:

$$\frac{d\rho_M}{dt} = m \int \frac{dP}{dt} d\mathbf{U}.$$

o de manera equivalente:

$$\frac{\partial\rho_M}{\partial t} = m \int \frac{\partial P}{\partial t} d\mathbf{U},$$

sustituyendo la ecuación de Fokker-Planck reducida de una macropartícula en la derivada temporal hidrodinámica y, después de un álgebra sencilla se obtiene la *ley de conservación de la masa*:

$$\frac{\partial\rho_M}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_M \mathbf{U}_M), \quad (2.25)$$

donde $\partial/\partial\mathbf{R} \equiv \nabla$ y se toma el hecho de que el flujo en las velocidades decae rápidamente a cero con el incremento de la velocidad.

Conservación del momento

La derivada temporal hidrodinámica de la densidad de momento (2.23) trae como resultado:

$$\frac{\partial\rho_M \mathbf{U}_M}{\partial t} = m \int \mathbf{U} \frac{\partial P}{\partial t} d\mathbf{U},$$

sustituyendo la ecuación de continuidad reducida de una macropartícula en la ecuación anterior se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho_M \mathbf{U}_M}{\partial t} &= -m \int \mathbf{U} \mathbf{U} \cdot \nabla P d\mathbf{U} + \int \mathbf{U} \nabla V^{dir} \cdot \nabla_{\mathbf{U}} P^2 d\mathbf{R}_2 d\mathbf{U}_2 d\mathbf{U}_1 \\ &+ m \int \mathbf{U} \nabla V^{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{U}} P d\mathbf{U} + m \int \mathbf{U} \nabla_{\mathbf{U}} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{U}} d\mathbf{U} \end{aligned}$$

⁴La derivada temporal hidrodinámica se define como:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V}_M \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_M}$$

donde $\partial/\partial\mathbf{U} \equiv \nabla_{\mathbf{U}}$. Las integrales de la ecuación tienen la expresión final:

$$-m \int \mathbf{U} \mathbf{U} \cdot \nabla P d\mathbf{U} = -\nabla \cdot (\vec{\mathbf{P}}^C + \rho \mathbf{U}_M \mathbf{U}_M) \quad (2.26a)$$

$$\int \mathbf{U} \nabla V^{dir} \nabla_{\mathbf{U}} P^2 d\mathbf{R}_2 d\mathbf{U}_2 d\mathbf{U}_1 = - \int P^2 \nabla V^{dir} d\mathbf{R}_2 d\mathbf{U}_2 d\mathbf{U}_1 \quad (2.26b)$$

$$m \int \mathbf{U} \nabla V^{ext} \nabla_{\mathbf{U}} P d\mathbf{U} = -\frac{\rho_M}{m} \nabla V^{ext} \quad (2.26c)$$

$$m \int \mathbf{U} \nabla_{\mathbf{U}} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{U}} d\mathbf{U} = m \int \mathbf{J}_{\mathbf{U}} d\mathbf{U} \quad (2.26d)$$

donde $\vec{\mathbf{P}}^C$ es la parte cinética del tensor de presión. La integral que contiene el potencial directo a pares merece algunos comentarios. Si admitimos que la distribución reducida de dos macropartículas varía lentamente en el espacio de coordenadas es posible desarrollarla en serie de Taylor alrededor de la distancia entre macropartículas $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$, y de ello obtener lo siguiente:

$$\int P^2 \nabla V^{dir} d\mathbf{R}_2 \approx -\nabla \cdot \frac{m}{2} \int \mathbf{R}_{12} \mathbf{R}_{12} \frac{\nabla' V^{dir}}{R_{12}} \\ \int_0^1 P^2(\mathbf{R}_1 - [1 - \alpha] \mathbf{R}_{12}, \mathbf{R}_1 + \alpha \mathbf{R}_{12}, \mathbf{U}_1, \mathbf{U}_2, t) d\alpha d\mathbf{R}_{12}$$

donde $\nabla' \equiv \partial/\partial R_{12}$. Sustituyendo en (2.26b) se identifica la parte potencial $\vec{\mathbf{P}}^P$ del tensor de presiones dado por lo siguiente:

$$\vec{\mathbf{P}}^P = -\frac{m}{2} \int \mathbf{R}_{12} \mathbf{R}_{12} \frac{\nabla' V^{dir}}{R_{12}} \times \\ \int_0^1 P^2(\mathbf{R}_1 - [1 - \alpha] \mathbf{R}_{12}, \mathbf{R}_1 + \alpha \mathbf{R}_{12}, \mathbf{U}_1, \mathbf{U}_2, t) d\alpha d\mathbf{R}_{12} d\mathbf{U}_1 d\mathbf{U}_2.$$

Con los resultados obtenidos de las ecuaciones (2.26) y con la expresión para la parte potencial del tensor de presiones, el balance de momento es:

$$\frac{\partial \rho_M \mathbf{U}_M}{\partial t} = -\nabla \cdot (\vec{\mathbf{P}}^C + \vec{\mathbf{P}}^P + \rho \mathbf{U}_M \mathbf{U}_M) - \frac{\rho_M}{m} \nabla V^{ext} + m \int \mathbf{J}_{\mathbf{U}} d\mathbf{U}$$

o bien:

$$\rho_M \frac{\partial \mathbf{U}_M}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\mathbf{P}} - \frac{\rho_M}{m} \nabla V^{ext} + m \int \mathbf{J}_{\mathbf{U}} d\mathbf{U}.$$

donde $\vec{\mathbf{P}} \equiv \vec{\mathbf{P}}^C + \vec{\mathbf{P}}^P$ es el *tensor de presiones*. Para tener completa la ecuación de balance de momento se calcula la integral de flujo en el espacio de velocidades de las relaciones fenomenológicas, esto es:

$$m \int \mathbf{J}_U d\mathbf{U} = -\rho_M \vec{\gamma} \cdot \frac{\nabla T}{T} - \vec{\beta} \cdot (\rho_M \mathbf{U}_M)$$

en donde $\vec{\beta} \equiv \vec{\beta}_{11}$ y $\vec{\gamma} \equiv \vec{\gamma}_{11}$. Finalmente, la expresión de la conservación del momento es:

$$\rho_M \frac{\partial \mathbf{U}_M}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\mathbf{P}} - \frac{\rho_M}{m} \nabla V^{ext} - \rho_M \vec{\gamma} \cdot \frac{\nabla T}{T} - \vec{\beta} \cdot (\rho_M \mathbf{U}_M). \quad (2.29)$$

Régimen difusivo

Se ha mencionado en líneas anteriores que la corriente \mathbf{J}_U ocurre en el espacio de velocidades, por lo que es deseable expresarla en cantidades palpables. De nuestras ecuaciones termohidrodinámicas se identifica a $\mathbf{J}_D = \rho_M \mathbf{U}_M$ como la *corriente de difusión* de macropartículas, una cantidad macroscópica que contabiliza, por unidad de tiempo, el paso de macropartículas en la unidad de volumen.

El tensor $\vec{\beta}$ introduce una escala de tiempo y, con ello, en nuestro sistema se establecen dos regímenes:

$$\vec{\beta}^{-1} \begin{cases} \geq t & \text{Régimen inercial} \\ \ll t & \text{Régimen difusivo} \end{cases}$$

El interés de este trabajo doctoral es el régimen difusivo, con esta aproximación el término inercial de la ecuación de balance de momento (2.29) se puede despreciar y entonces:

$$\boxed{\mathbf{J}_D = -\vec{\mathbf{b}} \cdot \nabla \cdot \vec{\mathbf{P}} - \frac{\rho_M}{m} \vec{\mathbf{b}} \cdot \nabla V^{ext} - \frac{\rho_M}{m} \vec{\mathbf{b}} \cdot m \vec{\gamma} \cdot \frac{\nabla T}{T}.} \quad (2.30)$$

donde $\vec{\mathbf{b}} \equiv \vec{\beta}^{-1}$. La corriente de difusión es una generalización de la *ley de Fick* que retorna a la forma usual de esta ley si no hay gradientes de temperatura y fuerzas externas (o directas). Ya que se ha considerado que no hay flujo cortante (solvente en reposo) en nuestro sistema y que el solvente es isótropo, el tensor de presiones es diagonal y de la forma $\vec{\mathbf{P}} = p_M \vec{\mathbf{I}}$; en el régimen difusivo las densidades de probabilidad P^1 y P^2 están en equilibrio local, la primera de ellas es aproximadamente una maxweliana

mientras que la segunda será aproximadamente la función de distribución radial en equilibrio de las macropartículas $g(r) = g_e$ a una temperatura $T(\mathbf{R})$ y una densidad $\rho_M(\mathbf{R})$, de esta manera, p_M del tensor de presiones toma la forma final:

$$\begin{aligned} p_M &= \frac{\rho_M}{m} kT - \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\rho_M}{m} \right)^2 \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} g_e r^3 dr \\ &= n_M kT - \frac{2\pi}{3} n_M^2 \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} g_e r^3 dr \end{aligned} \quad (2.31)$$

en donde $n_M = \rho_M/m$ es la densidad de número de las macropartículas. Tomando el gradiente de la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} \nabla p_M &= kT \left[1 - \frac{4\pi}{3} \frac{n_M}{kT} \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} g_e r^3 dr \right] \nabla n_M \\ &+ \left[n_M kT - \frac{2\pi}{3} n_M^2 T \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} \frac{\partial g_e}{\partial T} r^3 dr \right] \frac{\nabla T}{T} \end{aligned}$$

sustituyendo esta última ecuación en (2.30) se tiene una forma alternativa del flujo de masa total:

$$\mathbf{J}_D = -\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_C \cdot \nabla n_M - n_M \overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} - n_M \overleftrightarrow{\mathbf{b}} \cdot \nabla V^{ext}, \quad (2.32)$$

en donde los tensores $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_C, \overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T$ que acompañan a las fuerzas termodinámicas tienen las expresiones siguientes:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T = kT \overleftrightarrow{\mathbf{b}} \cdot \frac{m \overleftrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}}{kT} + kT \overleftrightarrow{\mathbf{b}} \left[1 - \frac{2\pi}{3k} n_M \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} \frac{\partial g_e}{\partial T} r^3 dr \right] \quad (2.33a)$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_C = kT \overleftrightarrow{\mathbf{b}} \left[1 - \frac{4\pi}{3} \frac{n_M}{kT} \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} g_e r^3 dr \right]. \quad (2.33b)$$

El carácter tensorial es consecuencia de los tensores $\overleftrightarrow{\mathbf{b}}, \overleftrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}$ y estos a su vez de los coeficientes de Onsager, sin embargo, se desconoce su significado físico (si es que lo tienen). En las líneas siguientes identificaremos las diferentes cantidades desconocidas resultantes de la TMFE y cantidades físicas.

Discusión

El flujo difusivo (2.32) es un proceso colectivo, cuantifica de manera promedio el movimiento de la inmensa cantidad de macropartículas de la dispersión coloidal y, es un

indicador de un sistema fuera de equilibrio; si se realiza una comparación directa de la ecuación de flujo difusivo (2.32) con los resultados de la termodinámica irreversible usual [2], sugerirá identificar a los «coeficientes» que acompañan a las fuerzas termodinámicas como *coeficientes de transporte*: al tensor $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_C$ se le identifica como la *difusión colectiva* y al tensor $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T$ como la *difusión térmica*. Por otra parte, al dividir la ecuación (2.30) por la densidad se puede escribir de la forma siguiente:

$$\mathbf{u}_M = -\overleftrightarrow{\mathbf{b}} \cdot \left(\frac{m}{\rho_M} \nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{P}} + \nabla V^{ext} \right) - \frac{\overleftrightarrow{\mathbf{b}} \cdot m \overleftrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}}{T} \cdot \nabla T, \quad (2.34)$$

una comparación directa con el resultado de B. Felderhof [18] identifica a $\overleftrightarrow{\mathbf{b}}$ y $-\overleftrightarrow{\mathbf{b}} \cdot m \overleftrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}/T \equiv \overleftrightarrow{\mathbf{b}}_T$ como las *movilidades colectiva y térmica*: un punto a resaltar es la inclusión de la interacción estática directa ya que en la aproximación de B. Felderhof están ausentes. La característica tensorial de los coeficientes de transporte—o bien de las movilidades—aporta información geométrica de las macropartículas, sin embargo, es esencialmente diferente al tensor difusión ($\overleftrightarrow{\mathbf{D}} = kT \overleftrightarrow{\mathbf{b}}$) que se tiene como punto de partida en un análisis puramente hidrodinámico[16]; en el análisis de la TMFE las movilidades podrían interpretarse como cantidades intrínsecas de una cierta macropartícula ficticia donde se ha conseguido promediar las movilidades de cada macropartícula de alguna manera. Para un promedio de las movilidades tomando interacciones hidrodinámicas a pares, véase por ejemplo [19, 20, 21, 22, 23].

Interacción estática nula y límite diluido $\Phi \rightarrow 0$. En este caso extremo las interacciones hidrodinámicas—aunque presentes—no son relevantes ya que prácticamente se tiene el sistema de una macropartícula (aislada) en un medio continuo, este aislamiento—y el hecho de que estamos tomando tiempos difusivos—hace que la forma geométrica de la macropartícula no sea relevante y en consecuencia la movilidad colectiva deviene en la de Stokes $\mu_{C0} = 1/6\pi\eta\sigma_H$ donde η es la viscosidad del medio (solvente) y σ_H el diámetro hidrodinámico. De manera semejante se obtendrá una movilidad térmica límite μ_{T0} . Los coeficientes de difusión serán escalares y se escriben como sigue:

$$\begin{aligned} D_C &= D_S = kT\mu_{C0}, \\ D_T &= T\mu_{T0} + D_S, \end{aligned}$$

evidentemente, como se está tratando con una partícula aislada, D_C es la autodifusión D_S a tiempos largos de una partícula trazadora y de igual manera podemos decir que D_T es la autodifusión térmica a tiempos largos.

Interacciones estáticas pero en el límite diluido $\Phi \rightarrow 0$. Las movibilidades dependen de las interacciones dinámica y estática, sin embargo, las hidrodinámicas se consideran de corto alcance y la contribución más importante se dará por las interacciones estáticas, de tal manera que es posible hacer una expansión virial de la movilidad. En el caso particular de tener macropartículas esféricas los coeficientes de difusión son escalares:

$$\begin{aligned} D_C &= kT\mu_{C0}(1 + \mu_{C1}\Phi + \mathcal{O}(\Phi^2)), \\ D_T &= T\mu_{T0}(1 + \mu_{T1}\Phi + \mathcal{O}(\Phi^2)) + D_C, \end{aligned}$$

donde μ_{C1} y μ_{T1} son el primer coeficiente virial de la difusión colectiva y la térmica, respectivamente. Expresiones explícitas de μ_{C1} y μ_{T1} las proporciona Dhont [24].

Interacciones estáticas nulas. En ausencia de interacciones estáticas la dinámica coloidal se rige por las interacciones hidrodinámicas, el «promedio» de las movibilidades tiene información colectiva y conservan su carácter tensorial. Los coeficientes de difusión son:

$$\begin{aligned} \vec{D}_C &= kT\vec{\mu}_C, \\ \vec{D}_T &= T\vec{\mu}_T + \vec{D}_C, \end{aligned}$$

la difusión colectiva es la relación de Stokes-Einstein y las movibilidades se calculan con argumentos puramente hidrodinámicos.

Las expresiones de las difusiones colectiva y térmica obtenidas de la TMFE son generales en el sentido estricto de la inclusión de las interacciones dinámicas—aunque sólo como una predicción— y las interacciones estáticas directa y externa. La validez y alcance sólo se podrán mostrar de los casos particulares en los que se aplique la teoría. Cuando las interacciones estáticas directas (y las hidrodinámicas) se encuentran presentes, el coeficiente de difusión colectiva está dado por la ecuación (2.33b), que escrita en forma equivalente es:

$$\vec{D}_C = \vec{b} \left(\frac{\partial p_M}{\partial n_M} \right)_T, \quad (2.35)$$

donde

$$\left(\frac{\partial p_M}{\partial n_M} \right)_T = kT \left[1 - \frac{4\pi n_M}{3 kT} \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} g_e r^3 dr \right].$$

La ecuación (2.35) se identifica como una generalización de la *ecuación de Einstein* [17] (por el carácter tensorial) y en consecuencia la presión p_M de las macropartículas se identifica como la *presión osmótica*. Por otro lado, la difusión térmica es una cantidad poco comprendida y que ha tomado relevancia en los últimos años, consecuentemente una de las contribuciones de esta tesis es integrar las interacciones estáticas directas –desde el punto de vista mesoscópico– al flujo difusivo.

Finalmente, es sumamente importante destacar que la hidrodinámica de la dispersión la contienen totalmente los tensores de movilidad colectiva y térmica y que la TMFE predice la existencia de las últimas sin expresiones explícitas. Las movilidades se pueden calcular con argumentos puramente hidrodinámicos y encontrar expresiones simples haciendo aproximaciones de campo promedio. La contribución de este trabajo es incluir de manera sistemática las interacciones en el proceso de difusión en dispersiones de macropartículas. En este trabajo de tesis supondremos que las macropartículas son esféricas, el medio en el que se mueven es continuo, isótropo, de viscosidad constante η y se estudiarán dos casos de interacciones estáticas directas:

Interacción de esfera dura Este es un modelo de referencia y es esencial establecerlo.

Interacción de corto alcance El modelo explícito de interacción que se usará es un potencial tipo Yukawa.

Con los casos anteriores se estudia el comportamiento de la expresión virial de la presión osmótica obtenida de la TMFE, además, llevando la dispersión coloidal al estado estacionario se calcula el perfil de concentración. Los resultados obtenidos se comparan directamente con resultados experimentales disponibles.

Bibliografía

- [1] I. Prigogine, P. Mazur, *Physica* **XIX** (1953) 241.
- [2] S.R.D. Groot y P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [3] A. Pérez-Madrid, J. M. Rubí y P. Mazur, *Physica A* **212** (1994) 231.
- [4] J. M. Rubí y P. Mazur, *Physica A* **250** (1998) 253.
- [5] J. M. G. Vilar and J. M. Rubí, *P Natl Acad Sci USA* **98** (2001) 11081.
- [6] M. Mayorga, B. Dominguez, L. Romero-Salazar, *Mol. Phys.* **100** (2002) 3155.
- [7] J. Bafaluy, I. Pagonabarraga, J. M. Rubí y D. Bedeaux, *Physica A* **213** (1995) 277.
- [8] J. M. Rubí y A. Pérez-Madrid, *Physica A* **264** (1999) 492.
- [9] M. Mayorga, L. Romero-Salazar, J. M. Rubí, *Physica A* **307** (2002) 297.
- [10] M. Mayorga, O. A. Hernández-Flores, L. Romero-Salazar Recent Research Developments in Molecular Physics (2003) Ed. S.G. Pandalai (India: Transworld Research Network).
- [11] O. A. Hernández-Flores, M. Mayorga *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) S2071.
- [12] D. Reguera, J. M. Rubí and J. M. G. Vilar, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 21502-21515.
- [13] N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Segunda edición, 1992, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- [14] R. Balescu, *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*, 1975, John Wiley & Sons, inc. New York.

-
- [15] R. Zwanzig, *Nonequilibrium statistical mechanics*, 2001, Oxford University Press. New York.
- [16] T. G. M. Van de ven, *Colloidal hydrodynamics*, 1989, Academic Press Inc.
- [17] C. Van den Broeck, F. Lostak and H.N.W. Lekkerkerker, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 2006.
- [18] B. U. Felderhof, *Physica A* **235** (1997) 48.
- [19] A. J. C. Ladd, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 3484.
- [20] B. U. Felderhof *Physica A***84** (1976) 557-568. B. U. Felderhof *Physica A***84** (1976) 577-590.
- [21] R. B. Jones and R. Schmitz *Physica A***149** (1988) 373-394.
- [22] B. U. Felderhof *J. Phys. A: Math. Gen.***11** (1978) 929-937.
- [23] J. F. Brady and L. J. Durlofsky *Phys. Fluids***31** (1988) 717-727.
- [24] J. K. G. Dhont *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 1632-1631; J. K. G. Dhont *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 1642-1653.

Capítulo 3

Difusioforesis y termoforesis

Yo que siempre trabajo y me desvelo
por parecer que tengo de poeta
la gracia que no quiso darme el cielo.

Miguel de Cervantes y Saavedra.

Con los elementos de la TMFE discutidos en el capítulo anterior y estableciendo tanto el modelo de interacciones hidrodinámicas como el de interacciones estáticas, se dan expresiones de los coeficientes de difusión térmico y colectivo. Se estudian con minuciosidad las consecuencias en los fenómenos de difusioforesis (gradientes de concentración) y termoforesis (gradientes de temperatura), que produce la interacción directa efectiva entre macropartículas. Se considera una dispersión de macropartículas (soluto) esféricas, impenetrables y de tamaño uniforme, inmersas en un medio continuo (solvente) cuya viscosidades η_0 y conductividad térmica es λ_0 . En este capítulo iniciamos nuestro análisis en lo que establecemos como el coloide de referencia: el sistema de esferas duras coloidales. En este rubro, a diferencia de los líquidos, los resultados experimentales muestran una gran concordancia con los modelos teóricos, al menos en situaciones de equilibrio termodinámico. Una vez establecido el sistema de referencia, inmediatamente introducimos el efecto de las interacciones entre las macropartículas. A fin de reconocer los alcances de nuestro modelo realizamos cálculos de la presión osmótica y de perfiles de concentración bajo la acción de la fuerza gravitacional, ambos en sistemas de esferas duras coloidales y los comparamos con resultados experimentales; en contraparte, calculamos la difusión colectiva de macropartículas coloidales con interacciones estáticas (entre ellas y a pares) de corto alcance, cotejándose con resultados experimentales para encontrar

los parámetros de potencial óptimos. Como se mostrará en el transcurso del capítulo, nuestros resultados para coloides interactuantes son válidos (al menos) en los regímenes diluido (fracciones de volumen $\Phi \leq 0,1$) e infinitamente diluido ($\Phi = 0$, transporte de una partícula), esta última terminología ha ganado adeptos en la literatura científica y creemos que es un tanto más precisa.

3.1. Presión osmótica

La presión es un cantidad termodinámica (en equilibrio) medible, en una dispersión coloidal es producto de sus partes constitutivas: el soluto y el solvente. La contribución a la presión termodinámica debida a las partículas coloidales (soluto) se le denomina presión osmótica. En el capítulo anterior se encontró una expresión de la presión osmótica de tipo virial y que es una cantidad necesaria, dentro de nuestro esquema teórico, para encontrar las difusiones colectiva y térmica, por tanto es importante establecer la validez de la aproximación y, para ello, definir el potencial modelo de interacción a distancia. La presión osmótica tal y como se definió en el capítulo pasado es:

$$\begin{aligned}\Pi &\equiv p_M \\ &= n_M kT \left(1 - \frac{4\pi}{6} \frac{n_M}{kT} \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} g_e r^3 dr \right),\end{aligned}$$

o bien, de manera adimensional:

$$\begin{aligned}\Pi^* &= \frac{\Pi}{n_M kT} \\ &= 1 - \frac{4\pi}{6} \frac{n_M}{kT} \int \frac{\partial V^{dir}}{\partial r} g_e r^3 dr.\end{aligned}$$

Dado que se están empleando esferas de diámetro σ , mediremos las longitudes en terminos del diámetro de las esferas, esto es, $r = x\sigma$; con respecto al potencial modelo, proponemos la forma funcional $V^{dir} = \epsilon V$ en donde ϵ tiene unidades de energía y V dependerá sólo de la distancia adimensionada x , de lo anterior es evidente que ϵ/k tiene unidades de temperatura (Kelvins) y podemos utilizar esta cantidad como temperatura de referencia y así definir la temperatura T en términos de ella, es decir, $T^*\epsilon/k = T$. Con todo lo anterior, la expresión de la presión se reescribe de la siguiente manera:

$$\Pi^* = \frac{\Pi}{\Phi} \frac{v_0}{kT} = 1 + B\Phi,$$

donde $\Phi = n_M v_0$ es la fracción de volumen y $v_0 = \pi/6\sigma^3$ el volumen de una macropartícula y:

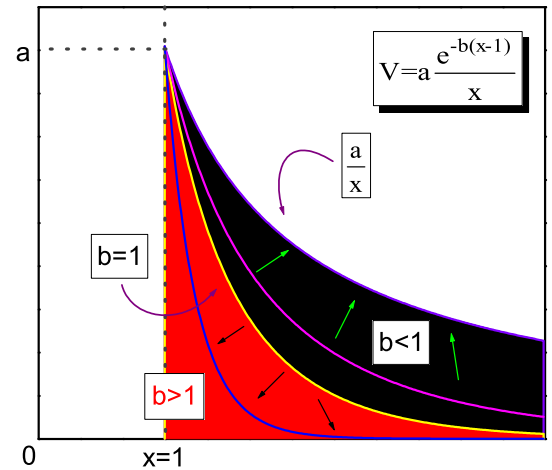
$$B = -\frac{4}{T^*} \int \frac{\partial V}{\partial x} g_e(x) x^3 dx.$$

Nuestra presión osmótica es muy semejante a la obtenida por C. Van den Broeck *et al.*[8] mediante una expansión virial de la presión osmótica, aparentemente nuestras expresiones se limitan hasta un segundo coeficiente virial, sin embargo esto dista de ser correcto: la cantidad B no es el segundo coeficiente virial y por tanto se arguye que nuestra aproximación tendrá un rango de validez más allá del régimen diluido. La comparación con resultados experimentales de esferas coloidales interactuantes nos dará bases para establecer con mayor precisión el rango en el cual nuestras aproximaciones describen dichos sistemas satisfactoriamente.

Potencial de interacción modelo El potencial de interacción (modelo) entre macropartículas coloidales se compondrá de una parte de esfera dura (interacción de contacto) ya que las macropartículas son impenetrables y una interacción a distancia del tipo Yukawa:

$$V = \begin{cases} \infty & x < 1 \\ a \frac{e^{-b(x-1)}}{x} & x > 1 \end{cases}.$$

Aún cuando nuestro potencial emula algunas propiedades de las esferas coloidales su asignación y expresión dentro de nuestro trabajo es puramente heurístico, de ello que los parámetros del potencial a y b sean cantidades libres ajustables.



ESQUEMA 3.1: Potencial de interacción entre macropartículas coloidales.

Sin embargo, como ya se mencionó algunas líneas atrás, los parámetros gobiernan la interacción: el parámetro a se interpreta como la intensidad del potencial fuera del punto de contacto, mientras que el parámetro b marca sustancialmente el dominio de acción (alcance del potencial). El esquema 3.1 muestra el comportamiento del potencial modelo, concluyéndose los siguientes:

1. La región negra representa la familia de curvas del potencial para valores de $b < 1$; el potencial tiende a A/x conforme b se incrementa. Un potencial del tipo A/x —por ejemplo el potencial electrostático—se le suele denominar «potencial de largo alcance», y con ello en mente, definiremos la región negra como la región de «largo alcance».
2. En la región gris ($b > 1$) las curvas caen rápidamente a cero, si b tiende a infinito el potencial tenderá a un potencial de esfera dura independientemente del valor de la barrera de potencial. A esta región la definimos como de corto alcance.
3. La curva que se obtiene con el valor $b = 1$, delimita la región de corto y largo alcance. Este trabajo de tesis se restringe a interacciones de corto alcance.

Ahora bien, con una forma explícita del potencial de interacción, la presión osmótica se expresa en la forma final:

$$\begin{aligned}\Pi^* &= 1 + 4\Phi g(x = 1^+) - 4\frac{\Phi}{T^*} \int \frac{\partial V}{\partial x} g_e(x) x^3 dx. \\ &= \Pi_{ed}^* + \Pi_{int}^*\end{aligned}\tag{3.1}$$

donde $g(x = 1^+) = \lim_{x \rightarrow 1^+} g(x)$. La presión osmótica se divide en dos partes: la contribución de esfera dura

$$\Pi_{ed}^* = 1 + 4\Phi g(x = 1^+)$$

y la contribución de las interacciones de corto alcance

$$\Pi_{int}^* = -4\frac{\Phi}{T^*} \int \frac{\partial V}{\partial x} g_e(x) x^3 dx.$$

La figura (3.1) ilustra la presión osmótica producto de nuestra aproximación teórica utilizando el potencial modelo. La línea $-\cdots-$ es nuestro resultado para esferas duras coloidales, la función de distribución radial $g(r)$ se obtuvo resolviendo numericamente la ecuación de Ornstein-Zernike bajo la relación de cerradura HNC, el resto de las líneas muestra el efecto de la interacción de corto alcance en las esferas coloidales a través de los parámetros de ajuste. En la figura (3.2) se muestran gráficas experimentales [11, 12] de esferas coloidales estabilizadas eléctricamente. La primera gráfica (izquierda, [11]) representa un sistema de esferas altamente cargadas, con una concentración de sal, c_{Sal} , suficiente para que la longitud de apantallamiento de Debye, λ_D , se reduzca considerablemente ($\lambda \sim c_{Sal}^{-1/2}$) emulando una interacción de esfera dura.

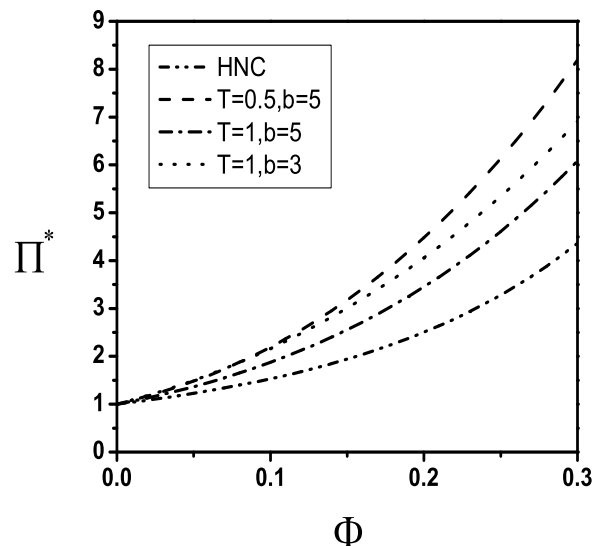


Figura 3.1: Se muestra el cambio que producen los parámetros del potencial en la presión osmótica.

La línea continua en la gráfica es la presión de un sistema de esfera dura; nuestros resultados teóricos están en completo acuerdo con estos resultados experimentales, esto es, $\Pi_{int}^* = 0$ y la parte de la presión osmótica de esfera dura es exactamente la de un sistema puro del mismo obtenida en teoría de líquidos (vease por ejemplo [7]).

Por otro lado, la gráfica de la derecha de la figura (3.2) muestra resultados experimentales de esferas coloidales estabilizadas eléctricamente [12], sin embargo, el comportamiento dista de modelarse con un sistema de esfera dura. La diferencia sustancial entre los sistemas estudiados en las gráficas es la cantidad de sal agregada, esto se puede interpretar con ayuda de nuestros resultados teóricos. Dado que las esferas coloidales están cargadas, la interacción entre un par de ellas es de largo alcance, la presencia de iones (sal) apantalla la interacción entre esferas cargadas tornándose en promedio una interacción de corto alcance, por tanto, una mayor concentración de sal en el sistema hace que la interacción entre esferas coloidales tienda a un modelo de esfera dura. Que la presión osmótica aumente con la disminución de sal agregada, significa que el alcance del potencial disminuye, y esto se cuantifica al aumentar el valor del parámetro b , sin embargo, el parámetro T^* proporciona el mismo efecto. Dentro de los alcances de la

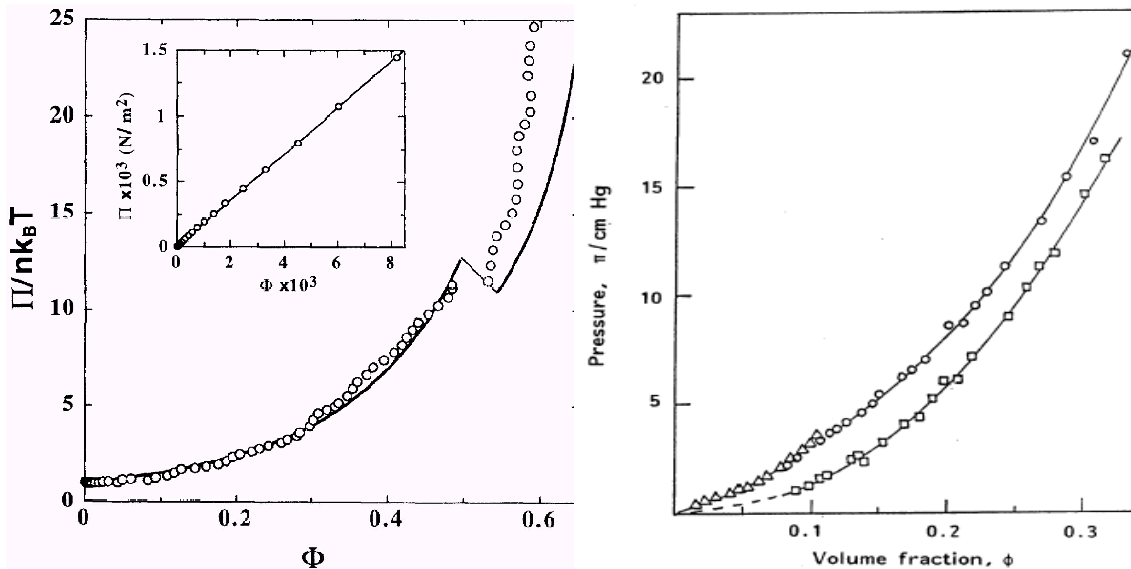


Figura 3.2: Presión osmótica de esferas duras cargadas. (Izquierda) Referencia [11]. (Derecha) Referencia [12]. Concentración de sal: $\circ 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\square 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Una mayor concentración de sal hace que las esferas cargadas tiendan a esferas duras, esto es, el alcance del potencial disminuye como se muestra en esta gráfica al aumentar el valor del parámetro b , sin embargo, se muestra como este se acopla al parámetro T .

teoría de Debye-Huckel se conoce perfectamente la relación entre la amplitud (T^*) y el alcance del potencial (b) a través de la longitud de Debye, sin embargo, generalmente este acoplamiento se desconoce.

3.2. Coeficientes de Difusión

En líneas anteriores, se afirmó que los sistemas coloidales están sometidos a movimiento Browniano y en general las macropartículas interactúan dinámicamente y estáticamente. Si el sistema coloidal carece de gradientes de temperatura (la migración es puramente por inhomogeneidades de la densidad) se pueden establecer diferentes tipos de constantes de difusioforesis:

Difusión de una macropartícula La dispersión coloidal se encuentra infinitamente diluida, las interacciones estáticas son despreciables y la migración de las macropartículas se da libremente y se cuantifica por el coeficiente de difusión de Stokes:

$D_0 = kT/6\pi\mu\sigma$, es decir, equivale al movimiento de un cuerpo en un medio viscoso: un efecto puramente hidrodinámico.

Autodifusión a tiempos finitos Se sigue el movimiento de una macropartícula (partícula trazadora) en presencia del resto de las macropartículas que constituyen la fase dispersa. El tiempo característico de la autodifusión tiene dos vertientes: primero, cuando el desplazamiento de la macropartícula es del orden del diámetro de la misma se le denomina «autodifusión a tiempos cortos», y segundo, cuando los desplazamientos son de muchos diámetros de macropartícula se le denomina «autodifusión a tiempos largos».

Difusión mutua o colectiva Es la descripción de la migración no de una macropartícula sino sobre el colectivo. La difusión colectiva es la difusión macroscópica se manifiesta en tiempos largos (régimen difusivo) y sigue la ley de Fick. Las interacciones estáticas juegan un papel primordial.

Nuestro estudio se enfoca a la difusión colectiva y cómo repercute en ella las interacciones. El caso de la migración inducida por un gradiente térmico es también un movimiento colectivo y por tanto el coeficiente de difusión térmico cuantifica dicho fenómeno colectivo. La termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio (TMFE) provee una descripción fenomenológica de la fase dispersa (la fase continua se incluye con un conjunto de parámetros), que de manera particular describe el transporte colectivo de masa (materia) en el régimen difusivo; el punto de partida de este capítulo es precisamente este régimen y por tanto el estudio de la difusión de las macropartículas que componen la fase dispersa.

El flujo difusivo total inducido tendrá en general tres contribuciones: fuerzas externas, gradientes de concentración y gradientes de temperatura, esto es, $\vec{J} = \vec{J}_D + \vec{J}_T + \vec{J}_{ext}$. De acuerdo con los resultados obtenidos con la TMFE [6] el flujo de macropartículas es:

$$\vec{J} = -\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_C \cdot \nabla\Phi - \Phi\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} - \Phi\overleftrightarrow{\mathbf{b}}_C \cdot \nabla(kTV_{ext}^*), \quad (3.2)$$

donde $\overleftrightarrow{\mathbf{b}}_C$ es la movilidad colectiva, $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_C$ el coeficiente de difusión colectiva y $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T$ el coeficiente de difusión térmica. Las fuerzas externas *no* definen un coeficiente de difusión, *únicamente* lo harán las fuerzas termodinámicas, por tanto, los únicos coeficientes de transporte son la difusión colectiva y la difusión térmica. Los coeficientes de transporte tienen la forma explícita siguiente:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_C = kT\overleftrightarrow{\mathbf{b}}_C(1 + \Phi f_C), \quad (3.3a)$$

$$\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T = kT\overleftrightarrow{\mathbf{b}}_C \cdot \left(\frac{\overleftrightarrow{\mathbf{a}}_T}{kT} + \overleftrightarrow{\mathbf{I}}(1 + \Phi f_T) \right), \quad (3.3b)$$

con \vec{a}_T la aceleración térmica y las funciones f_C y f_T definidas de la siguiente manera:

$$f_C = -\frac{8}{kT\sigma^3} \int_0^\infty \frac{\partial V^{ef}}{\partial r} g r^3 dr, \quad (3.4a)$$

$$f_T = -\frac{4}{k\sigma^3} \int_0^\infty \frac{\partial V^{ef}}{\partial r} \frac{\partial g}{\partial T} r^3 dr, \quad (3.4b)$$

y son en estas funciones donde recae la contribución de las interacciones estáticas en el proceso difusivo. Por otra parte, la hidrodinámica de las macropartículas se añade a nuestro formalismo a través de la movilidades colectiva \vec{b}_C y térmica \vec{b}_T , relacionadas por la expresión [19, 3]:

$$\frac{\vec{b}_C \cdot \vec{a}_T}{T} = -\vec{b}_T \quad (3.5)$$

La TMFE no proporciona una manera de calcular la movilidad colectiva (ni la aceleración térmica), sin embargo, de la ecuación de balance de momento (ver capítulo anterior) es posible identificarla como la fricción de arrastre o *interacciones hidrodinámicas* entre un par de macropartículas: el movimiento de las macropartículas induce una transferencia de momento a través del medio solvente que se refleja en una fuerza neta sobre todas. En dispersiones coloidales diluidas las interacciones hidrodinámicas son de poca importancia, en este estado del sistema las *interacciones estáticas* son las relevantes; en dispersiones coloidales concentradas la cercanía de las macropartículas promueve el mecanismo de transferencia de momento y en consecuencia la contribución de las interacciones hidrodinámicas es relevante [24]. En el análisis presente se consideran tiempos largos [?], $t \gg \tau = \sigma^2/4D_0$, en donde σ es el diámetro de las macropartículas y D_0 el coeficiente de difusión de Stokes.

3.2.1. Coeficiente de Soret

La difusión colectiva se mide experimentalmente sin mucha dificultad, sin embargo, la difusión térmica es una cantidad compleja de medir directamente. Para cuantificar la contribución del gradiente de temperatura en la migración de macropartículas se mide experimentalmente un coeficiente alternativo: el coeficiente de Soret. Para encontrar una definición del coeficiente de Soret se hace lo siguiente: la ecuación (3.2) se puede escribir de manera alternativa:

$$\vec{J} = \vec{D}_C \cdot \left(-\nabla\Phi - \Phi \vec{D}_C^{-1} \cdot \vec{D}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} - \Phi \vec{D}_C^{-1} \cdot \vec{b}_C \cdot \nabla(kTV_{ext}^*) \right), \quad (3.6)$$

y se define el *coeficiente de Soret* generalizado como la razón de los coeficientes de difusión térmica y difusión colectiva:

$$\vec{S}_T \equiv \frac{1}{T} \vec{D}_T \cdot \vec{D}_C^{-1},$$

las unidades correspondientes son K^{-1} . Con la definición anterior y la definición de difusión colectiva la ecuación de flujo total es:

$$\vec{J} = \vec{D}_C \cdot \left(-\nabla\Phi - \Phi \vec{S}_T \cdot \nabla T - \frac{\Phi}{1 + f_C \Phi} \vec{I} \cdot \nabla V_{ext}^* \right), \quad (3.7)$$

La geometría de las macropartículas se ve reflejada en el carácter tensorial de los coeficientes de difusión, que a su vez fue heredada de los tensores de movilidad colectiva y aceleración térmica. En una suspensión isotrópica y en una aproximación de campo promedio [21] los tensores son diagonales y sus componentes idénticas, como resultado se obtiene una versión escalar del coeficiente de Soret:

$$S_T = \frac{1}{T} \frac{D_T}{D_C} = \frac{\frac{a_T}{kT} + (1 + \Phi f_T)}{1 + \Phi f_C} \quad (3.8)$$

En el límite, cuando la fracción de volumen $\Phi \rightarrow 0$, la aceleración térmica $a_T \rightarrow a_{T0}$, la función de distribución radial $g_{eq} \rightarrow 1$ y la función $f_T \rightarrow 0$; si además la función f_C no diverge el coeficiente de Soret en el límite infinitamente diluido (una macropartícula) es:

$$S_T = \frac{1}{T} \left(\frac{a_{T0}}{kT} + 1 \right) \equiv S_{T0}, \quad (3.9)$$

donde a_{T0} es la aceleración térmica para una macropartícula.

El signo del coeficiente de Soret dicta la dirección de migración de las macropartículas. Si $S_T < 0$ el flujo de macropartículas es en la dirección del gradiente de temperatura, es decir, de la región fría a la caliente; gotas y burbujas generalmente tienen el coeficiente de Soret negativo. Si el Soret es positivo ($S_T > 0$) [9] el flujo de partículas es de regiones calientes a frías; Soret negativo lo presentan macromoléculas, por ejemplo, SDS, alcohol polivinílico, poliestireno, albúmina. Recientemente, en experimentos realizados con macromoléculas (polímeros y coloides) en un solvente compuesto de dos sustancias [10], el signo del coeficiente de Soret cambia, presentando termodifusión negativa y positiva para la misma sustancia.

3.3. Estado estacionario: perfiles de concentración

El estado estacionario es un estado fuera de equilibrio particular en el cual los flujos inducidos por fuerzas termodinámicas y fuerzas externas se contrarrestan, consecuentemente el flujo total de las macropartículas es nulo: $\vec{J} = 0$. Al imponer el estado estacionario a nuestro sistema, la ecuación (3.2) se transforma en lo siguiente:

$$-\frac{\nabla\Phi}{\Phi} = \vec{S}_T \cdot \nabla T + \frac{\nabla V_{ext}^*}{(1 + f_C\Phi)}. \quad (3.10)$$

Si la fuerza externa es la fuerza gravitacional y en ausencia de interacciones estáticas y sin inhomogeneidades en la temperatura, al resolver la ecuación anterior se obtiene la *fórmula barométrica*: $\Phi = \Phi_0 \exp(-z/l_g)$ con $l_g = mg/kT$.

En particular, se estudiarán por separado las contribuciones a la migración de macropartículas y en situaciones simples:

1. $\nabla V_{ext}^* = \text{constante}$ y $\nabla T = 0$
2. $\nabla V_{ext}^* = 0$ y $\nabla T = \text{constante}$
3. $\nabla V_{ext}^* = \text{constante}$ y $\nabla T = f(z)$

Aún cuando hemos reducido nuestro problema a una forma cómoda y restrictiva, la dependencia en la fracción de volumen no es trivial y las soluciones a las ecuaciones diferenciales (que mostraremos en líneas posteriores) deberán encontrarse de forma numérica.

3.3.1. Perfil de concentración: $\nabla T = 0$ y $\nabla V_{ext}^* = \text{constante}$.

En estas condiciones la ecuación diferencial resultante es:

$$-\frac{\nabla\Phi}{\Phi}(1 + f_C\Phi) = A_i \hat{e}_i$$

donde las componentes de la fuerza externa A_i toman valores constantes. Resolviendo la ecuación diferencial con la condición $\Phi(x_{i0}) = \Phi_0$ se obtiene :

$$\ln\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) + \int_{\Phi_0}^{\Phi} f_C d\Phi = -A_i(x_i - x_{i0}). \quad (3.11)$$

El primer término de la ecuación anterior se interpreta como la contribución de una dispersión ideal, i.e., una dispersión de macropartículas puntuales no interactuantes; el segundo término toma en cuenta la interacción entre macropartículas. En particular, en

ausencia de interacción, la solución de la ecuación (3.11) es del tipo *fórmula barométrica*: $\Phi = \Phi_0 \exp\{-A_i(x_i - x_{i0})\}$.

Cuando se realizan experimentos en dispersiones coloidales se utiliza una fuerza externa constante en una dirección preferencial \hat{e} , esto trae consigo una distribución de macropartículas homogénea en el plano perpendicular a \hat{e} , midiéndose la fracción de volumen de manera uniaxial. La fuerza externa es eléctrica, magnética o gravitacional y a los fenómenos migratorios de macropartículas asociados a tales fuerzas se les denomina electroforesis, magnetoforesis y sedimentación, este último fenómeno bien podría cambiarse por *gravitoforesis* sin mayor pretensión y justificación que la de homogeneizar las denominaciones utilizadas para estos fenómenos coloidales.

3.3.2. Perfil de concentración: $\nabla V_{ext}^* = 0$ y $\nabla T = constante$.

Sin la presencia de fuerzas externas la ecuación (3.10) toma la forma:

$$-\frac{\nabla\Phi}{\Phi} = \vec{S}_T \cdot \nabla T,$$

en general el coeficiente de Soret depende de la fracción de volumen y de la temperatura, así como de la interacción entre macropartículas dispersas. Supondremos isotropía en el solvente de tal manera que las componentes del tensor coeficiente de Soret son nulas excepto las componentes de la diagonal, y además, supondremos que la interacción entre macropartículas tiene simetría esférica y como consecuencia los elementos de la diagonal del tensor de Soret son idénticos $S_T^{ii} = S_T$; con las aproximaciones impuestas la ecuación anterior se escribe como sigue:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dx_i} = S_T \frac{dT}{dx_i}. \quad (3.12)$$

Si S_T^{ii} es constante se obtendrá nuevamente un perfil de densidad tipo fórmula barométrica, lo que implica que la dispersión es extremadamente diluida o bien la ausencia de interacción estática. La forma exponencial del perfil de concentración se puede obtener de la termodinámica fuera de equilibrio [2] asumiendo como hipótesis que la dispersión es una mezcla binaria, considerarlo de esta manera es un error ya que un coloide dista mucho de ser una mezcla binaria, sin embargo esta suposición funciona en el régimen infinitamente diluido; nuestros resultados teóricos van más allá de una mezcla binaria.

Integrando la ecuación (3.12) obtenemos:

$$\ln \frac{\Phi}{\Phi_0} = - \int_{T_0}^T S_T dT,$$

si hacemos $\Phi_0 = \pi\sigma^3/6$, en el límite diluido $\Phi \rightarrow \Phi_0, S_T \rightarrow S_{T_0}$ y, en la aproximación termocapilar, obtenemos una expresión para la tensión superficial:

$$\begin{aligned}
0 &= - \int_{T_0}^T S_{T_0} dT, \\
&= - \int_{T_0}^T \left(\frac{1}{T} + \frac{12\xi}{\gamma_c} \frac{\partial\gamma}{\partial T} \right) dT, \\
&= - \ln \frac{T}{T_0} - \frac{12\xi}{\gamma_c} (\gamma - \gamma_0) \\
\gamma - \gamma_0 &= - \frac{\gamma_c}{12\xi} \ln \frac{T}{T_0}
\end{aligned} \tag{3.13}$$

ξ , γ_c se definirán en líneas posteriores. Bajo un gradiente de temperatura constante $\nabla T = A_i \hat{e}_i$ con la condición de isotropía el resultado de resolver la ecuación diferencial que gobierna el perfil de concentración es:

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{S_T^{-1}}{\Phi} d\Phi = -A_i (x_i - x_{i0}). \tag{3.14}$$

De manera general, a temperatura constante, el inverso del coeficiente de Soret se expande en serie de potencias de la fracción de volumen y por lo tanto la ecuación anterior se transforma en lo siguiente:

$$S_{T_0}^{-1} \ln \frac{\Phi}{\Phi_0} + \sum_{k=1} \frac{S_{T_0}^{-1}}{k} (\Phi - \Phi_0)^k = -A_i (x_i - x_{i0}),$$

en donde los coeficientes $S_{T_0}^{-1}$ contienen las características físicas de la macropartícula y del solvente, por ejemplo, las interacciones, viscosidad, conductividad térmica, tensión superficial, etc.

3.3.3. Perfil de concentración: $\nabla V_{ext}^* = \text{constante}$ y $\nabla T = f(z)$.

Nuevamente, suponiendo que el solvente es isotrópico, que las macropartículas son esferas y que $\nabla V_{ext}^* = a \hat{e}_z$ la ecuación diferencial que describe el perfil de concentración es:

$$\frac{d\Phi}{dz} + \Phi S_T f(z) + \frac{a\Phi}{1 + f_C \Phi} = 0,$$

la solución analítica no es trivial, por lo que requiere resolver numéricamente la ecuación diferencial. El gradiente de temperatura puede ser de forma sinusoidal $f(z) = A \sin Bz$

(A y B, constantes), característico de un «spot» láser. En particular, si la fase dispersa se encuentra muy diluida, el coeficiente de Soret será aproximadamente una constante, si imponemos el perfil sinusoidal y $a = 0$, el perfil de concentración es:

$$\Phi = \Phi_0 \exp -\frac{S_T A}{B} \cos Bz,$$

donde se utilizó la condición inicial $z_0 = \pi/(2B)$.

3.4. Interacción de contacto

Consideréense macropartículas esféricas y rígidas, es decir, no se consideran efectos de coalescencia y aglomeración. La interacción directa efectiva entre un par de ellas, la describe un potencial de esfera dura o interacción de contacto:

$$\begin{aligned} V^{HS} &= -kT \ln\{H(r - \sigma)\} \\ &= \begin{cases} \infty & \sigma > r \\ 0 & \sigma < r \end{cases}, \end{aligned}$$

y la derivada con respecto a la posición, que será utilizada en breve, presenta la expresión siguiente:

$$\frac{\partial V^{HS}}{\partial r} = -kT \frac{\delta(r - \sigma)}{H(r - \sigma)},$$

en donde $H(r - \sigma)$ es la función de Heaveside y $\delta(r - \sigma)$ la función delta. Para esferas duras la función de distribución a pares se puede escribir como $g(r) = G(r)H(r - \sigma)$, que es nula en valores menores al diámetro de las macropartículas y $G(r)$ coincide exactamente con la función de distribución a pares para los valores restantes de r , físicamente significa que no hay traslape al colisionar un par de macropartículas y por tanto se evita la formación de aglomerados. Sustituir el potencial de esfera dura V^{HS} en las ecuaciones (3.4a) y (3.4b) nos lleva a los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} f_C &= 8g(r = \sigma^+) = \lim_{r \rightarrow \sigma^+} g(r), \\ f_T &= 4 \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T} \right)_{r=\sigma^+} = 4 \lim_{r \rightarrow \sigma^+} \frac{\partial g(r)}{\partial T}. \end{aligned}$$

Analíticamente, al resolver la ecuación de Ornstein-Zernike bajo la cerradura de Perkus-Yevick se encuentra la función de correlación directa [7]

$$c(x) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\Phi\lambda_2 x - \frac{1}{2}\Phi\lambda_1 x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases},$$

con $x = r/\sigma$, $\lambda_1 = (1 + 2\Phi)^2/(1 - \Phi)^4$, $\lambda_2 = -(1 + \frac{1}{2}\Phi)^2/(1 - \Phi)^4$ y Φ la fracción de volumen. El resultado anterior implica que

$$\begin{aligned} -c(r = \sigma^+) &= g(\sigma) \exp \frac{V^{HS}}{kT}, \\ &= g(r = \sigma^+), \end{aligned}$$

con el cual se tiene una descripción completa de f_C y f_T , mas aún, de las dos ecuaciones anteriores se puede mostrar que la función de distribución radial no depende de la temperatura (en $r = \sigma^+$) y por tanto la derivada de aquella es nula. Los coeficientes de transporte de masa se escriben como sigue:

$$D_C = b_C kT (2\Pi_{ed}^* - 1), \quad (3.16)$$

$$D_T = b_C kT \left(1 + \frac{a_T}{kT}\right), \quad (3.17)$$

y el coeficiente de Soret, de acuerdo con la ecuación (3.8), es:

$$TS_T = \frac{1 + \frac{a_T}{kT}}{2\Pi_{ed}^* - 1}. \quad (3.18)$$

Los coeficientes de transporte dependen, como se esperaba, fundamentalmente de la hidrodinámica de las macropartículas a través de la movilidad colectiva b_C y de la aceleración térmica a_T/kT , nuestro esquema teórico (TMFE) predice la existencia de b_C y a_T pero no proporciona expresiones explícitas de ellas, por lo que recurriremos a resultados de otros autores.

Las macropartículas al moverse desplazan un cierto volumen de solvente que en consecuencia hace que aparentemente las partículas aumenten de tamaño, esto hace que la movilidad colectiva dependa en la fracción de volumen hidrodinámica definida como $\Phi_H = \bar{v}_H n$ en donde \bar{v}_H es el volumen específico hidrodinámico, a saber, $b = b_0(1 - k_H \Phi_H)$. La difusión colectiva en la aproximación lineal (régimen diluido) se escribe como sigue:

$$D_C = D_{C0}(1 + (8g(r = \sigma^+) - k'_H)\Phi)$$

en donde $k'_H = k_H(q_H/q)$. Para llegar a la expresión anterior se utilizó la relación entre fracciones de volumen:

$$\frac{\Phi}{q} = \frac{\Phi_H}{q_H}$$

con $q = \bar{v}N_A/M$ y $q_H = \bar{v}_H N_A/M$. Resultados experimentales [20] en esferas de sílica dispersas en ciclohexano con $\Phi = \Phi_T$ muestran un valor de la constante $k_H = 6 \pm 1$, mientras que resultados teóricos para esferas duras masivas [18] la constante toma el valor de 6,55, dando un completo acuerdo entre teoría y experimento. Nuestros resultados también son acordes dado que $8g(r = \sigma^+)\Phi \approx 8\Phi$ en el régimen diluido.

Una mejor expresión de la movilidad colectiva la obtiene Hayakawa *et al.*[22] válida para concentraciones altas ($\Phi > 0,1$); la figura 3.3 muestra el comportamiento de la difusión colectiva con la fracción de volumen. La difusión crece hasta un valor máximo alrededor de $\Phi \cong 0,36$ y comienza a decrecer, esto es efectivamente, un comportamiento físicamente correcto: las macropartículas se ven imposibilitadas de moverse con libertad debido al gran número de ellas en espacios reducidos. Por otra parte, la línea punteada de la figura 3.3 es la difusión colectiva sin interacciones hidrodinámicas que crece monótonamente, esto nos demuestra la gran importancia de las interacciones hidrodinámicas. Para el coeficiente de difusión térmico –y en consecuencia el coeficiente de Soret– requerimos de un modelo de la aceleración térmica, en la siguiente sección definimos dicho modelo: consideramos a las esferas duras como

gotas (burbujas).

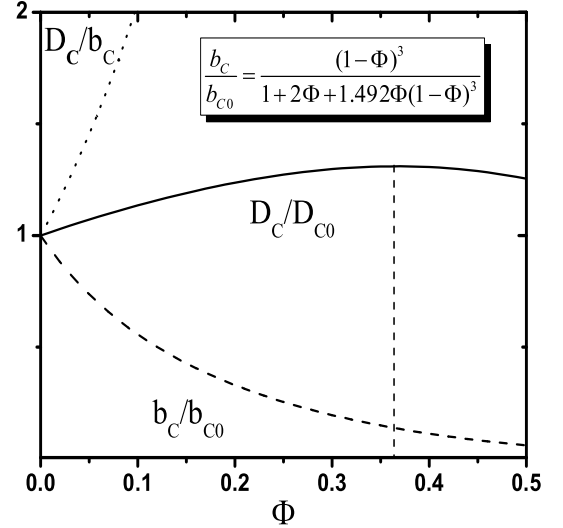


Figura 3.3: La línea continua es la difusión colectiva, la línea segmentada es la movilidad de Hayakawa *et al.*[22] y finalmente la línea punteada es la difusión colectiva sin interacciones hidrodinámicas. Φ es la fracción de volumen.

3.4.1. Descripción termocapilar

En lo siguiente se hará una descripción termocapilar de las macropartículas, es decir, se les considerará gotas (o burbujas) con viscosidad η_i y conductividad térmica λ_i . Para calcular la aceleración térmica utilizamos la expresión (3.5) y suponemos una forma funcional de las movilidades colectiva y térmica $b_C = b_{C0}b_C^*$, $b_T = b_{T0}b_T^*$ en donde b_C^* , b_T^* dependen de la fracción de volumen y de alguna constante que caracteriza a las gotas. En particular usaremos las movilidades de las referencias [21, 22], cuyas expresiones algebraicas son las siguientes:

$$\frac{b_C}{b_{C0}} = \frac{(1 - \Phi)^3}{1 + 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3} \quad \text{y} \quad \frac{b_T}{b_{T0}} = \frac{1 - \Phi}{1 - \alpha\Phi},$$

donde $\alpha = \frac{\lambda_i - \lambda}{\lambda_i + 2\lambda}$ con λ_i, λ las conductividades térmica de la gota y del medio respectivamente; note que $-0,5 \leq \alpha \leq 1$. Definidas las movilidades, la aceleración térmica de

N gotas esféricas rígidas inmersas en un medio viscoso es

$$a_T = a_{T0} \frac{1 + 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3}{(1 - \Phi)^2(1 - \alpha\Phi)}.$$

donde $a_{T0} \equiv T |b_{T0}| / b_{C0}$, esta última cantidad¹ y α no dependen de la fracción de volumen sino de las características físicas y químicas de la gota. En nuestro estudio las utilizaremos como parámetros. Definida la aceleración térmica la difusión térmica se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{D_T}{D_{C0}} = \frac{b_C}{b_{C0}} \left(1 + \frac{a_{T0}}{kT} \frac{1 - 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3}{(1 - \alpha\Phi)(1 - \Phi)^2} \right)$$

La figura (3.4) nos muestra el comportamiento de la difusión térmica en casos asintóticos. Evidentemente en el caso infinitamente diluido la difusión térmica es $D_{T0} = D_{C0}(1 + a_{T0}/kT)$.

No existe una restricción para el valor de la aceleración térmica, esta puede tomar valores negativos y positivos e inclusive ser nula. Por otro lado, mediciones experimentales directas de la difusión térmica son una labor compleja, por lo que se opta por realizar mediciones indirectas a través del coeficiente de Soret (ecuación 3.18), lo que nos lleva a contruirlo y mostrarlo con la finalidad de que, en su momento, pueda resultar útil al realizar comparaciones teóricas con datos experimentales. En los siguientes párrafos presentamos un análisis asintótico del coeficiente de Soret, de tal manera que los caso intermedios estaran contenidos en las expresiones encontradas.

Caso 1: Si la aceleración térmica es pequeña ($a_{T0}/kT \ll 1$) la difusión térmica es proporcional a la difusión colectiva. $D_T = b_C kT$:

$$D_T = b_{C0} kT \frac{(1 - \Phi)^3}{1 + 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3},$$

y en consecuencia de lo anterior, el coeficiente de Soret es proporcional al inverso de la difusión colectiva $S_T/S_{T0} = D_C^{-1} D_{C0}$. En términos de la presión osmótica

$$\frac{S_T}{S_{T0}} = \frac{1}{2\Pi_{ed}^* - 1}$$

con $S_{T0} = T^{-1}$. En el régimen diluido el coeficiente de Soret es $S_T/S_{T0} = 1 - 8\Phi$.

¹ $b_{C0} > 0$ y b_{T0} puede ser positiva o negativa.

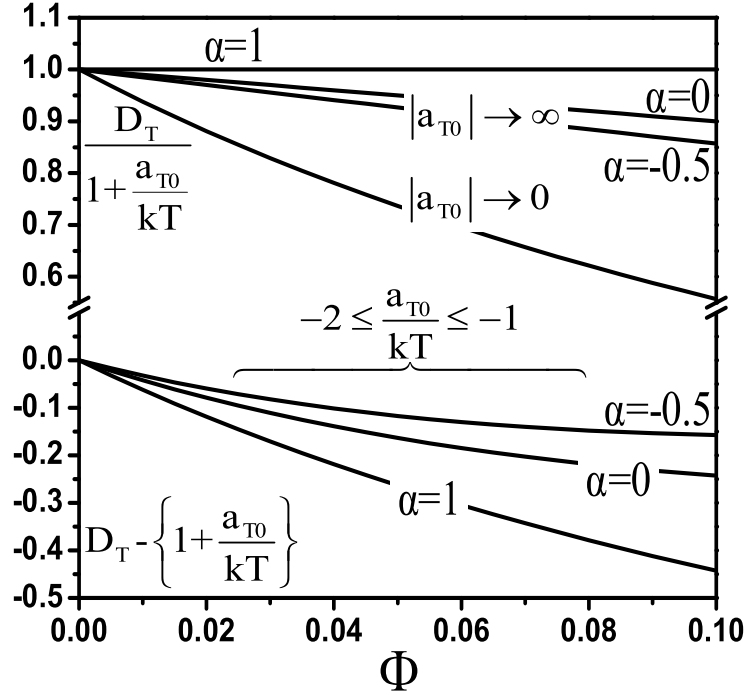


Figura 3.4: Difusión térmica. Se muestran los rangos asintóticos $|a_{T0}| \rightarrow \infty$ y $|a_{T0}| \rightarrow 0$ donde se normalizo a $D_{C0}(1 + a_{T0})$. También se muestra el rango $-2 \leq a_{T0} \leq -1$, esta graficas no se normalizaron sino que se trasladaron al origen.

Caso 2: Si la aceleración térmica es grande ($a_{T0}/kT \gg 1$), la difusión térmica es proporcional a la movilidad térmica, $D_T = b_T T$:

$$D_T = T b_{T0} \frac{1 - \Phi}{1 - \alpha \Phi},$$

y con ello, el coeficiente de Soret es:

$$\frac{S_T}{S_{T0}} = \frac{1 + 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3}{(1 - \Phi)^2(1 - \alpha\Phi)(2\Pi_{ed}^* - 1)}, \quad (3.19)$$

con $S_{T0} = (a_{T0}/kT)/T$. En el régimen diluido ($\Phi \simeq 0$) del coeficiente de Soret (3.19) es $S_T = S_{T0}(1 - (2,5 - \alpha)\Phi)$, donde es necesario que $(6 - \alpha)\Phi < 1$.

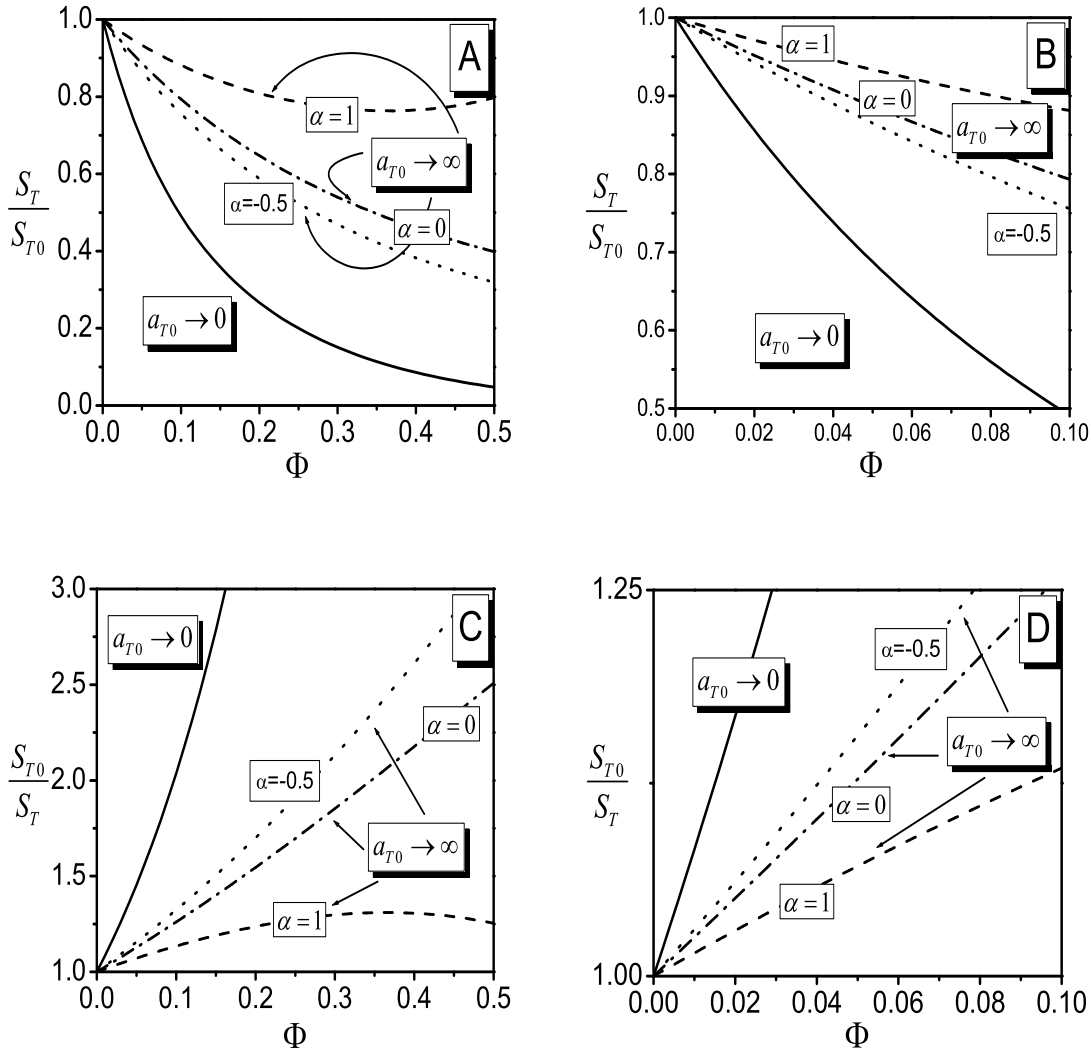


Figura 3.5: Coeficiente de Soret (A) —y su inverso (C)—en un amplio rango de valores de la fracción de volumen. Las figuras (B) y (D) son a bajas fracciones de volumen.

Por otro lado, la gráfica (3.5A) presenta el comportamiento del coeficiente de Soret en un amplio rango de valores de la fracción de volumen, absolutamente todas las curvas del Soret se encuentran contenidas entre la curva etiquetada por $a_{T0} \rightarrow 0$ y aquella con $a_{T0} \rightarrow \infty, \alpha = 0$. La gráfica (3.5B) muestra el ambiente diluido del coeficiente de Soret.

Para hacer una interpretación de nuestros resultados nos ayudamos de los resultados de Bafaluy *et al.*[4], quienes obtienen las movilidades térmica y colectiva para una macropartícula esférica, por tanto, la aceleración térmica infinitamente diluida (una partícula) la obtenemos de $-a_{T0} = Tb_{T0}/b_{C0}$. Las movilidades son:

$$b_{T0} = -\frac{\sigma}{\eta} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \left[\frac{1}{(2 + \beta)(3\alpha + 2 + \zeta)} \right], \quad (3.20a)$$

$$b_{C0} = \frac{1}{3\pi\eta\sigma} \left[\frac{3 + 3\alpha + \zeta}{3\alpha + 2 + \zeta} \right], \quad (3.20b)$$

donde los cocientes están definidos por $\alpha = \eta_i/\eta$ y $\beta = \lambda_i/\lambda$ y con η_i, η las viscosidades y las conductividades de la gota y del medio, respectivamente, σ el diámetro de la gota. La cantidad ζ –sin dimensiones– en general depende de la temperatura y toma en cuenta los efectos termocapilares producidos por la discontinuidad en el flujo de calor en la interface de la gota y el medio, estos efectos producen una fuerza superficial dirigida al interior de la gota y a lo largo de ella provocando su deformación. Finalmente, γ la tensión superficial. La aceleración térmica es:

$$-\frac{a_{T0}}{kT_0} = -\frac{12T}{\gamma_c} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{1}{(2 + \beta)(3 + 3\alpha + \zeta)}, \quad (3.21)$$

donde $\gamma_c = kT/a_0$ con $a_0 = \pi\sigma^2/4$, mientras que el coeficiente de Soret de una dispersión de gotas en el régimen infinitamente diluido es:

$$S_{T0} = \left[\frac{1}{T} + \frac{12}{\gamma_c} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{1}{(2 + \beta)(3 + 3\alpha + \zeta)} \right], \quad (3.22)$$

o bien,

$$S_{T0} = \left[\frac{1}{T} + \frac{12}{\gamma_c} \frac{\partial \gamma}{\partial T} \xi \right], \quad (3.23)$$

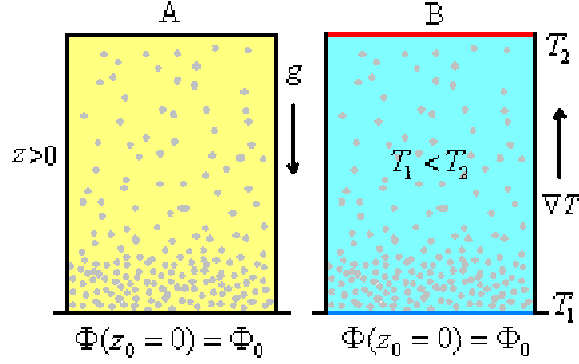
donde, por simplicidad de notación, definimos $\xi = (2 + \beta)^{-1}(3 + 3\alpha + \zeta)^{-1}$. Con los resultados anteriores clarificamos los regímenes asintóticos estudiados: si la tensión superficial es constante con la temperatura la aceleración térmica es nula, mientras que si la tensión superficial es grande comparada con ξ la aceleración térmica es grande.

3.4.2. Perfil de concentración

Como mencionamos en líneas anteriores, el estado estacionario es un estado fuera de equilibrio especial en donde los flujos —de diversa naturaleza— se anulan, siendo de interés la distribución final de las macropartículas para obtener la presión osmótica o la carga superficial. Usualmente para medir perfiles de concentración se utilizan celdas de sedimentación.

Las imágenes del esquema (3.1) caricaturizan las celdas de sedimentación bajo la influencia de una fuerza externa (A, fuerza gravitacional) y bajo un gradiente de temperatura (B). En nuestro estudio de perfiles de concentración, las fuerzas (externas, termodinámicas) están dirigidas en una dirección ($\pm \hat{z}$) y las condiciones iniciales son las siguientes: en la base de la celda $z = z_0 = 0$ y $\Phi(z_0) = \Phi_0$. El coeficiente de Soret es positivo por tanto la migración de macropartículas inducida por el gradiente de temperatura es hacia la zona fría. De primera instancia los gradientes de tempe-

ratura proporcionan un mecanismo de control sobre las macropartículas.



ESQUEMA 3.2: Celdas de sedimentación.

Caso 1: En ausencia de un gradiente de temperatura ($\nabla T = 0$) y considerando al campo gravitacional —en dirección $-z$ — como única fuerza externa, la ecuación (3.11) que describe el perfil de concentración es:

$$D_C \frac{d\Phi}{dz} = -b_C \Phi m g$$

o bien, al sustituir la difusión colectiva se tiene lo siguiente:

$$\frac{1 + 8g_{eq}^{ed}(r = \sigma^+) \Phi}{\Phi} \frac{d\Phi}{dz} = -\frac{1}{l_g}$$

$$\frac{2\Pi_{ed}^* - 1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dz} = -\frac{1}{l_g}$$

en donde $l_g = kT/mg$. La solución de la ecuación diferencial es simple:

$$\ln\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right) + 8 \int_{\Phi}^{\Phi_0} g_{eq}^{ed}(r = \sigma^+) d\Phi = \frac{z - z_0}{l_g}. \quad (3.24)$$

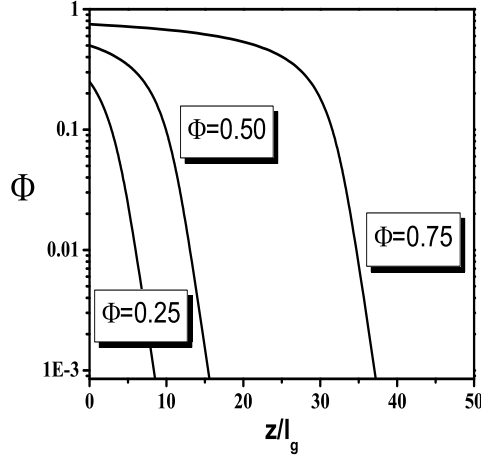


Figura 3.6: Perfil de concentración en diferentes valores iniciales de la fracción de volumen.

La figura 3.6 muestra el perfil de concentración para diferentes valores de la fracción de volumen en la base de la celda ($z = 0$). Esto es, por supuesto, un re-

sultado matemático, en realidad se toma un subvolumen en equilibrio termodinámico local alrededor de una distancia z . Conforme la condición inicial en la base de la celda disminuye el perfil de concentración tiende a la fórmula barométrica. Es notable indicar que en el perfil de concentración las propiedades estáticas son las relevantes a través del potencial de contacto, la contribución hidrodinámica para este caso particular se pierde, consecuencia directa de nuestra teoría ya que en ella se separan multiplicativamente ambas contribuciones. La figura (3.7) muestra el perfil de concentración teórico (gráfico de la izquierda) y un perfil experimental de coloides esféricos cargados y altamente apantallados (gráfico de la derecha), de este perfil experimental se obtiene la ecuación de estado (presión osmótica) de los coloides que concuerda excelentemente con la ecuación de estado de esferas duras.

Caso 2: Privado el sistema de una fuerza externa y se aplica en él un gradiente de temperatura constante —por establecer una referencia— en dirección z , esto es, $\nabla T = A\hat{z}$; la constante A es positiva y entendiéndose como una cantidad «razonablemente pequeña» de conformidad con los argumentos de la TMFE. De las ecuaciones (3.14) y (3.18) obtenemos el perfil de concentración:

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{2\Pi_{ed}^* - 1}{\Phi(1 + a_T/kT)} d\Phi = -\frac{A}{T}(z - z_0). \quad (3.25)$$

Bajo el modelo termocapilar obtenemos la aceleración térmica y con ella —tal y como se estudió en la sección anterior— los perfiles de concentración asintóticos:

(i) $a_{T0}/kT \ll 1$:

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{2\Pi_{ed}^* - 1}{\Phi} d\Phi = -\frac{(z - z_0)}{l_T}. \quad (3.26)$$

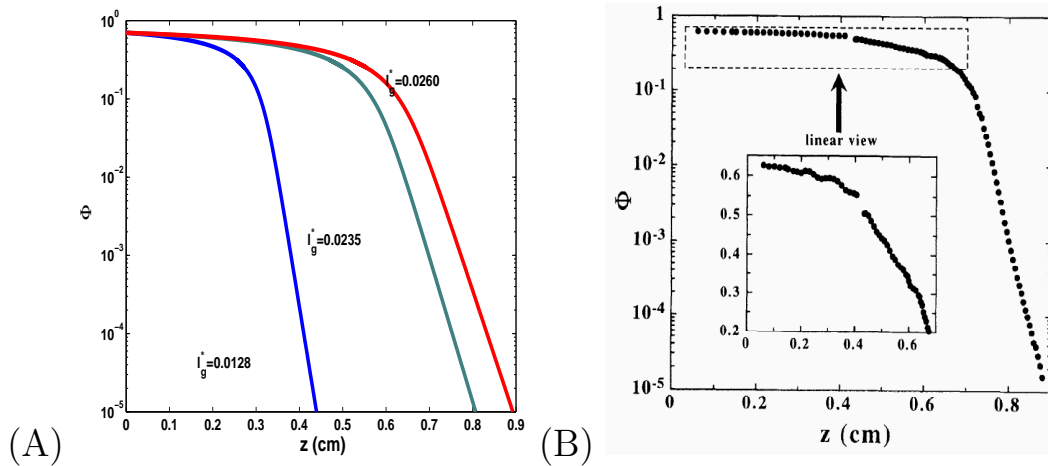


Figura 3.7: La figura (A) es muestra el perfil de concentración para una fracción de volumen inicial de $\Phi_0 = 0,75$ para diferentes valores de l_g y se compara con resultados experimentales (figura (B)) de esferas duras coloidales estabilizadas eléctricamente.

(ii) $a_{T0}/kT \gg 1$:

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{(1 - \Phi)^2(1 - \alpha\Phi)(2\Pi_{ed}^* - 1)}{\Phi(1 + 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3)} d\Phi = -\frac{(z - z_0)}{l_T}, \quad (3.27)$$

donde $l_T = T/S_{T0}A$. La integral anterior se puede escribir como sigue:

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{(1 - \Phi)^2(1 - \alpha\Phi)(2\Pi_{ed}^* - 1)}{\Phi(1 + 2\Phi + 1,492\Phi(1 - \Phi)^3)} d\Phi = \int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{2\Pi_{ed}^* - 1}{\Phi} d\Phi + \int_{\Phi_0}^{\Phi} M(\Phi) d\Phi$$

donde

$$M(\Phi) = -\frac{(2\Pi_{ed}^* - 1)(\alpha + 5,492 - (2\alpha + 5,476)\Phi + (\alpha + 4,476)\Phi^2 - 1,492\Phi^3)}{1 + 3,492\Phi - 4,476\Phi^2 + 4,476\Phi^3 - 1,492\Phi^4}.$$

La figura (3.8) muestra el perfil de concentración sometido a un gradiente de temperatura constante, en ambas gráficas la condición inicial $z_0 = 0$ para los diferentes valores de la fracción de volumen inicial Φ_0 . Las ecuaciones (3.26) y (3.27) delimitan las curvas que de la ecuación (3.25) se generen por la variación de la tensión superficial de las esferas coloidales para alguna condición inicial. La ecuación (3.26) es, en estructura, equivalente al perfil de concentración —vea la ecuación (3.24)— bajo la influencia de una fuerza externa. La gráfica de la izquierda muestra el perfil de concentración con una

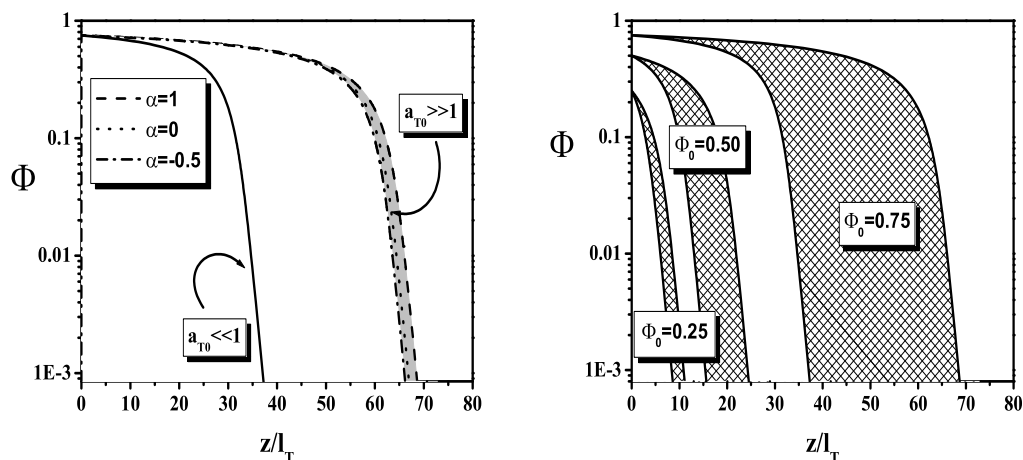


Figura 3.8: Perfil de concentración bajo un gradiente de temperatura constante. La gráfica de la izquierda muestra el perfil de concentración con una fracción de volumen inicial $\Phi_0 = 0,75$, la línea continua — corresponde a $a_{T0}/kT \ll 1$, mientras que para $a_{T0}/kT \gg 1$ las líneas, ---, \dots y -·- corresponden a los valores $\alpha = 1, 0, -0,5$ respectivamente. En la gráfica de la derecha se muestra la «sensibilidad» a las condiciones iniciales. En ambas gráficas $z_0 = 0$.

fracción de volumen inicial $\Phi_0 = 0,75$, la línea continua — corresponde a $a_{T0}/kT \ll 1$, mientras que para $a_{T0}/kT \gg 1$ las líneas, ---, \dots y -·- corresponden a los valores $\alpha = 1, 0, -0,5$ respectivamente. En la gráfica de la derecha de la figura (3.8) se muestra la dependencia de la condición inicial y, tal como se esperaba, conforme la fracción de volumen disminuye las curvas del perfil de concentración tienden a un comportamiento exponencial (fórmula barométrica), es decir, la influencia de las interacciones directas es despreciable.

3.5. Interacción de corto alcance

A diferencia de la interacción de contacto —el término «contacto» es sumamente preciso y no da pauta a ambigüedades— cuya influencia se presenta únicamente al colisionar las macropartículas, las denominadas *interacciones de corto alcance* amplían el rango de influencia más allá del contacto. En sistemas coloidales al estabilizar las dispersiones estéricamente las macropartículas simulan una interacción de contacto, mientras que en

una dispersión estabilizada eléctricamente las interacciones entre macropartículas son «sintonizables» y con ello la posibilidad de obtener una interacción de largo o de corto alcance, para esta última típicamente el rango es de unos cuantas veces el diámetro de la macropartícula, cuantificado es alrededor de 1 a 10 diámetros de partícula. En esta sección seguiremos considerando macropartículas esféricas rígidas pero incluiremos una interacción de corto alcance del tipo Yukawa, de esta manera, el potencial total entre macropartículas es tal como se definió anteriormente:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ a \frac{\exp c(r - \sigma)}{r/\sigma} & r > \sigma \end{cases},$$

en donde a y c son parámetros libres asociados a la profundidad (o altura) del pozo (pared) y al rango de influencia respectivamente, el esquema 3.2 muestra el efecto de los parámetros. Este tipo de potencial se ha utilizado ampliamente por lo menos los últimos 30 años en sistemas coloidales cargados; en esta tesis se utilizará de manera genérica como un «potencial modelo» de interacción de corto alcance, regulado por un par de parámetros. Ahora las funciones f_C y f_T (ecuaciones (3.4a) y (3.4b)) se escriben como sigue:

$$\begin{aligned} f_C &= f_C^{\text{ED}} + f_C^{\text{INT}} \\ &= 8g(x=1^+) - \frac{8}{T^*} \int_1^\infty \frac{\partial V_{\text{INT}}^*}{\partial x} g x^3 dx, \end{aligned} \quad (3.28a)$$

$$\begin{aligned} f_T &= f_T^{\text{ED}} + f_T^{\text{INT}} \\ &= 4 \left(\frac{\partial g(x)}{\partial T} \right)_{x=1^+} - 4 \int_1^\infty \frac{\partial V_{\text{INT}}^*}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial T} x^3 dx, \end{aligned} \quad (3.28b)$$

donde $\sigma x = r$, $\frac{a}{kT} = \frac{1}{T^*}$ y el potencial adimensionado es:

$$V_{\text{INT}}^* = \frac{\exp b(x-1)}{x},$$

definido para $x > 1$ y con $c\sigma = b$.

El cálculo de los coeficientes de difusión térmico y colectivo requiere el conocimiento de sus respectivas movilidades, en esta parte de nuestro estudio emplearemos las movilidades calculadas por Van den Broeck *et al.*[8] y Felderhof[19]. La movilidad colectiva tiene la siguiente expresión y es válida en el régimen diluido:

$$\begin{aligned} b_C &= b_0(1 + \lambda\Phi) && \text{Movilidad colectiva} \\ &= b_0(1 + [\lambda_{ED} + \lambda_{INT}]\Phi) \end{aligned} \quad (3.29)$$

donde los coeficientes λ tienen la forma explicita siguiente:

$$\lambda_{ED} = -6,55$$

$$\lambda_{INT} = 8 \int_1^{\infty} \left\{ \exp\left(\frac{V_{INT}^*}{T^*}\right) - 1 \right\} \{A(x) + 2B(x) - 3\} x^2 dx$$

Expresiones explícitas de las funciones hidrodinámicas $A(x), B(x)$ las obtuvo Batchelor [18], aún con ellas resulta de gran complejidad al trato algebraico por lo que λ_{INT} se evalúa numéricamente, sin embargo, para nuestro beneplácito presentan una peculiaridad: $A(x) + 2B(x) - 3 \geq 0$ y $A(x) + 2B(x) - 6 < 0$, por lo tanto, $0 \leq A(x) + 2B(x) - 3 \leq 3$; en general se encuentra que $0 \leq A(x) + 2B(x) - 3 \leq 3/(2x)$, evidentemente el valor máximo es $3/2$ y se obtiene cuando $x = 1$, mientras que el valor mínimo es cero cuando $x \rightarrow \infty$. En nuestros cálculos, como primera aproximación, utilizaremos la cota superior $3/(2x)$ por lo que la λ_{INT} se escribe como sigue:

$$\lambda_{INT} = 12 \int_1^{\infty} \left\{ \exp\left(\frac{V_{INT}^*}{T^*}\right) - 1 \right\} x dx.$$

La figura 3.9 muestra el comportamiento de

λ_{INT} para un amplio rango de valores de b y T^* , dentro de nuestros cálculos asumiremos que la barrera de potencial a es equiparable a la energía térmica kT de tal manera que la temperatura adimensionalada T^* toma valores alrededor de la unidad.

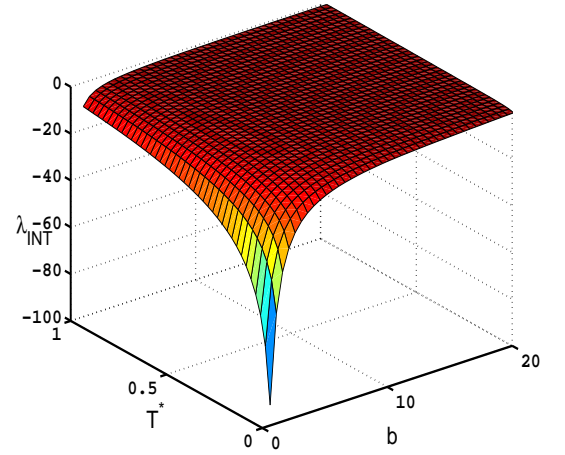


Figura 3.9: Coeficiente de interacción λ_{INT} .

Por otro lado, hasta donde es de nuestro conocimiento, aún no se realizan estudios teóricos de la movilidad térmica sujeto a interacciones directas. Como primera aproximación, siguiendo la filosofía de Van den Broeck *et al.*[8], proponemos una forma de la movilidad térmica de la siguiente manera:

$$b_T = b_T^{ED} + b_T^{INT}$$

donde b_T^{ED} es la movilidad térmica para esferas duras bajo el modelo termocapilar dada por la expresión:

$$b_T^{ED} = b_{T0} \frac{1 - \Phi}{1 - \alpha\Phi}$$

y b_T^{INT} es una función (desconocida) de la fracción de volumen en la que recae la contribución de las interacciones de corto alcance, físicamente se espera que la movilidad térmica sea una función decreciente con el aumento de la fracción de volumen, mientras que en una situación infinitamente diluida las interacciones estáticas entre macropartículas se tornan despreciables —la distancia media entre macropartículas es mayor que la distancia de acción de las interacciones— y en consecuencia la movilidad térmica es constante. Una forma un tanto general de escribir la movilidad térmica es $b_T^{INT} = b_{T0}F(\Phi)$, donde hemos elegido arbitrariamente—y para facilitar el álgebra—este tipo de factorización, con lo anterior la movilidad la expresamos como se muestra a continuación:

$$\frac{b_T}{b_{T0}} = \frac{1 - \Phi}{1 - \alpha\Phi} + F(\Phi).$$

Como una primera aproximación expresaremos a la parte de las interacciones de la movilidad térmica como $F(\Phi) = \lambda_{INT}\Phi$, suponiendo que fuese posible seguir una derivación semejante a la realizada por Van den Broeck [8] para la movilidad colectiva. La expresión que se utilizará en los resultados subsecuentes es:

$$\frac{b_T}{b_{T0}} = \frac{1 - \Phi}{1 - \alpha\Phi} + \lambda_{INT}\Phi. \quad \text{Movilidad térmica} \quad (3.30)$$

Para potenciales repulsivos $\lambda_{INT} < 0$ entonces la movilidad térmica decrece más rapido comparado con la movilidad termocapilar b_T^{ED} , físicamente, las interacciones (repulsivas) estimulan al opósito la migración de macropartículas, en otras palabras, la dificultad de las macropartículas para moverse en el medio aumenta con un número mayor de ellas. Por otro lado, en este modelo termocapilar, la constante b_{T0} , puede tomar valores negativos o positivos, en la mayoría de los casos $b_{T0} > 0$ y en menor ocurrencia, por supuesto, se encuentra la situación adversa [13], es decir, la migración de macropartículas a regiones de mayor temperatura—lo que pone de manifiesto la influencia del solvente y la temperatura en las propiedades superficiales de las macropartículas.

La figura 3.10 muestra el comportamiento de la movilidad térmica. Las posibles curvas que se generan bajo la aproximación termocapilar (sin interacciones estáticas) están englobadas en la región gris, las distintas curvas presentadas para este caso estan etiquetadas como sigue: (—) $\alpha = 1$, (— · —) $\alpha = 0$ y (· · ·) $\alpha = -0,5$. Físicamente, la presencia de interacciones directas repulsivas inhibe la capacidad de las gotas para trasladarse de un lugar a otro, es decir, sufre un decremento mayor con la fracción de volumen; en nuestra figura (3.10) la movilidad térmica se representa por la línea negra sólida para $\alpha = -0,5$. En la figura interior mostramos el comportamiento de la aceleración térmica ($a_T/a_{T0} = a_T^*$, sin dimensiones) con la fracción de volumen —en este

cálculo particular, sin interacciones, utilizamos la movilidad colectiva de Batchelor [18]— y muestra un ambiente monótono creciente [6], esto nos confirma cómo la migración termocapilar cede ante la difusión Browniana. En adelante se mostrarán los resultados

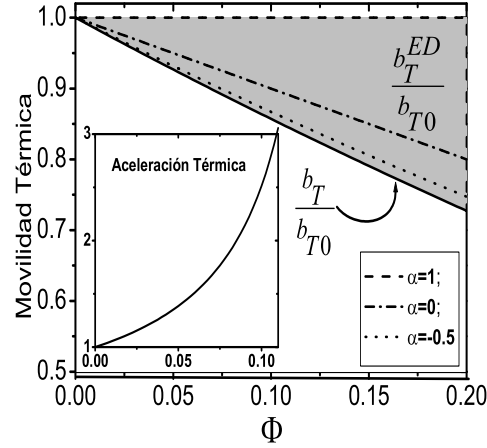


Figura 3.10: Movilidad térmica. La región gris contiene las posibles curvas generadas por la aproximación de termocapilar— (—) $\alpha = 1$, (— · —) $\alpha = 0$ y (· · ·) $\alpha = -0,5$ —, en la curva sólida $\alpha = -0,5$ y muestra la contribución de las interacciones directas ($\lambda_{INT} \neq 0$). En el interior: aceleración térmica de gotas.

de la difusiones colectiva y térmica y la influencia que en ellas tiene la interacción estática entre macropartículas.

3.5.1. Coeficientes de difusión

Ahora contamos con los elementos necesarios para construir los coeficientes de difusión colectivo y térmico —y en consecuencia el coeficiente de Soret— de tal manera que analizaremos las repercusiones en los coeficientes de transporte por la presencia de interacciones de corto alcance. Los coeficientes son los siguientes:

$$\frac{D_C}{D_{C0}} = b_C^*(1 + f_C\Phi)$$

$$\frac{D_T}{D_{C0}} = Mb_T^* + b_C^*(1 + f_T\Phi)$$

donde la movilidades adimensionadas b_T^* y b_C^* se obtienen con las ecuaciones (3.30) y (3.29) y $M = -\frac{b_{T0}}{kb_{C0}}$; finalmente el coeficiente de Soret es:

$$\begin{aligned} TS_T &= \frac{D_T}{D_C}, \\ &= \frac{Mb_T^* + b_C^*(1 + f_T\Phi)}{b_C^*(1 + f_C\Phi)}. \end{aligned}$$

Mediante la expresión anterior se consigue información física de la constante M , veamos este hecho: en el límite cuando la fracción de volumen tiende a cero la movilidades tienden a la unidad —o bien, a un valor constante correspondiente al caso aislado de una macropartícula— y el coeficiente de Soret a un valor constante S_{T0} , lo anterior nos dice que la constante M (y con ello las movilidades de una partícula) se asocia directamente con el coeficiente de Soret de una macropartícula, esto es, $M = TS_{T0} - 1$ y por tanto:

$$\begin{aligned} TS_T &= \frac{D_T}{D_C}, \\ &= \frac{(TS_{T0} - 1)b_T^* + b_C^*(1 + f_T\Phi)}{b_C^*(1 + f_C\Phi)}. \end{aligned}$$

Para finalizar esta breve discusión, centremos nuestra atención en el coeficiente de Soret de una macropartícula, la expresión encontrada se escribe de la siguiente forma:

$$S_{T0} = \frac{-1}{kT} \frac{b_{T0}}{b_{C0}} + \frac{1}{T} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{1}{k} \frac{b_{T0}}{b_{C0}} \right) = \frac{1}{T}(1 + M),$$

esta ecuación conecta las propiedades físicas de las macropartículas —a través de las movilidades y estas a su vez con la viscosidad y la conductividad térmica— con las del medio solvente en el que se encuentran embebidas, por supuesto, nuestra aproximación teórica no contempla la forma explícita de las mencionadas movilidades limitándose al efecto de las interacciones estáticas directas. Durante nuestros cálculos fijaremos el parámetro α y la constante M debido a que parte esencial de nuestra contribución radica en el potencial (modelo) de interacción.

Difusión colectiva

Nuestros primeros resultados gráficos son de la difusión colectiva como mostramos en la figura 3.11. En el caso de una interacción repulsiva las curvas presentadas muestran claramente el efecto de la variación de los parámetros, primero con el desplazamiento de

los máximos —con respecto a valores de esfera dura— de cada curva y segundo con el cambio en la concavidad. Lo anterior físicamente representa un fomento en la migración hasta un valor máximo —que aparentemente aparece a la misma fracción de volumen— para luego, como se esperaba, decrecer. La razón de decrecimiento y el valor del máximo se controlan por el rango de influencia: si hay menor rango de influencia habrá menor razón de decrecimiento, y al contrario, a mayor rango de influencia mayor el valor del máximo.

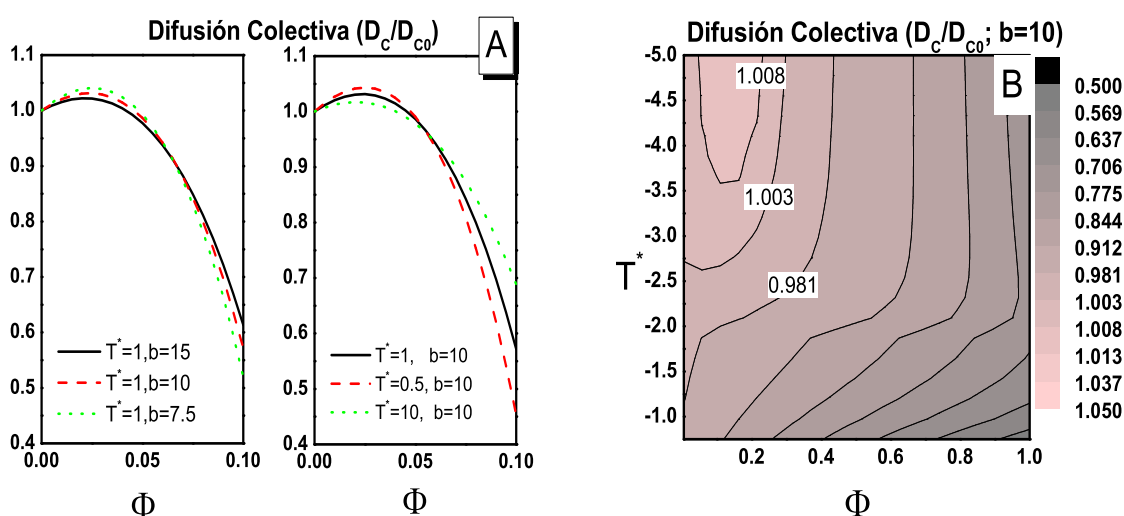


Figura 3.11: Difusión colectiva. Interacción repulsiva (Figura A): El gráfico muestra claramente el efecto de la variación de los parámetros que controlan el potencial de interacción, en todos los casos la interacción fomenta la migración de macropartículas a bajas fracciones de volumen. Interacción atractiva (Figura B): La superficie de nivel muestra una «transición» alrededor de $T^* = -2,5$ de un comportamiento monótono decreciente a uno en donde para ciertos valores de la fracción de volumen, se fomenta la migración de macropartículas.

Por otra parte, cuando se tiene una interacción atractiva el comportamiento es un tanto más complejo y no intuitivo, a saber, el efecto de la atracción es inhibir la migración de macropartículas reflejándose en una disminución paulatina del coeficiente de difusión, sin embargo, en nuestros cálculos se presenta una «transición» del comportamiento de la difusión colectiva alrededor de $T^* = -3, 5$, esto es, de un ambiente monótono decreciente a la aparición de curvas con un máximo y en consecuencia una situación equivalente al

caso repulsivo.

Difusión térmica

Los gráficos —que en páginas posteriores mostraremos— de la difusión térmica y del coeficiente de Soret se dividirán en tres regiones del parámetro M que, como ya hemos discutido brevemente, es importante ya que en él recae la información de las características físicas del medio solvente y de las macropartículas, a saber:

1. $M > 1$;
2. $|M| < 1$;
3. $-1 > M$.

En cuanto a los parámetros del potencial (T^* y b) los resultados presentados de la difusión colectiva nos dan pauta de elegir en el caso de las interacciones atractivas dos regiones de interés para el parámetro T^* , esto es, valores por debajo de $T^* = -3,5$ y por arriba del mismo; mientras tanto, para el parámetro restante es suficiente con elegir $b = 10$. En cuanto a la parte repulsiva el comportamiento de las curvas no sugiere un tratamiento especial.

Nota El parámetro de potencial T^* presenta cierta ambigüedad en los siguientes aspectos: En líneas anteriores se mencionó que el parámetro T^* , se definió como $T^* = a/kT$ en donde a es la «barrera» de potencial y kT la energía térmica, de esta relación existe una infinidad de combinaciones para un solo valor del parámetro, así por ejemplo, si $a = kT = 0,026 \text{ eV}$ (a $T = 300 \text{ K}$) el parámetro será la unidad, sin embargo también lo será $a = kT = 0,017 \text{ eV}$ que corresponde a $T = 200 \text{ K}$, en otras palabras, en nuestra descripción matemática dichos sistemas (descritos por $T^* = a/kT$) son equivalentes. Esta aparente ambigüedad desaparece por los procedimientos que la naturaleza dicta: por ejemplo, una emulsión como la leche a $T = 200 \text{ K}$ está completamente congelada y una descripción como la nuestra sería completamente inútil, ya que se está empleando para fluidos. Todo desarrollo matemático aspira ser una teoría física al compaginar con las manifestaciones que la naturaleza misma se encarga de mostrar. La teoría desarrollada en esta tesis está diseñada bajo el concepto de movimiento browniano, ese hecho matiza un tanto nuestro trabajo pero no es hasta la aplicación directa de nuestros cálculos en resultados experimentales que darán sustento y rango de aplicabilidad a nuestra teoría.

Difusión térmica: Región $M > 1$ La figura (3.12) muestra el efecto de las interacciones repulsivas en el coeficiente de difusión térmico, se evidencia la tendencia de las curvas a un valor límite conforme M aumenta y siempre manteniendo un comportamiento monótono decreciente. La figura (3.13) da cuenta de las interacciones atractivas, situación en la que se distinguen dos regiones de T^* compaginando con los resultados de la difusión colectiva. La figura (3.13.B) es completamente análoga al caso de las interacciones repulsivas, mientras que la figura (3.13.A) que corresponde al caso de una difusión colectiva que decrece monotonamente, crece hasta un valor máximo y cuya concavidad disminuye conforme M aumenta.

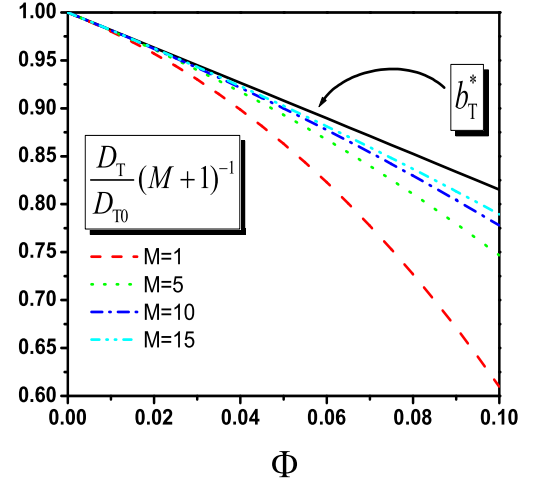


Figura 3.12: Difusión térmica en diferentes valores de $M \geq 1$ para $T^* = 1$ y $b = 10$.

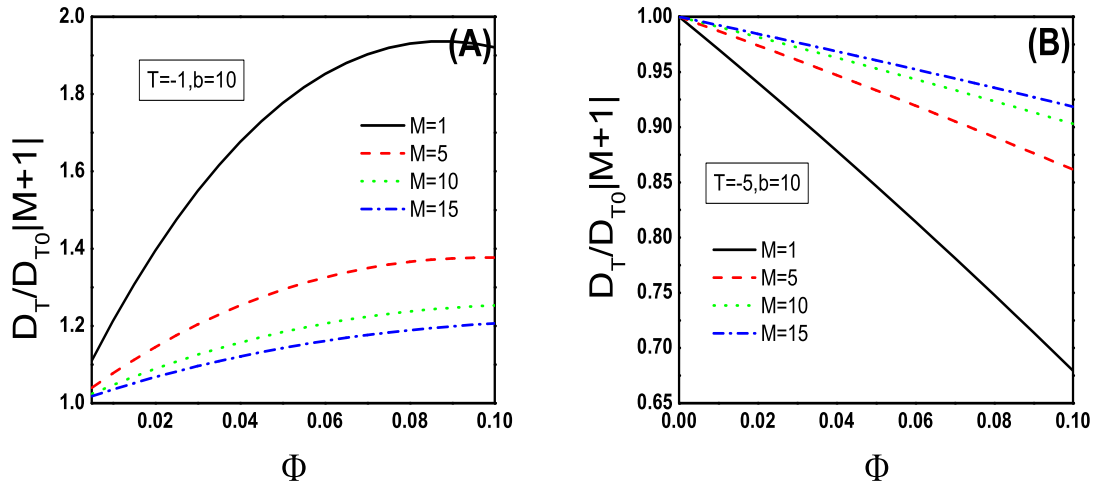


Figura 3.13: Difusión térmica en diferentes valores de $M \geq 1$. (A) $T^* = -1$, $b = 10$; (B) $T^* = -5$, $b = 10$.

Difusión térmica: Región $1 > M > -1$ Las interacciones repulsivas —figura (3.14)— conservan el comportamiento monótono decreciente al igual que en el caso de las interacciones atractivas —figura (3.15.B)— para $T^* = -5$, sin embargo para valores cercanos a $M = 1$ las curvas predicen un cambio de signo en la difusión térmica. Por otro lado, la figura (3.15.A), que representa una interacción atractiva con $T^* = -1$, mantiene el mismo comportamiento que la situación en $M > 1$.

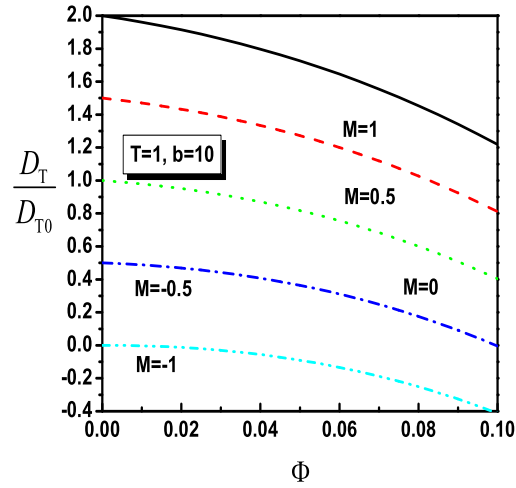


Figura 3.14: Difusión térmica en diferentes valores de $1 \geq M \geq -1$ para $T^* = 1$ y $b = 10$.

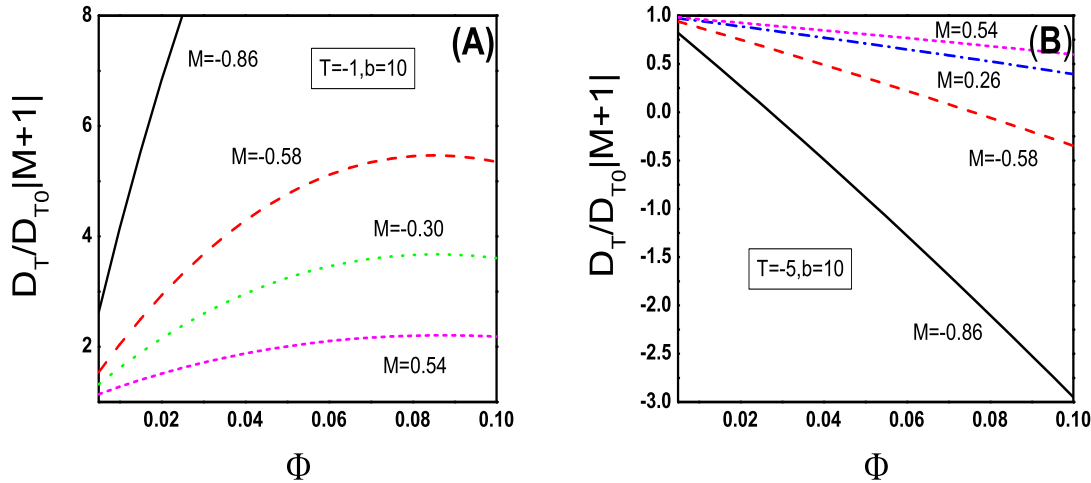


Figura 3.15: Difusión térmica en diferentes valores de $1 \geq M \geq -1$ para interacciones atractivas.

Difusión térmica: Región $-1 > M$

En esta región la difusión térmica siempre es negativa pero con distinta razón de crecimiento. Con respecto a las interacciones repulsivas —figura (3.16)— el comportamiento es monótono y tiende a un valor límite conforme M es más negativo. Ahora bien, para la contraparte de interacciones atractivas, cuando $T^* = -1$ —figura (3.17.A)— la difusión térmica se va perdiendo conforme M se hace menos negativo; por otro lado, las curvas de la figura (3.17.B) que corresponden a $T^* = -5$ muestran un comportamiento lineal y también es notable e interesante que la difusión térmica cambie de pendiente.

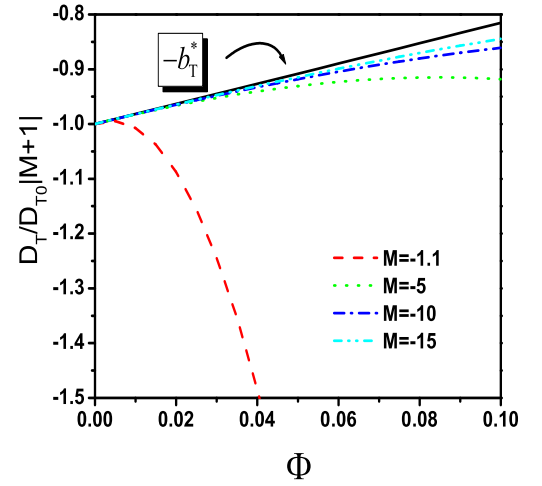


Figura 3.16: Difusión térmica en diferentes valores de $-1 \geq M$ para $T^* = 1$ y $b = 10$.

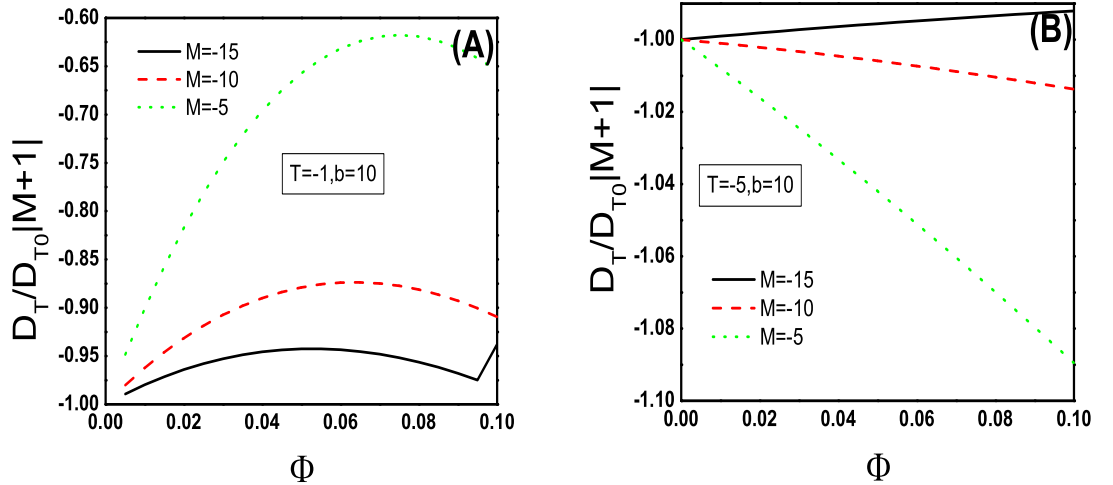


Figura 3.17: Difusión térmica en diferentes valores de $-1 \geq M$ considerando una interacción atractiva.

Coefficiente de Soret: Región $-1 > M$. Sorprendentemente, el comportamiento en todos los casos calculados de M es muy semejante, como lo muestran las figuras (3.18, 3.19.A, 3.19.B). La figura (3.18) sugiere un comportamiento universal. Las curvas de las figuras (3.19.A, 3.19.B) sugieren un comportamiento límite conforme M aumenta.

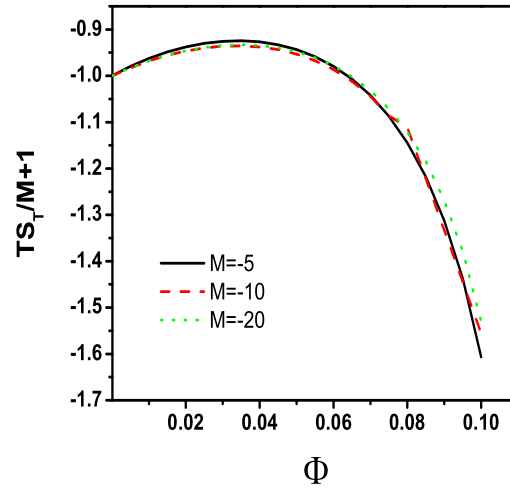


Figura 3.18: Coeficiente de Soret en diferentes valores de $-1 > M$ para interacciones repulsivas.

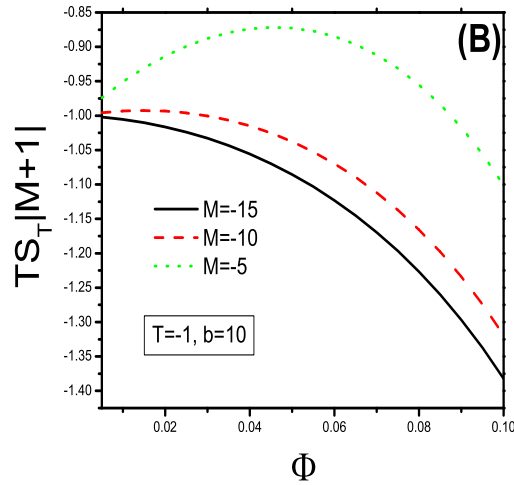
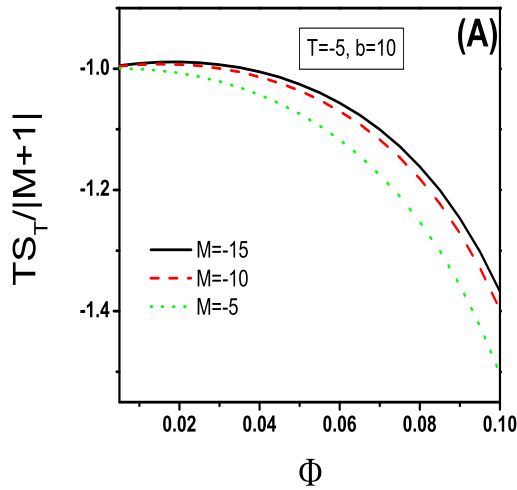


Figura 3.19: Coeficiente de Soret en diferentes valores de $1 > M > -1$ para interacciones atractivas.

Coefficiente de Soret: Región $1 > M > -1$. Lo más relevante de las gráficas (3.20) y (3.21.A) es un cambio en el signo del coeficiente de Soret con el aumento de la fracción de volumen, característica aún más marcada para las interacciones atractivas, lo anterior significa que nuestras ecuaciones predicen un cambio en la dirección de migración de las macropartículas a la zona de mayor temperatura, importante es notar que el proceso inverso no se presenta. Finalmente, el coeficiente de Soret para $T = -1$ se muestra en la figura (3.21.B), siempre es positivo y más intenso conforme M se acerca a -1 .

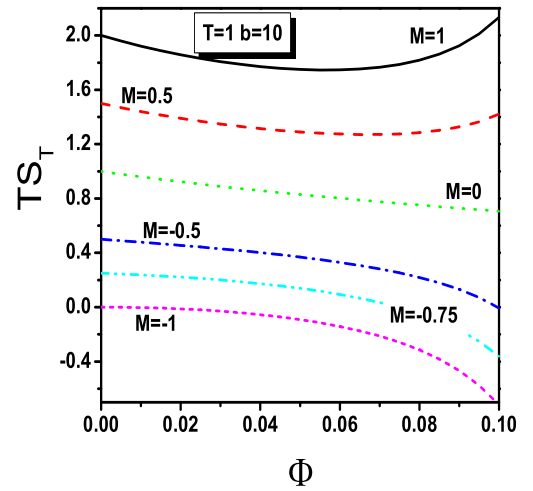


Figura 3.20: Coeficiente de Soret en diferentes valores de $1 > M > -1$ para interacciones repulsivas.

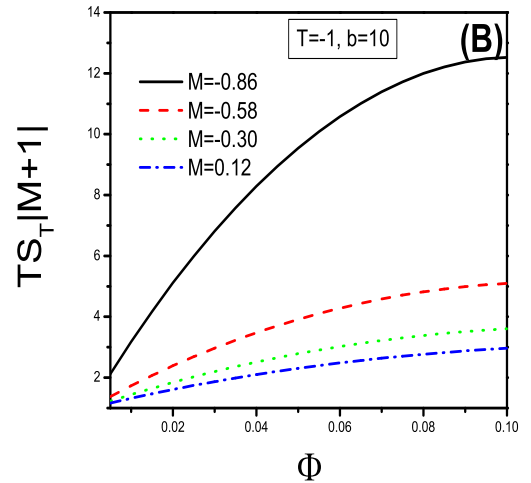
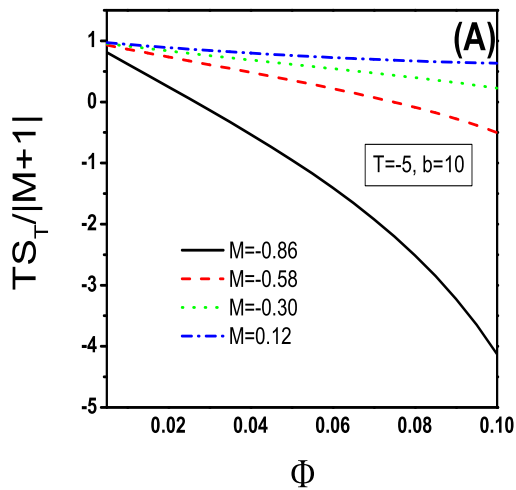


Figura 3.21: Coeficiente de Soret en diferentes valores de $1 > M > -1$ para interacciones atractivas.

Coefficiente de Soret: Región $M > 1$.

El coeficiente de Soret en las figuras (3.22) — $T = 1, b = 10$ — y (3.23.A) — $T = -5, b = 10$ — se comportan de manera equivalente, por supuesto la naturaleza de la interacciones es distinta dado que la primera es repulsiva y la segunda atractiva; en ambas gráficas hay una tendencia a curvas límite conforme M aumenta. El Soret correspondiente a $T^* = -1$ se ilustra en la figura (3.23.B) y presenta un comportamiento monótonamente creciente y un cambio en la concavidad. En todas las curvas el Soret es positivo.

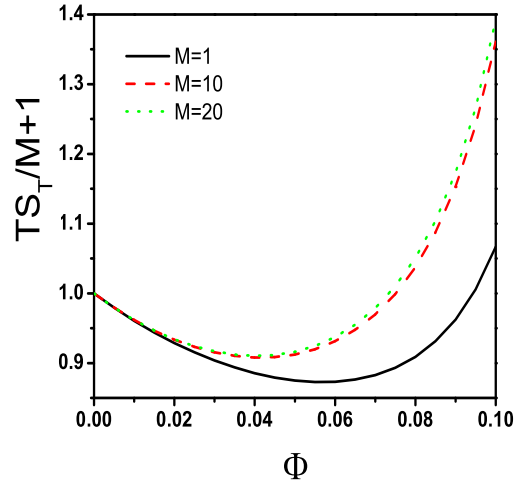


Figura 3.22: Coeficiente de Soret en diferentes valores de $M > 1$ y una interacción repulsiva.

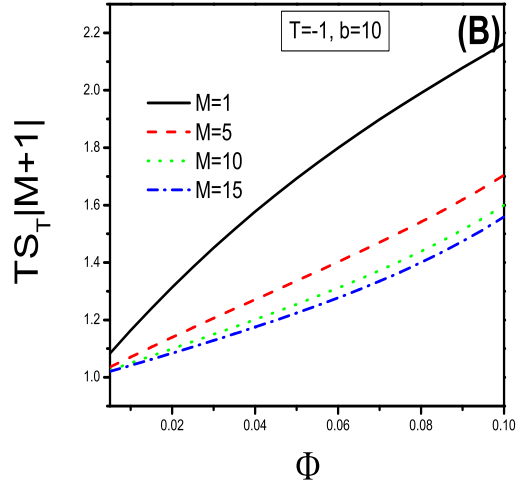
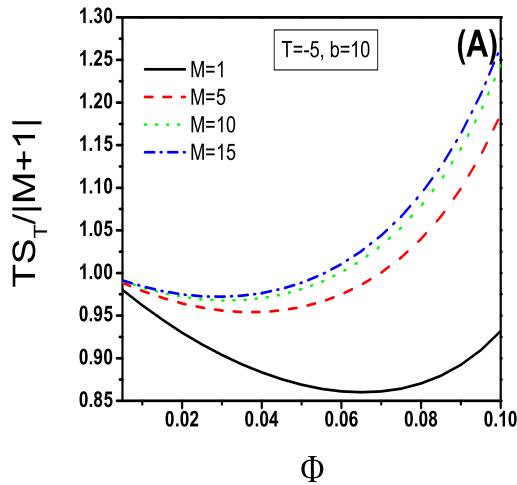


Figura 3.23: Coeficiente de Soret en diferentes valores de $M > 1$ y una interacción atractiva.

3.5.2. Perfiles de concentración

En esta sección prescindimos de la contribución del gradiente de temperatura en el flujo total de macropartículas limitándonos a fuerzas externas (como la gravitacional) y a las interacciones entre macropartículas. Para calcular el perfil de concentración debemos llevar nuestra dispersión coloidal al estado estacionario —el flujo total es cero— y para ello se hace uso de la ecuación (3.10) con $\nabla T = 0$, tornándose la misma en lo siguiente:

$$\ln \frac{\Phi}{\Phi_0} + \int_{\Phi_0}^{\Phi} f_C d\Phi = - \int_{x_0}^x \frac{\nabla V_{ext}^*}{kT} dx. \quad (3.31)$$

Los casos más recurridos (teórica y experimentalmente) son aquellos en que la fuerza externa es constante, o bien, con alguna dependencia simple. En concreto, la fuerza gravitacional es constante para sistemas coloidales y con ella el fenómeno de gravitoforesis; por otro lado, al aplicar un campo eléctrico constante se presenta el fenómeno de electroforesis. Ambos fenómenos se describen desde nuestra teoría por la ecuación siguiente:

$$\ln \frac{\Phi}{\Phi_0} + \int_{\Phi_0}^{\Phi} f_C d\Phi = - \frac{1}{l_A} (x - x_0), \quad (3.32)$$

donde $l_A = kT/A$ es una longitud característica que depende de la intensidad de la fuerza externa aplicada, la cual denotamos por A , aún de manera más explícita, para gravitoforesis $A = mg$ con m la masa de una macropartícula y g la constante gravitacional, mientras que para electroforesis, $A = QE$, con Q la carga de una macropartícula y E el campo eléctrico, por supuesto, constante. Aún cuando la descripción teórica evidencía una equivalencia, el significado de las cantidades involucradas es de naturaleza distinta y con ello la interpretación física que se le otorgue al fenómeno.

En experimentos de ultracentrifugación [14] la fuerza de externa es $F_C = \Phi m_c \omega^2 r$ donde m_c es la masa de la macropartícula, ω la frecuencia angular de rotación y r la distancia radial. Con este tipo de fuerza el perfil de concentración se escribe así:

$$\ln \frac{\Phi}{\Phi_0} + \int_{\Phi_0}^{\Phi} f_C d\Phi = - \frac{1}{l_\omega} (r^2 - r_0^2), \quad (3.33)$$

donde $l_\omega^{-1} = m_c \omega^2 / kT$.

Como se puede observar en nuestras expresiones de perfiles de concentración todos resultan equivalentes y como se mencionó anteriormente difieren en la interpretación física. Los resultados que a continuación se muestran son «genéricos» desde esta perspectiva, en ellos nuevamente se muestra el efecto de la interacción entre macropartículas.

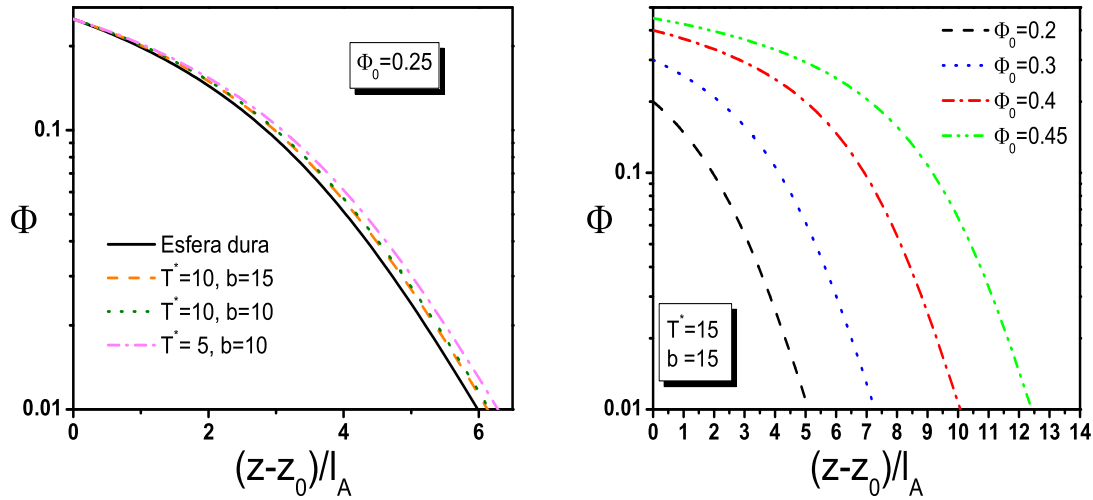


Figura 3.24: Perfil de concentración: La gráfica de la izquierda compara el caso esfera dura contra la influencia de las interacciones de corto alcance. La gráfica de la derecha muestra el comportamiento a diferentes valores iniciales de la fracción de volumen.

En la figura 3.24 se presentan cálculos numéricos del perfil de concentración, suponiendo isotropía en el plano $x - y$ bajo una fuerza constante en dirección z , esta fuerza puede ser externa (gravitacional, eléctrica) o bien una fuerza termodinámica (gradiente de temperatura), la constante l_A , por supuesto, dependerá de la naturaleza de la fuerza. En la gráfica de la izquierda de la figura 3.24, comparamos el caso esfera dura contra el caso de las interacciones de corto alcance. La gráfica de la derecha (misma figura 3.24) muestra el comportamiento a diferentes valores iniciales de la fracción de volumen. La fracción de volumen inicial Φ_0 —que correspondería en nuestras gráficas al punto $z = 0$ — es distinta a la fracción de volumen original entendiéndose esta última, aquella a cual corresponde una dispersión homogénea en todo el contenedor. Comentado en líneas anteriores, nuestros cálculos sitúan al sistema en un estado estacionario, del cual se desconoce el estado inicial particular, esto es y a manera de ejemplo aclaratorio, si en un celda de sedimentación la dispersión es inicialmente homogénea, al transcurrir del tiempo el perfil de concentración será como el depositado por nuestros cálculos, una mayor concentración en la base de la celda y una menor en la tapa, si dierase vuelta la celda de sedimentación en 180° , la base sería la tapa y viceversa, en consecuencia las concentraciones invertidas, el perfil de concentración final (después de esperar el tiempo necesario) es el mismo que se obtiene cuando el estado inicial era una dispersión

homogénea.

3.6. Discusión

La interacción de corto alcance entre macropartículas se modela con un potencial tipo Yukawa (atractivo o repulsivo) en el nivel de interacciones a pares, este potencial es una aproximación que contiene de manera promedio el efecto del solvente y los parámetros involucrados carecen de conexión física salvo algunos casos extremos como por ejemplo en soluciones electrolíticas diluidas. La atracción entre un par de macropartículas se manifiesta experimentalmente (por ejemplo) en microemulsiones [15], así como predicciones de tales interacciones en simulaciones por computadora de soluciones electrolíticas [25], esta atracción es en el bulto inducida por el solvente y no por el confinamiento del sistema coloidal [16].

En la primera sección de este capítulo damos la expresión de la presión osmótica, esta se obtiene de la parte simétrica del tensor de presiones, del cual se considera que la parte antisimétrica (también llamada parte viscosa) es insignificante —en comparación con la parte simétrica— ya que el fluido no se encuentra bajo flujo cortante; precisando, el solvente se mantiene estático mientras que las macropartículas se encuentran en movimiento Browniano. El punto medular es conocer la función de probabilidad y como primera (y única) aproximación se toma $P^{(2)}(r_1, r_2, t) \sim n_B(r)g_e(r)$, es decir, la función de probabilidad dependiente del tiempo se considera en equilibrio y con simetría radial. La ecuación de estado (macropartículas) obtenida es extraordinariamente parecida a la que usualmente se encuentra de la mecánica estadística (v.g. [1]), sin embargo, una sutileza las diferencia: en mecánica estadística el potencial entre macropartículas es producto directo de la naturaleza fisicoquímica de las macropartículas y por lo tanto todas las propiedades de equilibrio de la dispersión coloidal se determinan sin referencia alguna del solvente; por otra parte, el potencial de nuestra aproximación es el potencial directo mediado por el solvente, que suponemos como primera aproximación, una interacción a pares. La presión osmótica producto de nuestros cálculos es una excelente aproximación en condiciones de equilibrio termodinámico, tanto para un sistema de esferas duras coloidales así como un sistema de esferas duras más una interacción de corto alcance [11, 12, 14].

Dentro de hidrodinámica coloidal la hipótesis de partida es escribir la relación de Stokes-Einstein en su forma generalizada $\vec{D}_C = kT\vec{b}$, donde \vec{b} es el tensor movilidad y es una cantidad hidrodinámica que depende de varios factores: la forma de partícula, la razón de las viscosidades del medio solvente y la partícula, la concentración y las propiedades estadísticas de la configuración de las macropartículas. En algunos casos

simples la difusividad (coeficiente de difusión) es un escalar y se puede escribir como $D = kTb(\partial\Pi/\partial\Phi)$, al contrario de la hidrodinámica coloidal, nuestra aproximación — independientemente de la forma adoptada para la función de distribución radial— de manera natural predice una expresión tensorial generalizada de la difusividad o tensor de difusión colectivo, incluyendo de manera explícita la influencia de las interacciones. En nuestro desarrollo teórico supusimos, y esto no es una condición necesaria, macropartículas esféricas uniformes por simplicidad de cálculo [23], con esta simetría el tensor movilidad es diagonal ($\vec{\mathbf{b}} = b(\Phi)\vec{\mathbf{I}}$); la función movilidad $b(\Phi)$ en principio se obtiene directamente de argumentos puramente hidrodinámicos, o bien, en experimentos de sedimentación. Por otra parte y para complementar la hidrodinámica coloidal, el tensor aceleración térmica se considera diagonal, depende funcionalmente de la fracción de volumen y paramétricamente del coeficiente de Soret en el caso diluido; finalmente, nuestra aproximación tiene al menos validez en el régimen semidiuido ($\Phi < 0,1$), región en la cual son válidas las funciones movilidad y aceleración térmica que obtuvimos de la literatura, evidentemente una mejor aproximación ayudaría a establecer los alcances de nuestro desarrollo teórico.

Con respecto a nuestro estudio de esferas duras coloidales (interacción de contacto) el primer punto a resaltar es sobre la difusión colectiva (figura 3.2). Como mencionamos en líneas posteriores, el comportamiento cualitativamente es correcto y concuerda con resultados experimentales, es interesante notar que el máximo valor de la difusión colectiva se encuentra aproximadamente a una fracción de volumen $\Phi \simeq 0,36$, inferior a la fracción de volumen en la que comienza la cristalización $\Phi \simeq 0,494$ [17]. Con la función de distribución radial calculamos el potencial de fuerza promedio $w = -kT \ln g(r)$ de las macropartículas, este potencial es siempre negativo para esferas duras, en la figura (3.25) mostramos el potencial a diferentes fracciones de volumen hasta el valor en la fracción de volumen $\Phi \simeq 0,36$, la atracción promedio entre macropartículas puede interpretarse como una «viscosidad de exceso» que por supuesto limita el movimiento y con la densidad va cobrando intensidad.

Por otro lado, dentro de nuestros resultados de la difusión térmica —y en consecuencia el coeficiente de Soret— consideramos a las macropartículas como gotas (burbujas) esféricas, esto es, la tensión superficial entre las gotas y el medio viscoso que las envuelve es muy grande, de tal manera las gotas no sufren deformación alguna, o al menos, sustancial. El resultado más interesante e importante se plasma en la figura , la cual contiene una familia de curvas que representan límites asintóticos de la aceleración térmica de una macropartícula: cuando $a_{T0} \simeq 0$ la migración se rige por la difusión colectiva, mientras que si $a_{T0} \neq 0$, las propiedades físicas intrínsecas de las gotas influyen en gran manera, y de ello, hace más eficiente el proceso de migración por el gradiente de temperatura; en

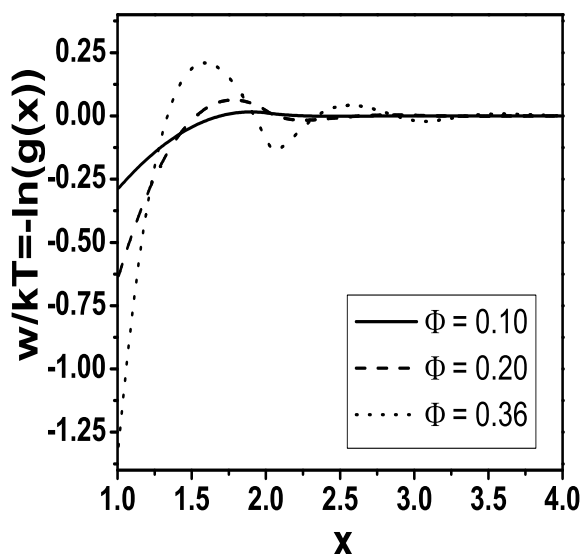


Figura 3.25: Potencial de fuerza promedio a varias fracciones de volumen de un sistema de esferas duras.

otras palabras, el transporte de macropartículas por el efecto de la inhomogeneidad en las temperatura es más eficiente cuando se toman en cuenta características físicas como la tensión superficial, la conductividad térmica y la viscosidad de la macropartículas.

Para concluir nuestro análisis del sistema esfera dura calculamos perfiles de concentración de las macropartículas; presentamos dos casos muy particulares: primero, cuando no hay un gradiente de temperatura y hay una fuerza externa; segundo, cuando no hay fuerza externa y hay un gradiente de temperatura: en ambos casos se provoca «sedimentación». Inducir sedimentación —en el amplio sentido de la palabra es forzar a las macropartículas a dirigirse a un lugar predeterminado— por medio de gradientes térmicos aventaja a la sedimentación usual (a través de la fuerza gravitacional) fundamentalmente en que la intensidad del campo térmico es modulable a través de la constante l_A , a diferencia de la constante l_g que es fija. Comparamos nuestros resultados teóricos con resultados experimentales de sedimentación [12], en el trabajo experimental mencionado utilizan esferas coloidales cargadas altamente apantalladas, miden la presión osmótica y encuentran que las esferas coloidales se comportan como un líquido de esferas duras: nuestro resultado teórico está en completo acuerdo. Sin embargo, el perfil de concentración manifiesta discrepancias, como se muestra en la figura 3.7; la constante

l_g experimental es distinta al valor teórico, lo anterior se explica de la siguiente manera: aún cuando las esferas coloidales están altamente apantalladas se mantienen cargadas, como en la base de la celda de sedimentación la densidad de esferas es mayor que en la parte superior, por tanto, la base se encuentra con un exceso de carga produciéndose un campo eléctrico interno contrario al campo gravitacional, y en consecuencia, un efecto retardador en la movilidad de las esferas. Un análisis aún más detallado incluiría el efecto de las interacciones estáticas entre macropartículas; en líneas posteriores hablaremos de ello.

Para finalizar nuestra discusión se hablará del efecto de las interacciones de corto alcance. En primera instancia, el rango de validez de nuestras funciones f_C y f_T —a este nivel de pares—, hállese supeditado a la función de distribución radial $g_{eq}(x)$, por lo que se requiere una buena (y fina) aproximación de la misma. Sin embargo, los coeficientes de difusión dependen, además de las funciones f_C y f_T , de las movilidades colectiva y térmica (que a su vez dependen de la interacción entre macropartículas); lamentablemente no hay expresiones teóricas que las cuantifiquen en toda la gama de fracciones de volumen, particularmente mostramos una aproximación de la movilidad colectiva válida para el régimen diluido, mientras que para la movilidad térmica, expresiones teóricas que incluyan la interacción entre macropartículas hasta donde es de nuestro conocimiento son inexistentes; en vista de lo anterior proponemos una expresión algebraica y heurística de la movilidad térmica, donde al igual que la movilidad colectiva la contribución de contacto y de corto alcance están separadas linealmente, además cumple que si $\Phi \rightarrow 0$ entonces la movilidad es la de una macropartícula. Estas aproximaciones limitan nuestras predicciones al régimen diluido. Nuevamente consideramos a nuestras macropartículas.

La difusión colectiva se muestra en la figura 3.11, la gráfica (A) para interacciones repulsivas y la gráfica (B) (gráfico de contornos, superficie de nivel) para interacciones atractivas, aún cuando se extendió a valores no contemplados por nuestra aproximación para efectos visuales, en el régimen de validez ($0,1 < \Phi$) hay una «transición» alrededor de $T^* = -3,5$ de un comportamiento en la difusión puramente decreciente a un comportamiento creciente, este resultado repercute directamente en la eficiencia de migración de las macropartículas, este comportamiento no es intuitivo y es producto de la complejidad de un sistema de muchas partículas. Con respecto a la difusión térmica y el coeficiente de Soret, mostramos en la sección anterior múltiples figuras correspondientes a las tres diversas regiones de valores de la constante M , el motivo de esta división es para ilustrar con mayor claridad el cambio de signo tanto de la difusión térmica así como del coeficiente de Soret en la región $|M| < 1$, mientras que el ambiente en las restantes regiones conserva absolutamente su signo. El cambio de signo en el coeficiente de Soret —y por tanto en la difusión térmica— nos indica un cambio en la dirección

de migración de las macropartículas, nuestros resultados muestran dos mecanismos para lograr tal fenómeno: primero, modificando las propiedades de la fase continua y por tal motivo la modificación del coeficiente de Soret de una macropartícula (M , equivalentemente); segundo, a través de los efectos colectivos, particularmente, con el aumento de la fracción de volumen.

Finalmente, estudiamos los perfiles de concentración con macropartículas interactuantes a corta distancia. En estos cálculos sólo consideramos un potencial repulsivo. Los resultados obtenidos reflejan un comportamiento equivalente al sistema esfera dura a densidades grandes, que correspondería a la parte baja de la celda de sedimentación, reflejándose una discrepancia (desviación) del perfil de esfera dura conforme disminuye la densidad, esto es, conforme se acerca a la parte alta de la celda de sedimentación: para un determinado valor de la distancia de sedimentación, al considerar interacciones de corto alcance, la densidad es mayor. Este ambiente complementa la explicación de los experimentos realizados por Piazza *et al.*[12], la cual considera la formación de un campo eléctrico interno por la configuración final de los coloides eléctricamente cargados, pero prescinde de las interacciones entre ellos.

Bibliografía

- [1] D. A. McQuarrie *Statistical Mechanics* (HarperCollinsPublishers, New York, 1976).
- [2] S.R.D. Groot y P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [3] M. Mayorga, B. Domínguez y L. Romero-Salazar, *Mol. Phys.* **100** (2002) 3155.
- [4] J. Bafaluy, I. Pagonabarraga, J. M. Rubí and D. Bedeaux, *Physica A* **213** (1995) 277.
- [5] M. Mayorga and O. A. Hernández-Flores, *J. Phys: Condens. Matter* **16** (2004) 1.
- [6] M. Mayorga, O. A. Hernández-Flores and L. Romero-Salazar, *Recent Res. Devel. Mol. Phys.* (Transworld Research Network, 2003)
- [7] J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* 2nd Edition (Academic Press, London, 1986).
- [8] C. Van den Broeck, F. Lostak and H.N.W. Lekkerkerker, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 2006.
- [9] M. Giglio and A. Vendramini, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 26.
- [10] B. de Gans, R. Kita, B. Muller and S. Wiegand, *J. Chem. Phys* **118** (2003) 8073.
- [11] R. H. Otetwill, A. Parentich and R. A. Richardson *Colloid Surface A* **161** (2000) 231.
- [12] R. Piazza, T. Bellini and V. Degiorgio, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4267.
- [13] Berend-Jan de Gans, Rio Kita, Simone Wiegand and Jutta Luettmmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.* **71** (2003) 245501.

-
- [14] M. Rasa, B. H. Erné, B. Zoetekouw, R. van Roij and A. P. Philipse *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 2293-2314.
- [15] A. M. Cazabat, D. Langevin y A. Pouchelon *J. Colloid Interface Sci.* **73** (1980) 1.
A. M. Cazabat, D. Langevin *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 3148-3158.
- [16] Han and D. G. Grier *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 038302. D.G. Grier *Nature* **393** (1998) 621-623. W. R. Bowen y A. O. Sharif *Nature* **393** (1998) 663-665.
- [17] P.N. Segr, O.P. Behrend and P.N. Pusey *Phys. Rev. E.* **52** (1995) 5070.
- [18] G. K. Batchelor *J. Fluid. Mech.* **52** (1972) 245.
- [19] B. U. Felderhof *Physica A* **235** (1997) 48.
- [20] M. M. Kops-Werhoven y H. M. Fijnaut *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 1618.
- [21] B. U. Felderhof *Phys. Fluids* **8** (1996) 1705.
- [22] H. Hayakawa y K. Ichiki *Phys. Rev. B* **51** (1995) R3815.
- [23] S. H. Chen *J. Colloid Interface Sci.* **209** (1999) 31-43. J. F. Brady *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 3335-3341.
- [24] H. Lowen, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) V7-V9.
- [25] J. Wu, D. Bratko y M. Prausnitz *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95** (1998) 15169-15172.

Conclusiones

Solo verán en el aire —dice Luder—
He puesto tanto empeño en construir el pedestal que
ya no me quedaron fuerzas para levantar la estatua.

Julio Ramón Ribeyro.

De manera general hemos logrado caracterizar y entender la repercusiones de la contribución de la interacción estática en la migración de macropartículas desde el punto de vista de la termodinámica fuera de equilibrio en su versión mesoscópica, a través de los coeficientes de difusión y perfiles de concentración.

Nuestro interés sobrevino en la influencia de fuerzas termodinámicas —particularmente un gradiente de temperatura— y fuerzas externas bajo la influencia de interacciones estáticas directas (a pares) entre macropartículas, y en particular:

Fuerza termodinámica Nuestra descripción contempla el cambio de dirección en la migración de macropartículas ya sea en el cambio de las propiedades físicas del medio continuo así como por el incremento de la fracción de volumen, en ambos casos, las interacciones entre macropartículas es relevante.

Fuerza externa Únicamente introducimos fuerzas externas y realizamos cálculos de sedimentación de los cuales concluimos que, sin importar la naturaleza de las fuerzas, los perfiles de concentración son equivalentes.

Nuestra expresión del coeficiente de Soret resulta flexible a cambios en la naturaleza de la fase continua no sólo debido al cambio en los parámetros del potencial sino también por la inclusión del Soret de una partícula, de este último, para un cierto rango de valores, se predice un cambio de signo del coeficiente de Soret y con ello un cambio en la dirección de migración de las macropartículas.

Apéndice

Solución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike La solución de un sistema de ecuaciones no lineal, como la ecuación de Ornstein-Zernike con alguna relación de cerradura, puede plantearse como un problema de puntos fijos:

$$\mathbf{X} = \mathbf{f}(\mathbf{X})$$

donde $\mathbf{f}(\mathbf{X})$ es una función vectorial (matricial) de un vector paramétrico \mathbf{X} . La solución de este problema de puntos fijos se obtiene a través de iteración directa (Iteración Picard), esto es, dado un valor inicial \mathbf{X}_0 , se tendrá una secuencia $\{\mathbf{X}_n\}$:

$$\{\mathbf{X}_n\} = \{\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1 = \mathbf{f}(\mathbf{X}_0), \mathbf{X}_2 = \mathbf{f}(\mathbf{X}_1), \dots, \mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{f}(\mathbf{X}_n)\}.$$

La secuencia puede converger o no, y si converge podría ser de forma lenta o rápida. Siguiendo este algoritmo, evaluamos numéricamente la función de distribución radial². El lenguaje de programación utilizado fué FORTRAN 90/95. La rutina básica es la siguiente:

```
SUBROUTINE RAD_FUN(gr)
!
!Evaluate the pair radial function useful for calculate all
!the thermodynamic quantities
!
!By: Omar A. Hernandez Flores Date: 22092003
!  update: 11012004
!
USE portability
USE parameters, ONLY:N,x_cut
IMPLICIT NONE
```

²H. H. Homeier, S. Rast, H. Krienke, *Comp. Phys. Comm.* **92** (1995) 188.

```

REAL(KIND=dp),DIMENSION(:),ALLOCATABLE::tmpc,x,ep,ci,cd
REAL(KIND=dp),DIMENSION(N)::gr
REAL(KIND=dp)::test,tmpt,ener,pres,comp
REAL(KIND=dp),PARAMETER::test_conv=0.005_dp
INTEGER,PARAMETER::test_iter=200
INTEGER::i,cexit,flag
!
ALLOCATE(cd(N))
ALLOCATE(ci(N))
ALLOCATE(ep(N))
ALLOCATE(x(N))
ALLOCATE(tmpc(N))
x=(/(REAL(i-1,dp)*x_cut/REAL(N-1,dp),i=1,N)/)
CALL INI_CON(x,cd,ci) !Initial condition
tmpc=ci
cexit=1 !Counter iterate
flag=4 !Flag to exit
tmpt=1000000.0_dp
CALL EXP_POT(ep) !EXP(-beta*potential)
!
DO
    CALL SIGNALS(flag)
    IF (flag==0) EXIT
    CALL OPERATE(cd,ci,ep)
    test=DSQRT(SUM((tmpc-ci)**2.))
    IF (cexit>=(test_iter/2)) THEN
    IF (test>tmpt) flag=2
    tmpt =test
    ENDIF
    IF (test>=test_conv) THEN
    IF (cexit>test_iter) flag=1
    tmpc =ci
    cexit=cexit+1
    ELSE
    flag =3
    ENDIF
END DO
!

```

```

gr=ci+cd+1._dp
DEALLOCATE(ci,cd,ep,x,tmpc)
!
CONTAINS
SUBROUTINE INI_CON(x,ci,cd)
!Initial condition: SINC function
USE portability
USE parameters, ONLY:N,pi
IMPLICIT NONE
REAL(KIND=dp),DIMENSION(N),INTENT(IN)::x
REAL(KIND=dp),DIMENSION(N),INTENT(OUT)::cd,ci
DO i=1,N
IF (x(i)==0) THEN
ci(i)=1._dp
ELSE
ci(i)=DSIN(pi*x(i))/(pi*x(i))
ENDIF
END DO
cd=ci
END SUBROUTINE INI_CON
SUBROUTINE SIGNALS(flag)
!Display a message explaining the exit
INTEGER,INTENT(INOUT)::flag
SELECT CASE(flag)
CASE(1)
PRINT*,'So many iterations'
flag=0
CASE(2)
PRINT*,'There are not convergency'
flag=0
CASE(3)
PRINT*,'There are convergency'
flag=0
CASE(4)
flag=15
END SELECT
END SUBROUTINE SIGNALS
END SUBROUTINE RAD_FUN

```

y el proceso iterativo es a través de la rutina OPERATE, la rutina contiene tres relaciones de cerradura y traslada el problema al espacio de Fourier:

```
SUBROUTINE OPERATE(cd,ci,ep)
!
!The OPERATE are actions set given by:
!
! OPERATE[cd(r),ci(r),dens]->[cd(r),ci(r)]
!
!the answer is a better approximation of cd y ci.
!
! pot_exp = EXP[-V/kT]
!
!By: Omar A. Hernandez Flores Date: 12082003
!   update: 02092003
!
USE portability
USE parameters
IMPLICIT NONE
REAL(KIND=dp),DIMENSION(N),INTENT(INOUT)::cd,ci,ep
REAL(KIND=dp),DIMENSION(:),ALLOCATABLE::tci,tcd
!
ALLOCATE(tci(N))
ALLOCATE(tcd(N))
CALL CLOUSURE(ep,ci,cd) !Clousure relation
CALL DTF_3DI(N,1,x_cut,cd,tcd) !Forward Fourier transform
!
tci=dens*tcd*tcd/(1._dp-dens*tcd) !Ecuation of Ornstein-Zernike
!into Fourier's space
!
CALL DTF_3DI(N,2,x_cut,tci,ci) !Backward Fourier transform
CALL CLOUSURE(ep,ci,cd)
!
DEALLOCATE(tci,tcd)
!
CONTAINS
SUBROUTINE CLOUSURE(ep,ci,cd)
USE portability
```

```

USE parameters ,ONLY:N,choose_closure,x_cut,mix
IMPLICIT NONE
INTEGER::i
REAL(KIND=dp)::f
REAL(KIND=dp),DIMENSION(N),INTENT(IN) ::ci,ep
REAL(KIND=dp),DIMENSION(N),INTENT(OUT)::cd
SELECT CASE(choose_closure)
CASE(1) !Percus-Yevick closure
cd=(ep-1._dp)*(ci-1._dp)
CASE(2) !HNC closure
cd=ep*DEXP(ci)-(ci+1._dp)
CASE(3) !Rogers-Young closure
DO i=1,N
f=REAL(i-1,dp)*x_cut/REAL(N-1,dp)
f=1._dp-DEXP(-mix*f)
IF (f/=0._dp) THEN
cd(i)=ep(i)*(1._dp+(DEXP(ci(i)*f)-1._dp)/f)-(ci(i)+1._dp)
ELSE
cd(i)=ep(i)*(1._dp+ci(i))-(ci(i)+1._dp)
ENDIF
ENDDO
END SELECT
END SUBROUTINE CLOSURE
END SUBROUTINE OPERATE

```

Si desean el formato electrónico envíen un correo electrónico a ahernanf@sirio.ifuap.buap.mx y con gusto enviaremos el (los) archivos en FORTRAN 90/95.

Contribución científica

Publicaciones

1. M. Mayorga, O. A. Hernández-Flores and L. Romero-Salazar, *Recent Res. Devel. Mol. Phys.* (Transworld Research Network, 2003)
2. M. Mayorga and O. A. Hernández-Flores, *J. Phys: Condens. Matter* **16** (2004) 1.

Transworld Research Network
37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023, Kerala, India



Recent Res. Devel. Mol. Phys., 1(2003): ISBN: 81-7895-113-4

Nonequilibrium thermodynamics for phoretic phenomena in colloids

M. Mayorga¹, O. A. Hernández-Flores² and L. Romero-Salazar¹

¹Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario 100, 50000, Toluca, México ; ²Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla Apdo. Postal Box J-48, Puebla 72570, México

Abstract

The dynamic description of a colloidal dispersion can be modelled as a set of N interacting Brownian particles. When the system is under an external field (electric, magnetic, a wall, etc.) or/and a thermodynamic force (a gradient of temperature, concentration, velocity etc.) important phenomena appear ranging from the scientific to practical interest. Following the methods of nonequilibrium thermodynamics, we obtain expressions for the collective diffusion and thermal diffusion, in terms of direct and hydrodynamic interactions between colloids. Our scheme helps to interpret the density profile of macroions in a steady state electrophoresis experiment. For thermophoresis our description is consistent with recent measurements of reverse behavior for the Soret coefficient.

1. Introduction

One of the important phenomena associated to the science of colloids are concerned with the fact that colloidal particles are submitted to hydrodynamic flow as a consequence of some process of characterization, or induced by their own nature as occurs in living systems. On the other hand, a simple and appealing approach to obtain the governing equations that describe the hydrodynamic behavior of fluids, is the thermodynamics of irreversible processes [1]. In such formalism from the well known balance equations, which describe mass, momentum and energy conservation, as well as the local equilibrium assumption imposed in the laws of thermodynamics, one obtains the entropy production which has a bilinear functional form of products of fluxes and forces, such that the coupling between such products permits to obtain the hydrodynamic equations used in fluid mechanics.

A natural question that emerges is if one can obtain the colloidal hydrodynamic description from the hypothesis of irreversible thermodynamics, such that the effective conservative interactions and the hydrodynamic dissipative interactions between particles are systematically incorporated in the theory. In this review, we will show how the rules of irreversible thermodynamics can be applied at a mesoscopic level, in order to obtain a hydrodynamic description for a colloidal dispersion composed by interacting Brownian particles.

On the other hand, hydrodynamics is a nonequilibrium phenomena and has in general intrinsic nonlinear behavior. Among the myriad of possible nonequilibrium states, we have a particular time independent case which leads to a nonequilibrium steady state. Such situation is usually obtained when the system is under an external field or a fixed thermodynamic force. Of particular interest are the situations where the system is under a conservative external field, a temperature gradient or a shear rate. When the system is subject under an electric field, from the hydrodynamic equations we derive the concentration profile which reproduces the pattern observed experimentally in steady-state electrophoresis [2], and permits to connect such profile with the electrophoretic velocity and the diffusion coefficient of the particles for a suspension at low concentration. When the pair interactions between the macroions are important, we establish the differential equation that should be solved in order to interpret deviations from the low concentration behavior. For the case when the colloidal dispersion is under a stationary heat flux, we obtain expressions for the collective diffusion and the thermal diffusion in terms of the effective potential and the pair correlation function. It is shown that for microemulsions the pair interaction composed by a hard core plus an attractive part, reproduces the decreasing behavior of the collective diffusion observed experimentally for low concentrations [3]. The thermal diffusion tends to decrease too, but at a lower rate. Our results show a monotonically increasing thermal acceleration which is consistent with the experimental observation of the migration of droplets to the hotter region of the system [4].

2. Conservation laws for the probability distribution functions

Our system consists of N interacting spherical colloids of mass m suspended in a fluid which plays the role of a heat bath at rest. The suspension is under two different

perturbations, namely, a thermodynamic force represented by a temperature gradient and an external conservative force. Each colloid has a phase coordinate vector \mathbf{x}_i that denotes its position \mathbf{r}_i , and its velocity \mathbf{u}_i in phase space, i.e. $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{u}_i)$. Hence, the phase space occupied by the N particles is the one spanned by the values of the vector $\Gamma = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \equiv (\mathbf{x}^N)$. Following the mesoscopic nonequilibrium thermodynamics methodology recently published for interacting Brownian particles [5], we start with the Gibbs entropy postulate,

$$S = -k \int P^{(N)}(\Gamma, t) \ln \frac{P^{(N)}(\Gamma, t)}{P_{l.e.}^{(N)}(\Gamma)} d\Gamma + S_{l.e.}, \quad (1)$$

where $S_{l.e.}$ is the local equilibrium entropy which obeys the Gibbs equation with $\delta S_{l.e.} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{T(\mathbf{r})} \delta \rho_B e - \frac{\mu_B}{T(\mathbf{r})} \delta \rho_B \right)$, with $\rho_B e$ the total energy, $T(\mathbf{r})$ the temperature profile, $\mu_B(\mathbf{r})$ the chemical potential, k is Boltzmann's constant and $P_{l.e.}^{(N)}(\Gamma)$ (the N -particle local equilibrium probability concentration, such that in this framework of irreversible thermodynamics [1], the phase coordinates of the set of N colloids play the role of internal degrees of freedom.

When the system reaches the equilibrium state, the non-equilibrium distribution function relaxes with respect to time, i.e., $P^{(N)}(\Gamma, t) \rightarrow P_{eq}^{(N)}(\Gamma)$. At this stage, the local entropy $S_{l.e.}$ tends to the equilibrium entropy S_{eq} and corresponds to the one defined in equilibrium thermodynamics. Taken into account that the liquid theory has been applied successfully for several phenomena within the description of the thermodynamics of colloids, we could use the expression of the entropy of liquids from the statistical mechanics point of view [6, 7], namely,

$$S_{l.e.} = -k \int P_{l.e.}^{(1)}(\mathbf{x}_1) \ln P_{l.e.}^{(1)}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 - \frac{k}{2} \int P_{l.e.}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \ln g_{l.e.}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + S_{l.e.}, \quad (2)$$

where

$$g_{l.e.}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{P_{l.e.}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{P_{l.e.}^{(1)}(\mathbf{x}_1) P_{l.e.}^{(1)}(\mathbf{x}_2)}$$

is the equilibrium pair correlation function as defined in liquid theory, such that for the case in which the interactions are symmetric we have $g_{l.e.}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rightarrow g_{l.e.}(r)$, where r is the distance between the centers of a pair of particles. For the case of liquids, the entropy expression written above can be tested using $g_{eq}(r)$ from neutron scattering experimental data [8], which takes into account the correlations between the particles.

The exact differential for the Gibbs equation (1) is formulated as follows,

$$\delta S = -k \int \ln \frac{P^{(N)}(\Gamma, t)}{P_{l.e.}^{(N)}(\Gamma)} \delta P^{(N)}(\Gamma, t) d\Gamma + \delta S_{l.e.}, \quad (3)$$

where δ stands for the exact total differential. The rate of variation of the entropy is then given by [9]

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{1}{T(r)} \frac{\partial \rho_B^e}{\partial t} dr - k \int \left(\frac{\mu_B(r)}{T(r)} + \ln \frac{P^{(N)}(\Gamma, t)}{P_{l.e.}^{(N)}(\Gamma)} \right) \frac{\partial}{\partial t} P^{(N)}(\Gamma, t) d\Gamma.$$

On the other hand, we may assume that $P^{(N)}(\Gamma, t)$ satisfies the continuity equation,

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{1}{m} \sum_{i<j}^{N(N-1)/2} \frac{\partial \phi_{ij}^{eff}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{u}_i} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial \psi_i^{ext}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{u}_i} = \\ = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{u}_i}^{(N)}, \end{aligned} \quad (4)$$

where ϕ_{ij}^{eff} represents the effective potential between the particles, i.e. it takes into account the average of instantaneous interactions from both, the solvent and the $N - 2$ particles. Strictly speaking the effective potential is not pairwise additive [10]. However, as we will show, it is useful to interpret experiments of dilute colloidal dispersions. ψ_i^{ext} is a conservative external field and could represent the interactions with a wall or an electric field.

When we apply the above continuity eq. (4) and the law of conservation of energy $\frac{\partial \rho_B^e}{\partial t} = -\nabla \cdot J_q$, where J_q represents a heat flux defined in the system of reference in which the heat bath is at rest, in the Gibbs entropy postulate eq. (1), the methods of the mesoscopic irreversible thermodynamics lead to an expression for the flux $\mathbf{j}_{\mathbf{u}_i}^{(N)}$, from which the next Fokker-Planck equation follows [9],

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{1}{m} \sum_{i<j}^{N(N-1)/2} \frac{\partial \phi_{ij}^{eff}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{u}_i} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial \psi_i^{ext}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{u}_i} = \\ = - \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \left[\overleftrightarrow{\beta}_{ij} \left(P^{(N)} \mathbf{u}_j + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{u}_j} \right) + \overleftrightarrow{\gamma}_{ij} \frac{1}{T_j} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}_j} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

where $\overleftrightarrow{\beta}_{ij}$ are the friction tensors that include the hydrodynamic interactions between the particles, meanwhile, $\overleftrightarrow{\gamma}_{ij}$ are the thermal tensors which describe how the temperature gradient accelerates the particles.

Considering that the particles of our interest are macroions with short ranged screened interactions taken by pairs, we reduce the description to the average dynamics

of two particles. Assuming a decayment in the multiple correlations of the N particles, the N particle distribution function can be written as follows [5],

$$P^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) = P^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)P^{(1)}(\mathbf{x}_2, t)\dots P^{(1)}(\mathbf{x}_N, t)g^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) \quad (6)$$

where $g^{(N)}(\mathbf{x}^N, t) = g^{(N)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ is the N -particle dynamic correlation function, such that we propose a factorization in terms of reduced correlation functions,

$$g^{(N)} = g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \dots g^{(2)}(\mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N, t) \delta g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \dots \delta g^{(3)}(\mathbf{x}_{N-2}, \mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N, t) \dots \delta g^{(N)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t), \quad (7)$$

here, $\delta g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)$ is defined through the relation

$$g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t) \times \times g^{(2)}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) \delta g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t), \quad (8)$$

such that when $\delta g^{(3)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = 1$, it reduces to the so-called Kirk-wood's superposition approximation, and $g^{(4)}$ is defined similarly, through $\delta g^{(4)}$. In the above factorization for $g^{(N)}$; we have $(1/2) N(N-1)$ pairs, $(1/3!) N(N-1)(N-2)$ triplets, etc. so that the substitution of eqs. (6) and (7) in the entropy expression eq. (1) and assuming a similar factorization for the equilibrium N particle distribution function $P_{eq}^{(N)}(\Gamma)$, we have an expression of the entropy in terms of reduced additive contributions,

$$S = -Nk \int P^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln \frac{P^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)}{P_{eq}^{(1)}(\mathbf{x}_1)} d\mathbf{x}_1 - \frac{N(N-1)}{2} k \int P^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln \left(\frac{g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{g_{eq}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \dots + S_{eq}. \quad (9)$$

It is worth mentioning that a similar expression for the non-equilibrium entropy, has been obtained for a kinetic description of a dense gas [11]. Concerning with its equilibrium counterpart, after reproducing experimental pair equilibrium correlation functions using molecular dynamics simulations, the statistical entropy shows to be in good agreement with the thermodynamic entropy [8].

For our approach of interest, from the kinetic equation (5) we can obtain the two-particle Fokker-Planck equation,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P^{(2)} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{1}{m} \frac{\partial \phi_{12}^{eff}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_1} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \psi_i^{ext}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_i} = \\ = \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \left[\overleftrightarrow{\beta}_{ij} \left(P^{(2)} \mathbf{u}_i + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_i} \right) + \overleftrightarrow{\gamma}_{ij} \frac{P^{(2)}}{T_j} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}_j} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

where for simplicity in the notation, we omit the phase space dependence in the two particle distribution function $P^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$.

The above kinetic equation is the same as the one obtained by Mazo [12], except for the term of the external force and with the difference that we use the effective interaction ϕ_{ij}^{eff} instead of the direct interaction between the particles. Another difference is that he used the projection operator method to obtain the expression of the friction tensors $\overleftarrow{\beta}_{ij}$, which takes into account the dissipative interaction between the particles and the system.

3. Colloidal hydrodynamics

We will focus our attention in the diffusive regime of the particles, i.e., the time scale at which the hydrodynamic variables of the particles in suspension play an important role. In order to do so, we start with the definition of the number concentration in terms of the two-particle distribution function

$$\frac{\rho_B(\mathbf{r}_1, t)}{m} = \frac{N(N-1)}{2} \int P^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{u}_1 d\mathbf{u}_2 d\mathbf{r}_2, \quad (10)$$

deriving this equation respect to time, and using the Fokker-Planck equation (10), we have the mass balance equation,

$$\frac{\partial \rho_B(\mathbf{r}_1, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_B(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u}_B(\mathbf{r}_1, t), \quad (11)$$

where $\mathbf{u}_B(\mathbf{r}_1, t)$ is the average velocity of the Brownian particles, which is used to define the concentration of momentum,

$$\frac{\rho_B(\mathbf{r}_1, t)}{m} \mathbf{u}_B(\mathbf{r}_1, t) = \frac{N(N-1)}{2} \int \mathbf{u}_1 P^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{u}_1 d\mathbf{u}_2 d\mathbf{r}_2. \quad (12)$$

The evolution in time of the concentration of momentum, helps us construct the corresponding balance equation after using the kinetic equation (10), and using the Taylor's expansion for the two-particle distribution function $P^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ around the mean distance between particles $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}| = r$,

$$\rho_B(\mathbf{r}_1, t) \frac{d\mathbf{u}_B(\mathbf{r}_1, t)}{dt} = -\nabla \cdot \overleftarrow{\mathbf{P}}_B - \overleftarrow{\beta} \cdot \rho_B \mathbf{u}_B - \rho_B \overleftarrow{\gamma} \cdot \frac{\nabla T}{T} - \frac{\rho_B}{m} \nabla \psi^{ext} \quad (13)$$

where $\overleftarrow{\beta}$ and $\overleftarrow{\gamma}$ stand for $\overleftarrow{\beta}_{11}$ and $\overleftarrow{\gamma}_{11}$;

$$\overleftarrow{\mathbf{P}}_B(\mathbf{r}_1, t) = \overleftarrow{\mathbf{P}}_B^k(\mathbf{r}_1, t) + \overleftarrow{\mathbf{P}}_B^\phi(\mathbf{r}_1, t) \quad (14)$$

is the total pressure tensor with two contributions,

$$\overleftarrow{\mathbf{P}}_B^k(\mathbf{r}_1, t) = \int P^{(1)}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_B)(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_B) d\mathbf{u}_1 \quad (15)$$

the ideal (kinetic) part and

$$\overleftarrow{\mathbf{P}}_B^\phi(\mathbf{r}_1, t) = -\int \widehat{\mathbf{r}} \frac{\partial \phi^{eff}}{\partial r} r \times \int_0^1 P^{(2)}(\mathbf{r}_1 - [1-\alpha]\mathbf{r}, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{r}, \mathbf{u}_1; t) d\alpha d\mathbf{u}_1 d\mathbf{u}_2 d\mathbf{r}_2, \quad (16)$$

the non-ideal (potential) part, here $\phi^{eff} = \phi_{12}^{eff}$ is the effective pair potential which only depends upon the distance of separation between the centers of the particles. The inclusion of effective interactions in the pressure tensor has important implications in the calculation of the suspension's viscosity. This statement should be tested with experimental data for colloids modelled with spherical symmetric potentials, because it represents the suspension as an effective media. Concerning with the diffusive regime, i.e., for time scales larger than the Brownian characteristic times, namely, $t \gg \max\left\{\left(\overleftarrow{\beta}_{ij}^{-1}\right)_{mn}\right\}$, we can derive from the momentum balance equation the appropriate mechanical behavior for the flux of particles $\mathbf{j} = \rho_B \mathbf{u}_B$. After imposing such condition, we obtain the next equation

$$\mathbf{j} = -\overleftarrow{\mathbf{D}} \cdot \nabla \rho_B - \overleftarrow{\mathbf{D}}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} - \overleftarrow{\beta}^{-1} \cdot \frac{\rho_B}{m} \nabla \psi^{ext}, \quad (17)$$

where we observe two contributions to the flux of particles of different nature. The first one $\mathbf{j}_m = -\overleftarrow{\mathbf{D}} \cdot \nabla \rho_B$ is purely diffusive and describes the irreversible mass transport due to mass inhomogeneities induced by a concentration gradient. This is indeed Fick's law such that

$$\overleftarrow{\mathbf{D}} = \overleftarrow{\beta}^{-1} \frac{kT}{m} \left[1 - \frac{4}{3} \pi \frac{\rho_B}{kTm} \int_0^\infty \frac{\partial \phi^{eff}}{\partial r} g_{eq}^{(2)} r^3 dr \right], \quad (18)$$

or alternatively,

$$\overleftarrow{\mathbf{D}} = \overleftarrow{\beta}^{-1} \left(\frac{\partial p_B}{\partial \rho_B} \right)_T \quad (19)$$

where p_B is the hydrostatic pressure and obeys $p_B = \frac{\rho_B}{m} kT - \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\rho_B}{m} \right)^2 \times \int \frac{\partial \phi^{eff}}{\partial r} g_{eq}^{(2)} r^3 dr$, the equation of state for the macroions. It is important to remark that even if eq. (19) is similar to the well known relation $D_c = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial p_B}{\partial \rho_B} \right)_T$, where D_c is the collective diffusion, β the friction coefficient and $\left(\frac{\partial p_B}{\partial \rho_B} \right)_T$ the isothermal compressibility, an important difference concerns with the tensorial nature of the collective diffusion that results from our scheme. On the other hand, even if there is certain uncertainty about the

validity of a Stokes-Einstein relationship for the selfdiffusion $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_s = \overleftrightarrow{\beta}^{-1}kT/m$ for interacting colloidal particles [13], it has been tested experimentally for polystyrene sulfate spheres [14], that such relation is valid when one use the hydrodynamic calculation performed by Batchelor [15], for the case in which there are no external forces. In our scheme, the mesoscopic thermodynamics predicts only the existence of the coefficient $\overleftrightarrow{\beta}$ and as a consequence of the mobility $\overleftrightarrow{\beta}^{-1}$. Our formalism does not provide a manner to calculate such coefficient, however since it is derived from the momentum equation we know that it is concerned with the friction drag or the hydrodynamic interactions between the particles taken by pairs. Nevertheless, the expression of the collective diffusion coefficient eq. (19) as it is derived from the momentum equation for long times, is a prediction itself within our scheme and the expression $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_s = \overleftrightarrow{\beta}^{-1}kT/m$ is only valid if we do not take into account the effective static interactions through the potential ϕ^{eff} . In this sense, for the experiment mentioned above where particles of $0.97 \mu m$ were used in a 0.1 mM solution of HCl, both the electrostatic and the van der Waals interactions are negligible because the particles are far apart in a distance larger than 300 nm . For this case $\phi^{eff} = 0$ and from eq. (19) we have the Stokes-Einstein relation $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_s = \overleftrightarrow{\beta}^{-1}kT/m$. The above discussion leads us to the well known result, that the self diffusion is equal to the collective diffusion for the dilute regime in which the direct interactions are negligible.

The second term $\mathbf{j}_T = \overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T \cdot \nabla T/T$ represents the particles flux due to inhomogeneities in temperature and the thermal diffusion tensor is given by

$$\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T = \overleftrightarrow{\beta}^{-1} \cdot \rho_B \overleftrightarrow{\gamma} + \overleftrightarrow{\beta}^{-1} \frac{kT}{m} \left[\rho_B - \frac{2\pi \rho_B^2}{3 km} \int_0^\infty \frac{\partial \phi^{eff}}{\partial r} \frac{\partial g_{eq}^{(2)}}{\partial T} r^3 dr \right], \quad (20)$$

where it is important to note the contribution from the effective interactions in terms of the temperature variation of $g_{eq}^{(2)}$.

The third term of the particles flux $\mathbf{j}_{ext} = -\overleftrightarrow{\beta}^{-1} \cdot \frac{\rho_B}{m} \nabla \psi^{ext}$ represents a systematic force, a natural source of this could be a wall or an external force like an electric field. One of the important aspects that must be considered, concerns with the fact that this force affects the diffusion of particles and when this force is strong enough the Brownian motion can even be negligible.

4. Electrophoresis in spherical interacting macroions

For the particular case in which the system is subjected to an electric field we have the next electrostatic relationship,

$$Q_a E_k = -\frac{\partial \psi^{ext}}{\partial x_k} \quad (21)$$

where $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ and Q_a is the average charge of the macroion (Brownian particle). After applying the electric field, a flux of macroions is induced, this flux can be represented as follows

$$\mathbf{j}_{el} = \rho_B \mathbf{u}^{el}, \quad (22)$$

where \mathbf{u}^{el} is the average electrophoretic velocity associated to the macroions. Some authors consider that Q_a represents an effective charge measured in steady state experiments [16, 2]. Such experiments offer a direct measure of an effective or apparent charge which is smaller than the structural or electrophoretic charge Q of the macroions, due to the interactions between the macroions and the small ions in the solvent. In the most simple description of the electrophoretic phenomena, i.e., using the Henry theory [17] Q_a and Q are related as follows,

$$Q_a = \frac{Q}{1 + \kappa a} f(\kappa a), \quad (23)$$

where k^{-1} is the Debye length, a the hydrodynamic radius of the particle and $f(ka)$ is a numerical factor of order unity, such that $Q_a = Q$, only if $ka = 0$ (in this case $f(ka) = 1$) and the potential is low [18]. For the case of higher potentials $\frac{Qa}{Q} \ll 1$, because of nonlinear effects which arise from the broken spherical symmetry of the double layer [19] or the additional fact of taking into account the finite size of the small ions [20], whose assymetry both in valence and size is important to establish a criteria for charge inversion [21].

Using the identity $\mathbf{j}_{el} = \mathbf{j}_{ext}$ and eq. (21), we have the definition for the electrophoretic mobility

$$\overleftarrow{\mathbf{b}}^{el} \mathbf{E} = \mathbf{u}^{el}, \quad (24)$$

on the other hand [22],

$$\overleftarrow{\mathbf{b}}^{el} = \mathbf{u}^{el} \otimes \sum_{k=1}^3 \frac{1}{3E_k} \hat{e}_k$$

such that $\overleftarrow{\mathbf{b}}^{el} = Q_a \overleftarrow{\beta}^{-1}$, where $\overleftarrow{\beta}^{-1}$ should have a different value respect to the corresponding one before applying the electric field. The main reason is the modification of the size of the hydrodynamic radius due to changes in the cloud formed by the counterions.

The steady-state electrophoresis consists of a superposition of opposite electric and diffusion forces, such that the particles are at rest in a stable concentration gradient. For this phenomena, the flux of particles eq. (17) gives the next equilibrium condition,

$$-D_{ij} \frac{\partial \rho_B}{\partial x_j} = \beta_{ij}^{-1} \frac{\partial \psi^{ext}}{\partial x_j} \frac{\rho_B}{m} \quad (25.a)$$

or alternatively,

$$-\frac{kT}{m} \left[1 - \frac{4}{3} \pi \frac{\rho_B}{kTm} \int_0^\infty \frac{\partial \phi^{eff}}{\partial r} g_{eq}^{(2)} r^3 dr \right] \frac{\partial \rho_B}{\partial x_j} = \frac{\partial \psi_i^{ext}}{\partial x_j} \frac{\rho_B}{m}. \quad (25.b)$$

In this expression we observe the equilibrium between a thermodynamic force and the electric external force, hence using the expression for the isothermal compressibility obtained from the pressure tensor eqs. (14-16),

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial \rho_B} \right)_T = \frac{kT}{m} \left[1 - \frac{4}{3} \pi \frac{\rho_B}{kTm} \int_0^\infty \frac{\partial \phi^{eff}}{\partial r} g_{eq}^{(2)} r^3 dr \right], \quad (26)$$

it is feasible to rewrite the equilibrium condition as

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial \rho_B} \right)_T \frac{\partial \rho_B}{\partial x_j} = -\frac{\partial \psi^{ext}}{\partial x_j} \frac{\rho_B}{m}, \quad (27)$$

which is similar to the expression constructed by Godfrey (eq. 7 of ref [2]) by means of irreversible thermodynamics arguments, which was used to interpret and analyze experimental concentration profiles of bovine serum albumin (BSA). The main difference is that we focus our description on the hydro-dynamics of the macroions, then the effects of the small ions are taken into account through the external electric force exerted over the macroions, once we have included the structural charge at the level of Henry's approximation, hence the concentration profile obeys the following expression

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial \rho_B} \right)_T \frac{\partial \rho_B}{\partial x_j} = \frac{Q}{1 + \kappa a} f(\kappa a) E_j \frac{\rho_B}{m}, \quad (27.a)$$

or alternatively

$$\frac{\partial p_B}{\partial x_j} = \frac{Q}{1 + \kappa a} f(\kappa a) E_j \frac{\rho_B}{m}. \quad (27.b)$$

In this last equation one can visualize the suspension as in a state of inhomogeneity, such that a macroscopic concentration gradient produces a flux of particles as follows from Fick's law. The driving thermodynamic force is the difference of the osmotic pressure p_B that macroions exert over the solvent along the vector x_j . When an external electric field is applied over the same line and the equilibrium condition (25.a) is satisfied, we have the steady-state electrophoresis phenomena.

Concerning with expression (25.a), we observe that a measurement of the concentration $\rho_B(x_j)$ in an electrophoretic cell, given that we know the applied electric

field, could lead to fit the effective potential ϕ^{eff} . The procedure would involve an initial ϕ^{eff} as an input and after obtaining the pair correlation function $g_{eq}^{(2)}$ eq. (25.a) could be used to interpret the experimental data. Within this context, we can mention that for the case when the concentration $\rho_B(r_j)$ is low enough to neglect the interactions between the particles, the equation for the concentration profile eq. (25.a) leads us to

$$-kT \frac{\partial \rho_B}{\partial x_j} = \frac{\partial \psi^{ext}}{\partial x_j} \rho_B. \quad (28)$$

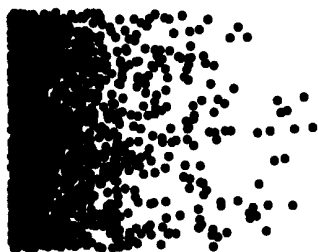
Integrating this equation we have

$$\rho_B(r) = \rho_B(r_0) \exp [v_{el}(r - r_0) D^{-1}], \quad (29)$$

where we have used the definition of the electrophoretic velocity and the identity $D = \beta^{-1}kT/m$ as it results from the expression (18). The above expression (29) is useful to interpret experiments of steady electrophoresis as has been discussed recently by Stigter [18]. A sketch of the pattern observed experimentally is given below.

It is important to observe that even if we have considered macroions in solution, our description is valid for effective interactions of short range, i.e. for screened Coulomb interactions. In this case we have an equilibration between the thermodynamic force represented by the concentration gradient $\partial \rho_B / \partial x_j$, and the external force induced by the electric field. Our description accounts for the effective interactions which are static, instantaneous and screened by the counterions. In addition, the hydrodynamic interactions are long ranged and have a time scale for its propagation that depends on the viscosity of the solvent. Both kinds of interactions produce a dependence of the diffusion D_{ij} and the coefficient β_{ij}^{-1} with respect to the concentration, a fact which certainly complicates the solution of eq. (25.b)

Here we sketch the pattern of the macroions concentration based on Godfrey's steady-state experiments, which can be fitted with eq. 29. This comparison permits an interpretation of the profile in terms of the electrophoretic velocity and the self diffusion coefficient.



5. Thermophoresis for microemulsions

For the case of thermal diffusion phenomena and in the absence of external forces [9, 23], we will use our approach to reproduce the behavior of the collective diffusion

with respect to the volume fraction as results from light scattering experiments in microemulsions [3, 24]. These results will allow us to fit an effective potential in order to calculate the corresponding thermal diffusion. We begin our study with the expression for the mass flux (eq. 17) and the diffusion coefficients (eqs. 18 and 20). In the infinite dilute regime, in addition to the neglected interactions the tensorial character is lost and the Stokes-Einstein relation for single-particle motion is valid, i.e., $D = kT/6\pi\eta m\sigma$ where η is the solvent's viscosity and σ is the particle radius.

In the case of the dilute regime the interactions are neglected and if we take the scalar version of the thermal diffusion tensor eq. (20), we obtain

$$D_T = \rho_B D \left(1 + \frac{\gamma m}{kT} \right) \quad (30)$$

which is the same expression as the one obtained by Pérez-Madrid *et al.* [25].

When one takes into account the direct interactions between the particles, the first step is to approximate the repulsive part with a hard sphere model. For the hydrodynamic interactions, Batchelor calculated the mobility in terms of the effective potential of mean force between the suspended particles, for the special case of hard spheres he found the following result [15],

$$\beta^{-1} = \frac{1}{6\pi\eta\sigma} (1 - 6.55\Phi + \mathcal{O}(\Phi^2)), \quad (31)$$

where $\Phi = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$ is the volume fraction.

For droplets with a large surface tension, i.e., assuming that any deformation of the droplets can be neglected, we can use Batchelor's result together with the relationship for γ obtained previously by Mayorga *et al* [23], $\gamma = \beta T \mu_c$, here μ_c is the collective mobility obtained by Felderhof [26], and we obtain the next expression,

$$\frac{b\gamma}{T} = -\frac{\lambda}{\lambda_M + 2\lambda} \frac{1}{3\eta_M + 2\eta} \sigma \frac{\partial \zeta}{\partial T} \frac{1 - \Phi}{1 - \alpha\Phi} \quad (32)$$

with

$$\alpha = \frac{\lambda_M - \lambda}{\lambda_M + 2\lambda}, \quad (33)$$

η_M is the macroparticle's viscosity, ζ the surface tension, λ and λ_M are the thermal conductivities for the solvent and droplets, respectively. For the case of bubbles, we can approximate $\eta_M = \lambda_M = 0$ and taking into account that for all liquids $\frac{\partial \zeta}{\partial T} < 0$, once we substitute these conditions in eqs. (31-33), these considerations lead us to the following reduced thermal acceleration valid at low volume fractions,

$$\begin{aligned}\gamma^* &= \frac{\gamma}{c} \\ &= \frac{(1 - \Phi)}{(1 - 6.55\Phi)(1 + 0.5\Phi)},\end{aligned}\quad (34)$$

where $c = -\frac{3}{2}\pi\sigma^2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial T}\right)$.

The behavior of the thermal acceleration is shown in the figure 1, note that γ^* always increases with respect to the volume fraction. And since the thermal acceleration is the ratio of the thermophoretic mobility and the usual mobility this result shows that thermocapillary migration overcomes the Brownian mobility.

Extending our study into the semi-dilute regime we obtain the results showed in figure 2, where we reproduce the behavior of diffusion with respect to the volume fraction obtained from light scattering measurements in microemulsions where the effective interaction between particles are not neglected [3, 24]. We assume that effective interactions can be written as a contact contribution (hard sphere) ϕ_{HS} and

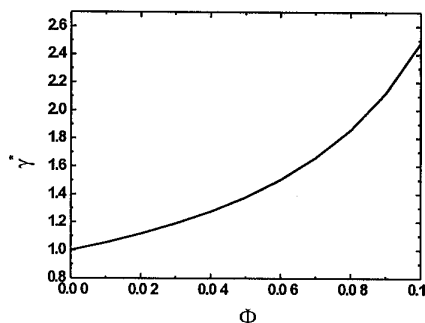


Figure 1. We show the thermal acceleration with respect to volume fraction in the dilute regime. The monotonous increasing behavior is consistent with the fact that thermocapillary migration overcomes the Brownian diffusion.

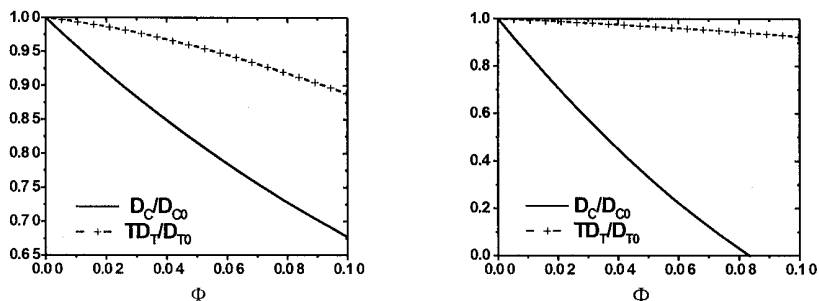


Figure 2. The collective diffusion and thermal diffusion are shown for the sample A (left) and sample B (right) of microemulsions studied by Cazabat *et al* [9]. Both transport coefficients decrease at different rates, influenced by effective attractive interactions.

another part stands for other interactions (attractive or repulsive) between particles ϕ_{INT} when the pair of particles are separated a distance r , measured from their centers. We used the shielded Coulomb potential [27] $\phi_{INT} = \epsilon_i \ln \{1 + \exp(x - 1)b\}$ with $x = \frac{r}{2\sigma}$, $b = 2\sigma\kappa$ here κ^{-1} is the Debye length. Such that each sample has its characteristic parameters $\epsilon_B = -1.63kT$, $\epsilon_A = -0.66kT$, $b_A = 6$, $b_B = 2.95$, the subindexes A or B stand for the sample A and B respectively. The decayment of the collective diffusion, at least for low volume fractions, not only is consistent with the experiment but represents a signature of the attractive interactions between particles [30]. The thermal diffusion decay but at a lower rate, i.e., this cross effect behaves similarly to the collective diffusion with respect to the direct interactions with the difference that its deviation with respect to the one particle thermal diffusion is smaller in comparison with the corresponding difference between the collective diffusion and the self diffusion.

6. Discussion

There are a great quantity of physical, chemical and biological processes where colloids are involved, which span over many nonequilibrium thermodynamic states. Between that myriad of possibilities, the nonequilibrium stationary steady states play a major role both in natural phenomema and in laboratory experiments. In this work, we present a stochastic approach that permit the derivation of hydrodynamic equations for interacting colloids under thermal gradients and external forces. Since we are accounting for only binary collisions through a pair interaction potential, we would expect a regime of validity of our results only for dilute suspensions. In the case of steady state electrophoresis, it is interesting to observe how in the diffusive regime one can obtain a density profile for the macroions that results to be useful to interpret experiments in terms of the electrophoretic velocity and the diffusion of the macroions. On the other hand, when the system is under a temperature gradient, we derive expressions for the collective diffusion and the thermal diffusion coefficient in terms of the interactions between the particles and the pair correlation function. For the particular case of microemulsions, using a potential modeled as the sum of a pair interaction hard core and an attractive coulombic screening potential, we reproduce the experimental observation of a monotonic decreasing tenue for the collective diffusion with respect to the volume fraction for low concentrations. The thermal diffusion has indeed a decreasing behavior for the same interactions. A further research is required, in order to take into account, both the the role of interactions and the volume fraction, in a general behavior of such coefficients. This necessity is stronger nowadays mainly because recent discoveries show how thermal gradients induced by an infrared laser can boost DNA concentrations[34]. This trapping phenomena is strongly dependent of the interactions between the polyelectrolytes and it can even vanish when, by adding salt to the solution, the interactions are screened.

The thermophoretic phenomena, in addition, is driven by the change of surface tension between the particles and the solvent as was shown by Young et al [4]. These changes in the surface tension have been modeled for two kind of colloids by Morosov [35]. He considers the case of particles covered by a surfactant or surrounded by ions, in either one the temperature gradient induces a redistribution together with a loss in the

balance of the stress on the particle surface, and hence a change in the surface tension. For the case of droplets the presence of surfactants in the interface slow down their terminal velocity [36]. These changes have been also measured by Piazza *et al.* [37] for a charged colloidal dispersion of micelles, by means of the reverse behavior of the Soret coefficient, S_T . Here the inhomogeneity of the solvent is recognized as an effective mechanical disturbance that leads to an electrostatic contribution for the Soret effect. For low concentrations of such particles, where the interactions between particles can be neglected and S_T drops by adding salt. However for a moderate concentration of these micelles, interactions become important and they show how S_T increases when increasing salt concentration. This is consistent with our results because when particles are closer the collective diffusion diminishes and thermal diffusion also diminishes but at a lower rate so the rate of both, which is the Soret coefficient, increases.

Acknowledgments

M.M. and L.R-S, acknowledge fruitful discussions with Prof. D. Frenkel and Prof. J.M. Rubí. M.M. and L.R-S acknowledge financial support from CONACyT by projects 41621-F and J33080-E. O.H-F acknowledges a CONACyT scholarship.

References

1. de Groot, S. R. and Mazur, P., 1984, Non-equilibrium Thermodynamics, Dover, New York.
2. Godfrey, J. E., 1989, Proc. Natl. acad. Sci., 86, 4479.
3. Cazabat, A. M., Langevin, D. and Pouchelon, A., 1980, J. Colloid Interface Sci., 73, 1.
4. Young, N. O., Goldstein, J. S. and Block, M. J., 1959, J. Fluid Mechanics, 6, 350.
5. Mayorga, M., Romero-Salazar, L., and Rubí, J. M., 2002, Physica A, 307, 297.
6. Velasco, R. M., Romero-Salazar, L. and Mayorga, M., 2000, Trends Stat. Phys., 3, 87.
7. Wallace, D. C., 1994, Int. J. Quantum Chem., 52, 425.
8. Osorio-González, D., Mayorga, M., Orozco J., Romero-Salazar, L., 2003, J. Chem. Phys., 118, 6989.
9. Rubí, J. M. and Mazur, P. 1998, Physica A, 250, 253.
10. Frenkel, D., 2002, Physica A, 313, 1.
11. Romero-Salazar, L., Mayorga M. and Velasco, R. M., 1997, Physica A, 237, 150.; Romero-Salazar, L. and Mayorga, M., Int. J. Mod. Phys. C, 1998, 9, 1293.
12. Mazo R.M., 1969, J. Stat. Phys., 1, 559.
13. van de Ven, T. G. M., 1989, Colloidal Hydrodynamics, San Diego, Academic Press.
14. Crocker, J. C., 1997, J. Chem. Phys., 106, 2837.
15. Batchelor, G. K., 1976, J. Fluid Mech., 74, 1.
16. Gurrieri, S., Smith, S. B. and Bustamante C., 1999, Proc. Natl. Acad. Sci., 96, 453.
17. Henry, D.C., 1931, Proc. Royal Soc., A133, 106.
18. Stigter, D., 2000, J. Phys. Chem. B, 104, 3402.
19. O'Brien, R. W. and White, L. R., 1978, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 74, 1607.
20. Lozada-Cassou, M., González-Tovar, E. and Olivares, W., 1999, Phys. Rev. E, 60, R17.
21. Tanaka, M., 2003, Phys. Rev. E, (in press)
22. The velocity is function of the mobility for that we can write $\vec{\mathbf{b}}^{el} \equiv \mathbf{u}^{el} \otimes \mathbf{w}$ then we obtains $(\mathbf{u}^{el} \otimes \mathbf{w}) \cdot \mathbf{E} = (\mathbf{w} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{u}^{el} = \mathbf{u}^{el}$ such that $w_k = 1/3E_k$.
23. Mayorga, M., Dominguez, B. and Romero-Salazar, L. 2002, Mol. Phys., 100, 3155.
24. Cazabat, A. M. and Langevin, D., 1981, J. Chem. Phys., 74, 3148.
25. Pérez-Madrid, A., Rubí, J.M. and Mazur, P., 1994, Physica A, 212, 231.

26. Felderhof, B. U., 1997, *Physica A*, 235, 48.
27. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G., 1948, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam.
28. Cotts, P. M. and Selser, J.C., 1990, *Macromolecules*, 23, 2050.
29. Bafaluy, J., Pagonabarraga, I., Rubí, J. M. and Bedeaux, D., 1995, *Physica A*, 213, 277.
30. Van den Broeck, C. Lostak, F. and Lekkerkerker, H. N. W. 1981, *J. Chem. Phys.*, 74, 2006.
31. Hartl, W. and Versmold, H. 1988, *J. Chem. Phys.*
32. Zhang, K. J., Briggs, M. E., Gammon, R. W. and Sengers, J. V., 1996, *J. Chem. Phys.*, 104, 6881.
33. Zhang, K. J., Briggs, M. E., Gammon, R. W., Sengers, J. V. and Douglas J. F., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 2270.
34. Braun, D. and Libchaber, A., 2002, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 188103.
35. Morosov, K. I., 2002, *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, Ed. Koehler, W. and Wiegand, S., Springer-Verlag, Berlin.
36. Khattari, Z., Steffen, P. and Fischer, Th. M., 2002, *J. Phys.:Cond. Matt.*, 14, 4823.
37. Piazza, R. and Guarino A., 2002, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 208302.

The effect of direct interactions in steady state electrophoresis and thermophoresis of colloids

O A Hernández-Flores¹ and M Mayorga^{2,3}

¹ Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apartado, Postal Box J-48, Puebla 72570, Mexico

² Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario 100, CP 50000, Toluca, Mexico

E-mail: ahernanf@sirio.ifuap.buap.mx and mmr@uaemex.mx

Received 30 September 2003

Published 21 May 2004

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/16/S2071

DOI: 10.1088/0953-8984/16/22/005

Abstract

Applying a stochastic scheme we show how to obtain the density profile of a suspension of weakly interacting charged colloids in a steady state situation. The density profile corresponds to the set of macroions and depends of the electrophoretic velocity and the self-diffusion, as observed in experiments on dilute solutions of charged colloids. Our approach permits us to observe the deviation of the density profile from an ideal case when the pair interactions between the macroions are important and permits a better interpretation of such experiments. For the case of colloids with tuning interactions under a temperature gradient we obtain the behaviour of the collective diffusion and the thermal diffusion of the particles in terms of the volume fraction. This result could be important for understanding the boosting of DNA in thermocapillary traps.

1. Introduction

Our system is a set of colloids under both an external field and a temperature gradient. As a first case we study the system under an external electric field and at constant temperature, describing the dynamics of the suspension of charged colloids (macroions) in a steady state situation. Taking into account that colloids are Brownian particles, it is important to choose a stochastic approach to describe their dynamics; if additionally the system is out of equilibrium, the goal concerns an appropriate description of the interaction between the particles and the heat bath (a solvent which includes electrolytes). It was recently shown how the methods of non-equilibrium thermodynamics help one to obtain the intrinsic stochastic dynamics of non-equilibrium Brownian motion of interacting particles, described through Fokker–Planck

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

equations [1, 2]. This scheme will establish a unified description of mass transport processes and structural properties of electrophoresis and thermophoresis in colloids. Following such methods it is easy to show that the Brownian motion of interacting colloids under a temperature gradient and an external field can be described by the following Fokker–Planck equation [3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{1}{m} \frac{\partial V^{\text{eff}}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_1} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial V^{\text{ext}}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_i} \\ = \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \left[\overset{\leftrightarrow}{\beta}_{ij} \left(P^{(2)} \mathbf{u}_i + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_i} \right) + \frac{\overset{\leftrightarrow}{\gamma}_{ij}}{T_j} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial T_j} \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

In the previous equation we identify direct (effective) short range interactions accounted for by V^{eff} (which includes the effect of electrolytes), hydrodynamic interactions quantified by the friction coefficients $\overset{\leftrightarrow}{\beta}$ (hydrodynamic friction), $\overset{\leftrightarrow}{\gamma}$ (thermal acceleration), together with the external forces—both thermodynamic (temperature gradient) and the conservative one—and their interrelations involved in the stochastic dynamic description. The average values for the conservative thermodynamic fields, namely, the density ρ_B , density of momentum $\rho_B \mathbf{u}_B$ and the density of energy $\rho_B \epsilon$, can be calculated through the corresponding integrations of the two-particle distribution function. Using the stochastic equation (1), together with some mathematical manipulations, and using the appropriate boundary conditions for the distribution function, we obtain the hydrodynamic equations for the Brownian particles [4]. We will show, in the following two sections, how the hydrodynamics contained in the mass and the momentum balance lead to the description of two different phenomena in colloids, electrophoresis and thermophoresis. In electrophoresis, for the particular case in which the flux of macroions, driven by the gradient of their concentration, is opposite to an external electric field we describe a steady state which produces a still concentration profile. Such a profile has been observed experimentally [7] and our approach permits an interpretation in terms of the electrophoretic velocity, the self-diffusion and the effective interaction between macroions. This is an extension of a recent interpretation of such experiments for a solution of non-interacting macroions [8]. When colloids are under an external temperature gradient, we describe the migration of particles driven by the variation of surface tension with respect to temperature. This phenomenon is accounted for by the thermal diffusion which is a cross effect predicted by irreversible thermodynamics.

2. Steady state electrophoresis of interacting macroions

Using the above stochastic equation, for an isothermal case and under an external electric field, we have a description of the Brownian motion, where the external force induces a systematic motion in the particles. If such a force is enough to surmount the Brownian motion, we observe that the particles have a terminal velocity as usually occurs in electrophoretic experiments. The physical phenomenon that we address is concerned with the fact that the force exerted over the macroions is small enough for one to consider that the Brownian motion is an important ingredient, such that the macroions obey Fick's law. In this situation we have a competition between two forces, namely, the usual one associated with the random movement due to the thermal fluctuations of the solvent that induces the migration of particles to a region of lower concentration and the motion induced by the electrical field over the macroions. When the two forces are in opposite directions, the particles only have thermal motion and their concentration profile is maintained as in a stationary state. This phenomenon has been successfully used for measuring properties of macroions, and on this basis electrophoretic cells have recently

been developed [7, 9]. To study this phenomenon, we obtain the momentum balance for the macroions in solution from equation (1):

$$\rho_B \frac{\partial \mathbf{u}_B}{\partial t} = -\nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{P}}_B - \overset{\leftrightarrow}{\beta} \cdot \rho_B \mathbf{u}_B - \rho_B \frac{\nabla V^{\text{ext}}}{m}. \quad (2)$$

The mathematical details of the derivation of the above hydrodynamic equation have been reported before [2, 3], and for the purpose of this paper we will only mention that the pressure tensor has two parts, $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{P}}_B(\mathbf{r}_1, t) = \overset{\leftrightarrow{k}}{\mathbf{P}}_B(\mathbf{r}_1, t) + \overset{\leftrightarrow{\phi}}{\mathbf{P}}_B(\mathbf{r}_1, t)$, the first term being a kinetic one which is similar to the one obtained in the kinetic theory of gases, $\overset{\leftrightarrow{k}}{\mathbf{P}}_B(\mathbf{r}_1, t) = \int P^{(1)}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_B)(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_B) d\mathbf{u}_1$, and the second term being a potential contribution that accounts for the interaction between the particles, $\overset{\leftrightarrow{\phi}}{\mathbf{P}}_B(\mathbf{r}_1, t) = -\int \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial V^{\text{eff}}}{\partial r} r \int_0^1 P^{(2)} d\alpha d\mathbf{u}_1 d\mathbf{u}_2 d\mathbf{r}_2$, where $\int_0^1 P^{(2)} d\alpha = \int_0^1 P^{(2)}(\mathbf{r}_1 - [1 - \alpha]\mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{u}_1, \mathbf{r}_1 + \alpha\mathbf{r}, \mathbf{u}_2, t)$ is the mathematical condition for the negligible variation of $P^{(2)}$ around the distance of separation between the particles. This condition permits one to express the probability density $P^{(2)}$ in a Taylor's expansion around the distance $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ between particles; hence the spatial gradient of $P^{(2)}$ —which is related to the mean force between particles—has a small variation over the distance of interest, and allows us to keep only the lower term in the expansion and identify the pressure tensor in the momentum balance [5, 6]. The pressure tensor can be split into its irreducible parts, namely, $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{P}}_B(\mathbf{r}_1, t) = p \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \overset{\leftrightarrow}{\pi}$ where p is the hydrostatic pressure and physically represents the pressure exerted by the Brownian particles on the solvent, i.e., the osmotic pressure, and mathematically is a virial equation of state, namely, $p = \frac{\rho_B}{m} kT - \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\rho_B}{m}\right)^2 \int_0^\infty \frac{\partial V^{\text{eff}}}{\partial r} g(r) r^3 dr$ with $r = |\mathbf{r}|$, where it is important to emphasize that even if V^{eff} represents a pair interaction potential between the particles, it accounts for the effects of the solvent. Here $\overset{\leftrightarrow}{\pi}$ is the viscous tensor which we consider negligible since there is no shear acting upon the system and we consider an incompressible fluid. The trace of the pressure tensor permits one to obtain the hydrostatic pressure (osmotic pressure) which results in a virial equation of state with an effective interaction potential accounting for the effects of the solvent. If we neglect the effects of a velocity gradient, then we only account for the force due to the gradient of the osmotic pressure of the particles, and for long times, i.e., in the diffusive regime, the above momentum balance leads to the following relation:

$$\nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{P}}_B = -\overset{\leftrightarrow}{\beta} \cdot \rho_B \mathbf{u}_B - \rho_B \frac{\nabla V^{\text{ext}}}{m}; \quad (3)$$

defining the flux of particles as $\mathbf{j} = \rho_B \mathbf{u}_B$ we obtain the following relation:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{diff}} + \mathbf{j}_{\text{el}} \quad (4)$$

where $\mathbf{j}_{\text{diff}} = -\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}} \cdot \nabla \rho_B$ (Fick's law) and $\mathbf{j}_{\text{el}} = -\overset{\leftrightarrow{\beta}^{-1}}{\beta} \cdot \frac{\rho_B}{m} \nabla V^{\text{ext}}$ (the flux of macroions due to the external force). The system reaches a steady state when the net flux is equal to zero, i.e., the thermodynamic force induced by the gradient of the osmotic pressure and the external force induced by the electric field are equal in magnitude but with opposite directions. This situation is accounted for by the relation $\mathbf{j}_{\text{diff}} + \mathbf{j}_{\text{el}} = \mathbf{0}$. Experimentally, as Godfrey describes, after applying the electric field the macroions move towards the semipermeable membrane: 'The macroions are stopped by the membrane, the concentration of macroions increases next to the membrane surface and the concentration gradient thus formed produced a diffusion-driven back-flow of macroions. In time, the macroion concentration gradient stabilizes; at every point in the gradient, macroion flow due to the electrical field is countered, exactly, by macroion flow due to diffusion'. This means that if we turn off the electric field, the macroions move in

a collective manner with an average velocity \mathbf{u}_{el} defined by $\mathbf{j}_{\text{el}} = -\mathbf{j}_{\text{diff}} = \rho_{\text{B}}\mathbf{u}_{\text{el}}$. In this steady state and over the x , the last equation can be rewritten as the following differential equation:

$$-D \frac{\partial \rho_{\text{B}}}{\partial x} = \beta^{-1} \frac{\partial V^{\text{ext}}}{\partial x} \frac{\rho_{\text{B}}}{m} \quad (5)$$

or, alternatively,

$$-\frac{kT}{m} \left[1 - \frac{4}{3}\pi \frac{\rho_{\text{B}}}{mkT} \int_0^\infty \frac{\partial V^{\text{eff}}}{\partial r} g(r) r^3 dr \right] \frac{\partial \rho_{\text{B}}}{\partial x} = \frac{\partial V^{\text{ext}}}{\partial x} \frac{\rho_{\text{B}}}{m}, \quad (6)$$

where $g(r)$ is the usual equilibrium pair correlation function. We should note that the above equilibrium condition differs from the widely used equilibrium condition between electrostatic external force and the friction of the macroion in the solvent, namely, $Q_{\text{eff}}E = v_{\text{el}}f$ where Q_{eff} is the ‘effective charge’ of the particle, E the electric field and f the friction coefficient. The difference between u_{el} and v_{el} is that the first one is a collective macroscopic quantity that accounts for the interactions between macroions, while v_{el} corresponds to the velocity of just one macroion. This last equation should be solved in order to obtain the density profile, and the needed input is the pair correlation function which must be obtained for a particular model of interactions between the particles. In order to test our approach, and taking into account that in Godfrey’s experiments the concentration of macroions is in the range $0.5\text{--}2 \text{ g l}^{-1}$, i.e. the system is diluted and weakly coupling from the electrostatic point of view [10], we use as an effective potential a hard core part plus a repulsive Yukawa tail:

$$V^{\text{eff}} = \begin{cases} \infty & \text{for } r/\sigma < 1 \\ \epsilon \frac{\exp[b(r/\sigma - 1)]}{r/\sigma} & \text{for } r/\sigma > 1. \end{cases} \quad (7)$$

Here ϵ and b play the role of effective parameters for fitting the experimental data. On the other hand, we solve the Ornstein–Zernike integral equation in the Fourier space by iteration [11] using the hypernetted-chain (HNC) closure. When the interactions between macroions are neglected, i.e., in the infinite dilution regime, we obtain from equation (6) the density profile

$$\rho_{\text{B}}(x) = \rho_{\text{B}}(x_0) \exp[u_{\text{el}}(x - x_0)D_0^{-1}], \quad (8)$$

where u_{el} is the electrophoretic velocity, D_0 the self-diffusion coefficient and $\rho_{\text{B}}(x_0)$ the density next to the membrane in the electrophoretic cell. We can consider this profile an ideal one, so any deviation from ideality could be due to the interactions between the particles (e.g., proteins). In figure 1 we reproduce the density profile (ideal case) observed by Godfrey [7] for bovine serum albumin (BSA). It is important to note that the same profile can be reproduced with the model of a soft repulsive potential mentioned above. As, in the ideal case, the interactions between the particles are neglected, the corresponding soft particles should have a small hydrodynamic radius (small effective diameter) in order to occupy the same volume fraction; i.e., if we have an ideal solution and a non-ideal one with the same density profile, then our approach will distinguish between these two systems.

3. Thermophoresis of interacting tunable colloids

When the colloidal system is under an external temperature gradient, the stochastic equation (1) leads to the hydrodynamic equations describing the macroscopic behaviour of this non-equilibrium situation. In the diffusive regime the flux of particles follows a dynamics similar (from the mathematical point of view) to that in the steady state electrophoresis, namely,

$$\mathbf{j} = -\overleftrightarrow{\mathbf{D}} \cdot \nabla \rho_{\text{B}} - \overleftrightarrow{\mathbf{D}}_{\text{T}} \cdot \frac{\nabla T}{T}, \quad (9)$$

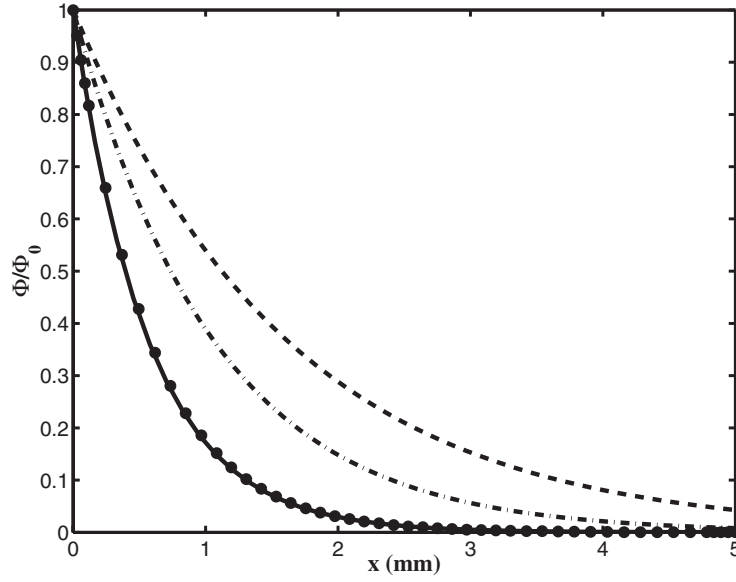


Figure 1. The density profile: $\frac{\Phi}{\Phi_0}$ represents the ratio of the volume fraction of macroions. Φ_0 corresponds to the density next to the membrane in the electrophoretic cell. The full curve (—) stands for the experiments of Godfrey, while the remaining discontinuous curves are for interacting particles. The dashed curve (- - -) was obtained with $\epsilon = 0.1kT$ and the chain curve (- · -) was obtained with $\epsilon = 0.05kT$. The full circles ● fit the ideal profile with $\epsilon = 0.01kT$. All the curves are calculated for $b = 5$ and x denotes the distance along the direction of the electric field.

where $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T$ is the thermal diffusion described by the following expression:

$$\overleftrightarrow{\mathbf{D}}_T = \overleftrightarrow{\beta}^{-1} \cdot \rho_B \overleftrightarrow{\gamma} + \overleftrightarrow{\beta}^{-1} \frac{kT}{m} \left[\rho_B - \frac{2\pi\rho_B^2}{3mk} \int_0^\infty \frac{\partial V^{\text{eff}}}{\partial r} \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^3 dr \right]. \quad (10)$$

In this expression it is important to observe that $\overleftrightarrow{\gamma}$ stands for the thermal acceleration, which has been shown to be the ratio of the thermal mobility and the usual collective mobility (sedimentation coefficient). One additional fact is concerned with the derivative of the pair correlation function with respect to the temperature.

In figure 2(a), using the Yukawa model, we reproduce the behaviour of the collective diffusion, observed in the light scattering experiments in microemulsions of Cazabat *et al* for a very low volume fraction. The decay of such a coefficient is a signature of the effective attractive interactions between particles; i.e., the particles are closer when the concentration increases. The slightly deviation between the theoretical and the experimental curve is due to the fact that the authors performed a linear fit over the experimental data. On the other hand, we are interested in the effect of the effective repulsive interactions in the transport of particles. The simplest way to investigate this is by changing the sign of the Yukawa potential; i.e., now we use $\epsilon > 0$. After doing this, we observe the result in figure 2(b), which shows an inverted behaviour of the coefficients in comparison with the previous case—namely, the thermal diffusion now decreases in a linear way and the collective diffusion shows a non-linear change increasing initially upwards to a maximum value and afterwards decreasing. We interpret such changes as a transition of the potential of mean force (pmf), defined as $W = -kT \ln(g(r))$, from repulsive to attractive interactions. In order to test this hypothesis we calculate the pmf for different volume fractions and we present our results in figure 3.

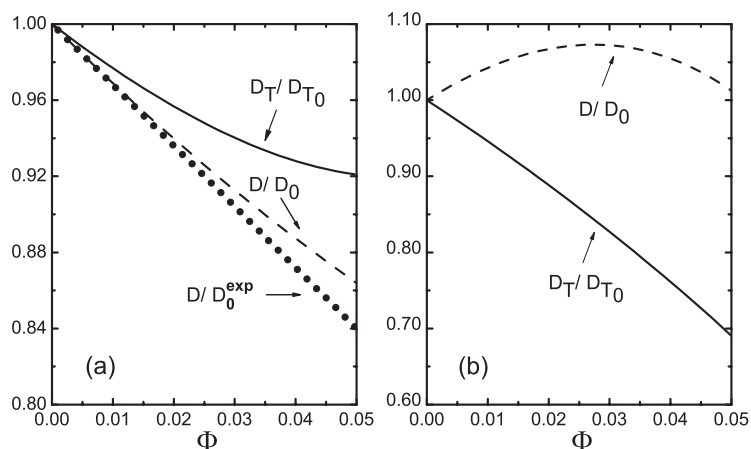


Figure 2. Collective D/D_0 (---) and thermal D_T/D_{T_0} (—) diffusion for attractive (a) and repulsive (b) effective direct interaction between particles, where D_{T_0} is the thermal diffusion for one particle. In both cases the potential model was of Yukawa type with parameters $\epsilon = 0.66kT$ and $b = 2.9$. D/D_0^{exp} (●) is the experimental linear fit used by Cazabat *et al.*

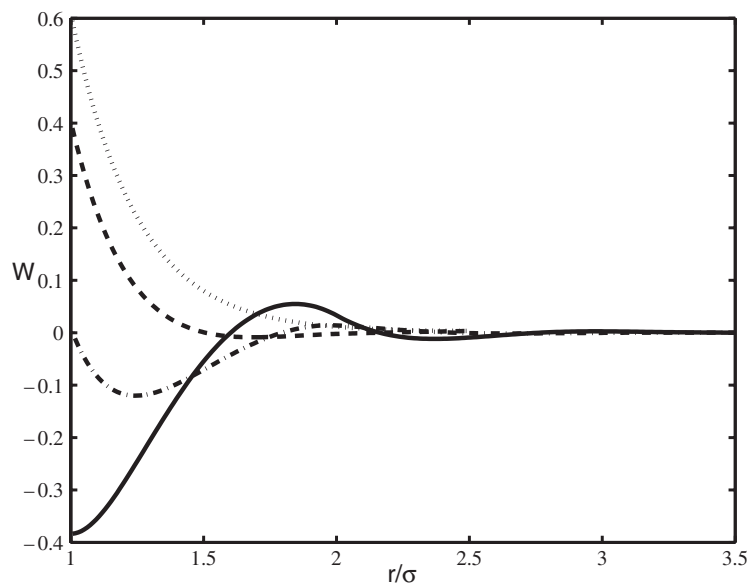


Figure 3. The pmf W shows a transition from a purely repulsive interaction ($\Phi = 0.01$; ·····), a soft core with a small attractive well ($\Phi = 0.03$; ---), a hard core with a more developed attraction ($\Phi = 0.12$; - · - ·) and the fully entropic attraction ($\Phi = 0.2$; —).

The changing in the behaviour of the pmf shows how the increasing of the diffusion corresponds to a purely repulsive pmf, and when the diffusion decreases the pmf initially shows an attractive well which eventually increases towards exclusivity until an attractive interaction arises at the contact point. This last phenomenon corresponds to an entropically driven attraction between particles.

4. Discussion

Using a stochastic description, compatible with the methods of irreversible thermodynamics, we describe the diffusive regime of a system composed of colloidal interacting particles either subject to an external electric field or under a temperature gradient. Both phenomena correspond to non-equilibrium stationary states; i.e., the relevant variables are time independent. In this regime the density profile of macroions is still in the electrophoretic experiment condition, while the temperature profile is fixed in the thermophoretic case. In order to test our approach, we obtain analytically the density profile observed in a steady state electrophoresis experiment for a dilute solution. When we account for the interaction between macroions, we find, as in the non-interacting case, an exponential decay of the density. This leads us to observe that the ideal density profile has an equivalent profile composed from soft repulsive particles. In this sense our scheme is useful for interpreting, in a more detailed manner, a steady profile of macroions in terms of the electrophoretic velocity, the self-diffusion and an appropriate interaction potential between particles. Our calculations were performed for the low concentration regime and the solvent was treated as a continuum. Including the discrete nature of the solvent, the electrostatic correlations [12] between the ions of the electrolyte solution and the asymmetry in the valence and the sizes of ions [13] would lead to a better description with a richer phenomenology, for example overcharging in colloids [14]. In the case of thermophoresis, the resulting expression for the collective diffusion and the thermal diffusion depend on the interactions between the colloids and on the equilibrium behaviour of the pair correlation function. Even if our approach were valid for any short range continuous potential, our procedure in this case would be to fit the parameters of an interaction potential with the Yukawa functional form. With this input we are able to reproduce the tendency of collective diffusion from experimental data for microemulsions in the low concentration regime. We used in this case undeformed droplets as a model of particles, such that we account for the variation of surface tension with respect to temperature as the main mechanism of the driving force for the migration of droplets along the temperature gradient. Analysing the potential of mean force we can interpret the effects of interactions in the collective diffusion when we use a soft repulsive potential. In this case the change of the behaviour of such a coefficient with respect to the volume fraction was driven at first energetically; afterwards, when it was due to an increasing of the volume fraction, we found that the attraction between particles was an entropic effect. In the case of the thermal diffusion it was interesting to note that in both cases, whether the tail of the direct interaction was repulsive or attractive, the coefficient showed a decay with respect to the volume fraction. However, with the attractive tail the thermal diffusion's behaviour changes and starts to be enhanced; it would be interesting to apply these results to other phenomena ranging across magnetic colloids [15], micelles [16], polymers [17], aerosols [18] and the trapping of DNA with a temperature gradient [19].

Acknowledgments

MM acknowledges fruitful discussions with Professors J M Rubí and D Frenkel during the ASTATPHYS-MEX-2003 conference. The financial support from CONACyT project 41621-F is also acknowledged. OH-F acknowledges a CONACyT scholarship. The authors acknowledge Dr L Romero-Salazar for a critical reading of the manuscript.

References

- [1] Rubí J M and Mazur P 1998 *Physica A* **250** 253
- [2] Mayorga M, Romero-Salazar L and Rubí J M 2002 *Physica A* **307** 297

-
- [3] Mayorga M, Hernández-Flores O A and Romero-Salazar L 2003 *Recent Research Developments in Molecular Physics* ed S G Pandalai (India: Transworld Research Network) at press
 - [4] Mayorga M, Dominguez B and Romero-Salazar L 2002 *Mol. Phys.* **100** 3155
 - [5] Ferziger J H and Kaper H G 1972 *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (Amsterdam: North-Holland)
 - [6] Irving J H and Kirkwood J G 1959 *J. Chem. Phys.* **18** 817
 - [7] Godfrey J E 1989 *Proc. Natl Acad. Sci.* **86** 4479
 - [8] Stigter D 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 3402
 - [9] Laue T M *et al* 1996 *J. Pharm. Sci.* **85** 1331
 - [10] Hansen J P and Lowen H 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 209
 - [11] See for example: Lado F 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 4828
 - [12] Levin Y 2002 *Rep. Prog. Phys.* **65** 1577
 - [13] Tanaka M 2003 *Phys. Rev. E* **68** 061501
 - [14] Quesada-Pérez M, González-Tovar E, Martín-Molina A, Lozada-Cassou M and Hidalgo-Álvarez R 2003 *Chem. Phys. Chem.* **4** 234
 - [15] Blums E *et al* 1998 *Phys. Fluids* **10** 2155
 - [16] Piazza R and Guarino A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 208302
 - [17] Zhang K J, Briggs M E, Gammon R W, Sengers J V and Douglas J F 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 2270
 - [18] Chen S H 2002 *J. Aerosol Sci.* **33** 1155
 - [19] Braun D and Libchaber A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 1888103