

COLOIDES

Los coloides son suspensiones de partículas en un medio molecular. Para que estas suspensiones sean consideradas coloides, las partículas han de tener dimensiones en el intervalo 10 nm–10 μm . Son sistemas ubicuos en la naturaleza y con grandes aplicaciones tecnológicas: la sangre (suspensión de glóbulos rojos y otras partículas en un medio acuoso), la leche (suspensión de gotitas de grasa en agua), los huesos, las nubes, la atmósfera, las pinturas, las tintas, y un sinfín de sistemas y materiales, biológicos y sintéticos, son coloides.

La característica fundamental que hace a estos sistemas interesantes es que los fenómenos de superficie juegan un gran papel, debido a la enorme relación entre el área y el volumen del sistema. Por ejemplo, 1 kg de esferas de polímero de diámetro 200 nm (lo que tendríamos en cinco litros de pintura) poseen una superficie total de unos 15000 m², es decir, una enorme cantidad de interfase en el sistema.

Otra característica importante de un coloide es su estabilidad, es decir, que el coloide pueda mantener un estado en el que las partículas que lo forman no se peguen entre sí (en el caso de la leche, no es bueno que *se corte*, esto es, que la grasa forme un cuerpo independiente del agua, o que la sangre forme coágulos). En contra de la estabilidad de las suspensiones coloidales está la gravedad, que tiende a depositar las partículas coloidales en el fondo del recipiente que contiene al coloide, y la tendencia que tengan las partículas a agregarse debido a interacciones atractivas entre ellas (esta es la razón por la que es tan importante entender las interacciones entre las partículas coloidales). Esta última tendencia se puede evitar introduciendo diversos tratamientos que hacen que las partículas se repelan). A favor de la estabilidad está el llamado *movimiento browniano*, al que luego volveremos.

Movimiento de una partícula coloidal

Imaginemos una única partícula coloidal en un medio líquido (Fig. 1). La partícula coloidal es lo suficientemente grande como para que se pueda hacer un tratamiento macroscópico de su movimiento, al menos en primera aproximación. El solvente se considera como un fluido continuo, y la partícula coloidal hace de condición de contorno para este fluido. La teoría que hay que utilizar para este análisis es la *hidrodinámica*, que pasamos a resumir. En hidrodinámica se definen los campos de velocidad, \mathbf{u} , temperatura T y presión, p , que son funciones locales de la posición y del tiempo, y se resuelven las ecuaciones de la hidrodinámica, que son ecuaciones acopladas en derivadas parciales. Suponiendo que la temperatura y la densidad son constantes, la única ecuación a resolver es la ecuación de Navier-Stokes:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f}$$

Esta ecuación para la velocidad del fluido, \mathbf{u} , no es más que la segunda ley de Newton aplicada al fluido. El primer miembro es la fuerza inercial. El segundo contiene la fuerza: la fuerza hidrostática, $-\nabla p$, la fuerza interna o fuerza viscosa, $\eta \nabla^2 \mathbf{u}$, y la fuerza externa (cualquiera que sea, la gravedad, por ejemplo), \mathbf{f} . La importancia relativa de los términos más importantes (fuerzas inercial y viscosa; la hidrostática se ajusta a las anteriores según el problema) la da un parámetro, el llamado *número de Reynolds*, Re , que es el cociente entre la magnitud de la fuerza inercial y la magnitud de la fuerza viscosa:

$$\text{Re} = \frac{\rho v_0 a}{\eta}$$

v_0 es la velocidad típica (por ejemplo, la velocidad de la partícula lejos de un obstáculo), a un parámetro típico que dé la dimensión de la partícula, y η la viscosidad. Según el valor del número de Reynolds, la solución para el campo de velocidades \mathbf{u} será una u otra. Las condiciones de contorno sobre el campo de velocidades exigen que éste se anule sobre cualquier superficie que limite el

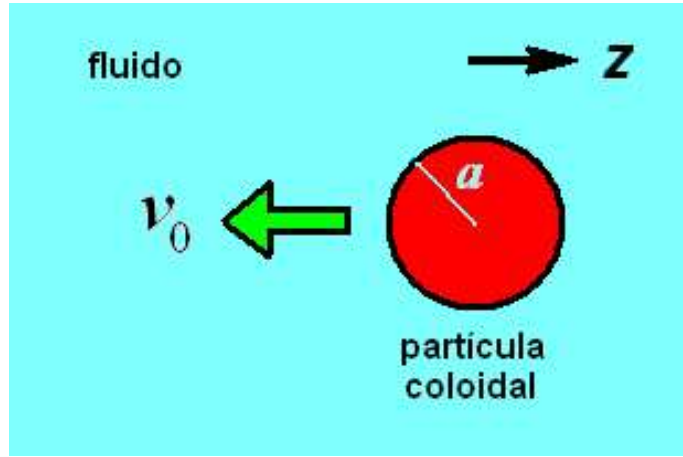


Figure 1: Partícula coloidal (de radio a) que se desplaza en la dirección $-z$ con velocidad constante v_0 en el seno de un fluido.

movimiento del fluido: son las llamadas *no-slip boundary conditions*.

En nuestro caso, haremos las siguientes suposiciones: a) movimiento estacionario, de manera que la derivada temporal es nula; b) número de Reynolds bajo (típico de los coloides), de manera que la fuerza viscosa es la más importante y el efecto de la fuerza inercial se puede despreciar; c) fuerza externa nula; y d) la partícula se mueve con velocidad constante v_0 en la dirección $-z$. Esta última condición es sólo aproximada, ya que la partícula se irá frenando, debido a la fuerza viscosa, si no existe una fuerza externa (por ejemplo, si la partícula cae en un campo de gravedad constante, en el régimen estacionario caerá con velocidad constante ya que habrá un balance entre la fuerza viscosa y la de la gravedad; pero ha de haber dos fuerzas contrapuestas). Supondremos que la variación de velocidad es muy lenta. Además, esta condición indica que el fluido, lejos de la partícula, se encuentra en reposo. Con objeto de no tener que tratar con una condición de contorno que se mueve (la superficie de la esfera), es conveniente realizar la transformación $\mathbf{v} = \mathbf{u} + v_0 \hat{\mathbf{e}}_z$ para la velocidad del fluido, de manera que ahora la velocidad del fluido \mathbf{v} es constante lejos de la partícula (e igual a $\mathbf{v} = v_0 \hat{\mathbf{e}}_z$). En estas condiciones, la ecuación que nos queda es

$$\nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{v}$$

que da lugar a un flujo llamado *flujo de Stokes*. Esta ecuación se puede resolver para nuestra geometría, que sugiere utilizar coordenadas esféricas con el eje z a lo largo de la dirección asintótica de movimiento del fluido (en estas circunstancias el campo de velocidades no puede depender del ángulo azimutal, y sólo dependerá del ángulo polar θ y de la distancia r). Las condiciones de contorno son:

$$v_r = v_\theta = 0 \text{ en } r = a, \text{ y } v_r = v_0 \cos \theta, \quad v_\theta = -v_0 \sin \theta \text{ cuando } r \rightarrow \infty$$

donde a es el radio de la partícula, cuyo centro se toma en el origen. Se puede demostrar que la solución para el campo de velocidad es

$$v_r = v_0 \cos \theta \left(1 - \frac{3a}{2r} + \frac{a^3}{2r^3} \right), \quad v_\theta = -v_0 \sin \theta \left(1 - \frac{3a}{4r} - \frac{a^3}{4r^3} \right)$$

y para la presión

$$p = p_0 - \frac{3}{2} \left(\frac{\eta v_0 a}{r^2} \right) \cos \theta$$

donde p_0 es la presión del fluido lejos de la esfera. A partir de aquí podemos calcular la fuerza sobre la superficie, con objeto de obtener la fuerza de arrastre sobre la partícula. Hay dos contribuciones a la fuerza por unidad de área sobre un punto de la superficie de la partícula, σ : una es la fuerza viscosa, y otra la fuerza hidrostática. La primera incluye el gradiente de la velocidad, mientras que la segunda tiene que ver con la diferencia de presión con referencia a la presión lejos de la esfera:

$$\sigma = -\eta \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right)_{r=a} \sin \theta - (p - p_0)_{r=a} \cos \theta = \frac{3\eta v_0}{2a}$$

que resulta ser independiente del ángulo θ . La fuerza total sobre toda la superficie es (fuerza de arrastre) por tanto

$$F_d = 4\pi a^2 \sigma = 6\pi \eta a v_0$$

Es usual definir una escala de longitud como el diámetro de la esfera, $l = 2a$. La fuerza de arrastre es pues

$$F_d = 3\pi \eta l v_0 = \frac{6\pi}{2} \left(\frac{\eta}{v_0 l \rho} \right) \rho v_0^2 l^2 = \frac{1}{2} C_d \rho v_0^2 l^2, \quad C_d \equiv \frac{6\pi}{\text{Re}}$$

C_d es el coeficiente de arrastre. Este resultado es válido cuando $\text{Re} < 0.5$ o así, lo cual se cumple normalmente para partículas coloidales, y se puede utilizar para medir diámetros de partículas coloidales.

Movimiento browniano

Se trata de un movimiento errático, que se superpone al movimiento macroscópico descrito por la hidrodinámica, causado por la naturaleza discreta (no continua, como supone la hidrodinámica) del solvente: las partículas del solvente continuamente colisionan con la partícula coloidal y transfieren momento a ésta, de una manera más o menos caótica. Este movimiento, pese a ser errático, se puede de alguna manera cuantificar.

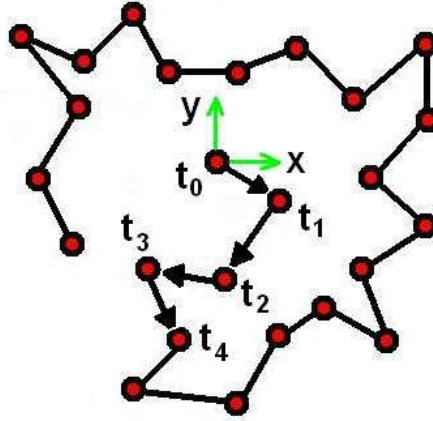


Figure 2: Camino aleatorio. Se representa a la partícula cada intervalo constante $\Delta t = t_{i+1} - t_i$. La distancia entre cada posición, a , es constante, y la posición $i + 1$ se sitúa con una orientación cualquiera con respecto a la posición i . Se indican los primeros instantes de tiempo, junto con la primera posición, donde se sitúa el origen de coordenadas.

Un modelo sencillo para describir el movimiento browniano es el camino aleatorio o *random walk*: la partícula se mueve a intervalos de tiempo regulares una determinada distancia constante, pero en direcciones completamente arbitrarias. Supongamos que esta distancia es a , y que damos N pasos a

intervalos temporales Δt . En cada paso definimos vectores de desplazamiento \mathbf{a}_i , de manera que la distancia entre la posición inicial (que tomamos en el origen) y la final \mathbf{r} es:

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i$$

Supongamos que hacemos un cierto número M de experimentos, en cada uno de los cuales generamos un camino aleatorio. Si promediamos \mathbf{r} sobre todos estos experimentos, tendremos:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{a}_i \rangle = \mathbf{0}$$

ya que, al ser las direcciones \mathbf{a}_i arbitrarias, su suma, para cada i y promediando sobre un gran número de experimentos (idealmente $M \rightarrow \infty$), es nula. La distancia cuadrática media será:

$$\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{a}_j \right) \right\rangle$$

O sea,

$$\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{a}_i|^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \right\rangle$$

Como

$$\left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{a}_i|^2 \right\rangle = Na^2, \quad \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \right\rangle = 0$$

(la última condición es debida nuevamente a que los vectores de desplazamiento no están correlacionados), tenemos finalmente:

$$\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle = Na^2 \propto t$$

ya que el tiempo total de cada experimento, t , es proporcional a N . Por tanto, el desplazamiento de la partícula coloidal debido al movimiento browniano es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. La constante de proporcionalidad se puede obtener a partir de una ecuación de Langevin en términos de un coeficiente de fricción ξ . Esta ecuación describe de manera mesoscópica el movimiento de la partícula coloidal: es una ecuación de movimiento con dos fuerzas, una de fricción proporcional a la velocidad, y otra que es un término de ruido, y que recoge la influencia de las moléculas de solvente:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \xi \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{random}}$$

Las predicciones sobre el comportamiento de difusión de esta ecuación son cualitativamente idénticas a las del camino aleatorio. Ya demostramos en un tema anterior que, en el marco de la ecuación de Langevin, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula viene dado por

$$\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle = \frac{6kT}{\xi} t$$

De aquí se deduce que el coeficiente de difusión es

$$\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle \equiv 6Dt \quad \rightarrow \quad D = \frac{kT}{\xi}$$

Ahora, suponiendo que la partícula es esférica de radio a , y haciendo uso de la expresión para la fuerza de arrastre de una esfera, obtenida anteriormente utilizando hidrodinámica, $F_d = 4\pi a^2 \sigma = 6\pi \eta a v_0$, se deduce $\xi = 6\pi \eta a$, de donde obtenemos la constante de difusión de una esfera:

$$D_{\text{SE}} = \frac{kT}{\xi} = \frac{kT}{6\pi \eta a}$$

que es la fórmula de Stokes-Einstein.

Fuerzas entre partículas coloidales

Las fuerzas entre las partículas coloidales son debidas a la gran cantidad de superficie que existe en estos sistemas. Esta superficie lleva asociada una energía muchas veces mayor que kT , por lo que las interacciones entre partículas coloidales son muy importantes; en particular, debido a estas fuerzas y en ausencia de ningún otro factor, las partículas coloidales pueden mostrar una gran tendencia a la agregación.

Aunque, en última instancia, todas las fuerzas tienen un origen electrostático, las fuerzas entre partículas coloidales se pueden dividir en tres grandes grupos:

- Fuerzas de van der Waals
- Fuerzas electrostáticas
- Fuerzas entrópicas o estéricas

Fuerzas de van der Waals

Esta fuerza atractiva tiene un origen cuántico, y es debida a la interacción entre los dipolos instantaneos asociados a las nubes electrónicas atómicas. Se da incluso en átomos neutros. Es una fuerza atractiva, que decae como $1/r^6$ como la distancia, excepto a largas distancias, que decae como $1/r^7$ debido al retardo debido a la velocidad finita de propagación de la interacción. Para dos átomos idénticos con polarizabilidad α y energía de ionización E_i , el potencial van der Waals es

$$V_{\text{vdw}}(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha^2 E_i}{r^6}$$

La fuerza de van der Waals entre dos superficies se puede calcular a base de sumar a todos los pares de átomos distintos entre los volúmenes de los cuerpos involucrados. Puesto que los volúmenes son grandes (como corresponde a partículas mesoscópicas), *la fuerza de van der Waals es grande en magnitud*. Supongamos dos cuerpos 1 y 2, de formas arbitrarias, con densidades electrónicas dadas por $\rho_1(\mathbf{r})$ y $\rho_2(\mathbf{r})$. El potencial de interacción será entonces

$$V_{\text{vdw}} = \int_{V_1} d\mathbf{r} \int_{V_2} d\mathbf{r}' \left(-\frac{C}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6} \right) \rho_1(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}')$$

Un caso simple de aplicación de esta expresión es el cálculo de la fuerza entre dos superficies planas paralelas situadas a una distancia h . Se puede demostrar que la fuerza de van der Waals (por supuesto atractiva) es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia.

Fuerzas electrostáticas

Cuando las superficies de las partículas coloidales se encuentran cargadas, aparece una fuerza de origen electrostático. Esta es una situación muy común, puesto que muchas partículas coloidales presenta carga eléctrica. Ahora bien, debido a que el solvente estará disociado en mayor o menor medida, esta carga superficial tenderá a estar apantallada por iones de carga opuesta del solvente, por lo que la interacción de Coulomb desnuda (que tendría un alcance muy grande) queda modificada, y el análisis del problema se complica.

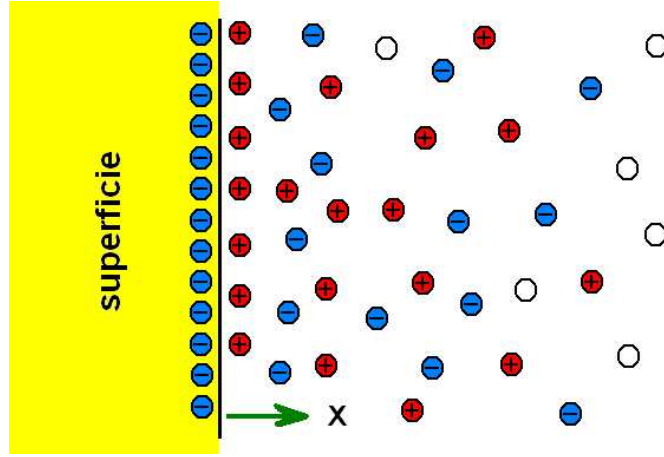


Figure 3: Superficie plana cargada (aquí negativamente) en presencia de un líquido cuyas moléculas se disocian en parte en cargas positivas y cargas negativas. Se indica la coordenada x como coordenada normal a la superficie.

Con objeto de ver cómo se modifica la interacción, vamos a estudiar un caso idealizado: una superficie plana cargada en presencia de un fluido con cargas positivas y negativas (globalmente neutro), Fig. 3. La superficie crea un potencial eléctrico $\psi(x)$, dependiente únicamente de la coordenada normal, que tomamos como x . Sea $\rho(x)$ la densidad de carga total local del fluido, $n_+(x)$ la densidad de iones positivos, $n_-(x)$ la densidad de iones negativos, q su carga, y n_0 la densidad total de iones (positivos y negativos) lejos de la superficie. En el equilibrio a una temperatura T , las densidades iónicas son

$$n_{\pm}(x) = n_0 e^{\mp q\psi(x)/kT}$$

según la ecuación de Boltzmann. Como la densidad de carga total está relacionada con las anteriores densidades mediante

$$\rho(x) = q[n_+(x) - n_-(x)]$$

la ecuación de Poisson será

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} = \frac{2qn_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{q\psi(x)}{kT}\right)$$

donde ϵ es la permitividad eléctrica. Esta ecuación se conoce como *ecuación de Poisson-Boltzmann*, y hay que resolverla para el potencial eléctrico, $\psi(x)$. La ecuación no se puede resolver analíticamente, por lo que es necesario introducir alguna aproximación. La más utilizada es la *aproximación de Debye-Hückel*, que consiste en hacer

$$\sinh\left(\frac{q\psi(x)}{kT}\right) \simeq \frac{q\psi(x)}{kT}$$

y que es válida cuando la carga superficial es baja (de manera que ψ sea pequeña), la temperatura alta, o la carga iónica del solvente también pequeña. Con esta aproximación tenemos:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2q^2n_0}{\epsilon kT}\psi = 0 \quad \rightarrow \quad \psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x}, \quad \kappa = \left(\frac{2q^2n_0}{\epsilon kT}\right)^{1/2}$$

La constante κ se denomina *constante de Debye* ó *constante de apantallamiento*, y tiene dimensiones de longitud inversa. La interacción coulombiana desnuda pasa a ser una interacción exponencial, de alcance κ^{-1} , que se dice *interacción coulombiana apantallada*. En la Fig. 4 se representan las

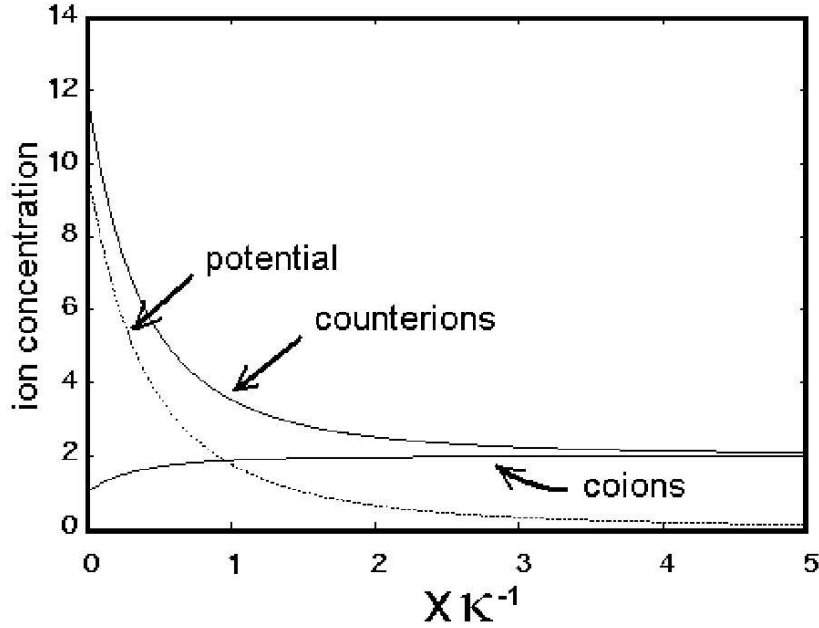


Figure 4: Potencial eléctrico y densidades de iones del mismo signo que la superficie (coiones) y de distinto signo (contraiones).

densidades de carga, junto con el potencial apantallado. La constante ψ_0 , que es una constante de integración, se ajuste de manera que el potencial en la superficie corresponda al de la densidad de carga que exista sobre la superficie.

Un caso un poco más complicado e igualmente interesante es cuando la superficie corresponde a la superficie esférica de una partícula coloidal. En ese caso la interacción coulombiana apantallada depende de la distancia radial r , y es del tipo $\psi(r) = \psi_0 \exp(-\kappa r)/r$, donde κ es la correspondiente constante de apantallamiento. Este tipo de potenciales (una exponencial decayente dividida entre la distancia) se llama *potencial de Yukawa*.

Fuerzas entrópicas o estéricas

Estas fuerzas se deben a efectos entrópicos de volumen excluido. Como ejemplo más notable, vamos a estudiar la fuerza entrópica entre dos partículas coloidales esféricas duras de radio R , separadas una distancia (entre centros) igual a r , inmersas en un fluido de N partículas esféricas duras (mucho más pequeñas) de radio R_p , con $R_p \ll R$ (Fig. 5). El sistema se encuentra en un volumen V a una temperatura T . La realización física de este modelo puede corresponder, por ejemplo, a una mezcla de partículas coloidales y polímeros globulares no adsorbidos sobre la superficie de las partículas coloidales. Resulta que, debido a los efectos de volumen excluido, vamos a ver que surge una fuerza atractiva entre las partículas coloidales, aun cuando no existe interacción atractiva directa entre ellas.

La aproximación más sencilla consiste en considerar el fluido como un gas ideal. Su energía libre de Helmholtz se puede aproximar, pues, por

$$F = NkT[\log(\rho\Lambda^3) - 1] = -NkT \log V' + NkT \log \Lambda^3 + NkT \log N - NkT$$

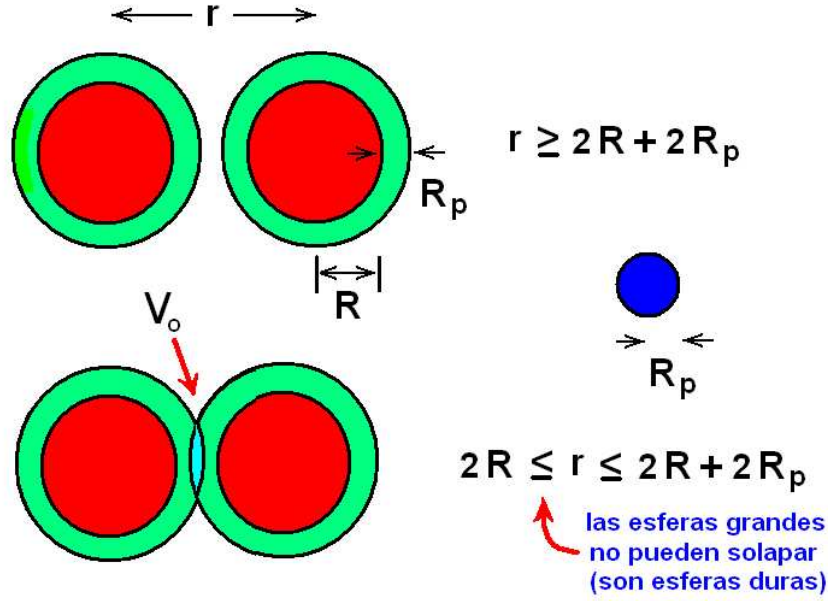


Figure 5: Dos esferas duras (círculos rojos) a una distancia r entre sus centros. Se representa en color verde la zona de exclusión que rodea a cada esfera. Los centros de masa de las esferas pequeñas no pueden penetrar en estas zonas. v_o , el volumen de solape de las zonas de exclusión, se representa en color azul claro.

donde $\rho = N/V$, y V' es el volumen disponible para las esferas pequeñas:

$$V' = V - 2 \times \frac{4\pi}{3} (R + R_p)^3 + v_o(r)$$

es decir, el volumen total, menos el volumen excluido por las esferas grandes a las pequeñas, más el *volumen de solape*. Cada esfera grande excluye una esfera de radio $R + R_p$ a su alrededor, ya que las esferas sólo se pueden acercar a una distancia, como mucho, igual a ese valor. Pero cuando esos volúmenes de exclusión solapan (es decir, cuando $r < 2R + 2R_p$), hay que descontar del volumen de excluido justo el volumen de la región de solape, $v_o(r)$. Un cálculo geométrico simple nos da

$$v_o(r) = \frac{\pi}{12} [r - 2(R + R_p)]^2 [r + 4(R + R_p)], \quad 2R \leq r \leq 2(R + R_p)$$

La energía libre del fluido, pues, depende de la distancia entre las dos partículas coloidales, r . Surge así una fuerza entre éstas, la *fuerza de depleción*, dirigida a lo largo de la línea que las une, que se puede calcular simplemente derivando F con respecto a r :

$$f_d(r) = -\frac{\partial F}{\partial r} = \frac{NkT}{V'} \frac{\partial F}{\partial r}$$

de donde

$$f_d(r) = \frac{NkT}{V'} \times \frac{\pi}{4} [r^2 - 4(R + R_p)^2] \simeq \pi\rho kT \left[\frac{r^2}{4} - (R + R_p)^2 \right]$$

donde hemos hecho $V' \simeq V$. Podemos ahora obtener un *potencial de depleción* asociado como:

$$\phi_d(r) = -\int dr f_d(r) = \pi\rho kT r \left[(R + R_p)^2 - \frac{r^2}{12} \right] + c$$

La constante c se ajuste haciendo que ϕ_d se anule en $r = 2(R + R_p)$, con lo cual

$$\phi_d(r) = \pi\rho kT \left[r(R + R_p)^2 - \frac{r^3}{12} - \frac{4}{3}(R + R_p)^3 \right]$$

Esta es la llamada *teoría de Asakura-Oosawa*. Es la aproximación de orden más bajo que se puede hacer. La fuerza asociada al potencial de depleción es una fuerza atractiva, como se puede comprobar fácilmente. Teorías más sofisticadas tienen en cuenta el hecho de que el fluido de esferas pequeñas no es ideal (normalmente, en los sistemas reales de interés, su densidad es alta); el efecto de añadir estas correcciones es que el alcance de la fuerza es mayor que $2(R + R_p)$, y aparece un máximo en la región en la que, en aproximación de Asakura-Oosawa, se hace nula, decayendo a cero para r mayores de manera oscilatoria (vease gráfica esquemática en Fig. 6).



Figure 6: Gráfica esquemática del comportamiento del potencial de depleción exacto con la distancia entre partículas coloidales r : una parte dura, seguida de una parte atractiva, un máximo y sucesivas oscilaciones, cada vez más amortiguadas a medida que r aumenta.

El mecanismo de depleción es asimismo responsable de la fuerza atractiva de interacción entre una partícula coloidal y una superficie. Como modelo físico, podemos considerar una esfera dura de radio R , junto a una pared dura, en un medio fluido de esferas pequeñas de radio R_p . En este modelo aparece una fuerza de depleción atractiva entre la pared y la partícula coloidal; el origen de esta fuerza se puede discutir en los mismos términos que en el modelo anterior.

Potenciales modelo para partículas coloidales

Cualquiera que sea el origen de las fuerzas entre partículas coloidales, es muy frecuente y útil considerar modelos específicos que describan estas fuerzas en términos de dependencias particulares con la distancia entre las partículas. Estos modelos son indispensables cuando uno considera sistemas de muchas partículas coloidales, a fracciones de volumen (volumen ocupado por las partículas coloidales frente a volumen total) elevadas. Una aproximación muy socorrida es la de *interacción a pares*, que consiste en suponer que la interacción entre dos de estas partículas es la misma no importa su entorno; esto es, la presencia de otras partículas coloidales no afecta a la fuerza entre dos partículas determinadas. Dadas N partículas coloidales, la energía potencial total de interacción será entonces una suma a pares:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

donde $\phi(r)$ es el llamado *potencial a pares*, y la suma se extiende sobre todos los pares de partículas distintos (de ahí el factor $1/2$).

Muchos potenciales reales entre partículas coloidales se puede aproximar como suma de dos términos: un término de *esfera dura*, HS (de *hard sphere*), que representa una interacción dura (de exclusión), y otro de atracción o repulsión, pero continuo:

$$\phi(r) = \phi_{\text{HS}}(r) + \phi_p(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} + \phi_p(r)$$

El potencial $\phi_p(r)$ se puede considerar como una perturbación al potencial de esferas duras, que es el término principal y responsable de gran parte de las propiedades estructurales del sistema. El modelo de esferas duras ha representado un papel muy importante en el desarrollo de la teoría de líquidos y sólidos, y lo continúa jugando en la teoría de sistemas coloidales, de manera que vamos a estudiarlo aunque sea someramente.

Modelo de esferas duras

El modelo de interacción de esferas duras (que no se pueden interpenetrar) se puede realizar físicamente como bolas perfectamente elásticas, y está especificado matemáticamente en la Ec. (1). Consideremos un sistema de N esferas duras, de diámetro σ . Una característica de este sistema es que la energía potencial total U es estrictamente nula, y sólo existe energía cinética:

$$E = \frac{3}{2}NkT$$

donde T es la temperatura del sistema. La energía libre de Helmholtz sólo tiene por tanto término entrópico, $F = -TS$. Los conceptos fundamentales de este modelo son los de *volumen excluido* (ya utilizado para ilustrar el origen de las fuerzas de depleción) y de *volumen libre*.

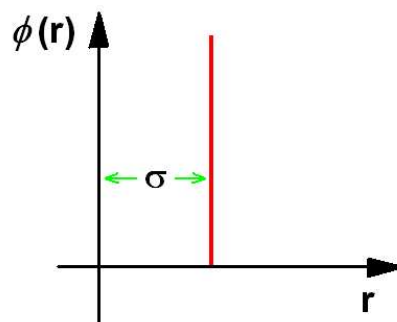


Figure 7: Potencial interpartícula en el modelo de esferas duras: el potencial es infinito para distancias r menores que σ , el diámetro de las esferas duras, y nulo para distancias mayores que σ .

Veamos qué es el volumen excluido V_{exc} considerando dos esferas duras. Está claro que, debido a que las esferas no pueden interpenetrarse, una de las esferas excluye a la otra un volumen igual al de una esfera de radio σ . Ahora bien, esto ocurre para ambas esferas, de manera que el volumen excluido asociado a una esfera es

$$V_{\text{exc}} = \frac{1}{2} \times \frac{4\pi}{3}\sigma^3 = \frac{2\pi}{3}\sigma^3$$

El *volumen libre* V_{free} asociado a una esfera es el volumen accesible a esta esfera; debido a la existencia de un volumen excluido alrededor de cada esfera, el volumen libre de una esfera V_{free} es el volumen total V decrementado por $N - 1$ veces el volumen excluido por una esfera:

$$V_{\text{free}} = V - (N - 1) \times V_{\text{exc}} \simeq V - NV_{\text{exc}}$$

ya que N se supone que es un número grande.

El concepto de volumen libre es útil para obtener una ecuación de estado aproximada para el fluido de esferas duras. En la aproximación de gas ideal, la ecuación de estado es $PV = NkT$. Sustituyendo el volumen total por el volumen libre, obtenemos una mejor aproximación para el fluido de esferas duras cuando la densidad de esferas $\rho = N/V$ no es despreciable:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{PV_{\text{free}}}{NkT} = 1$$

Operando:

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{1}{1 - \rho V_{\text{exc}}} = \frac{1}{1 - 4\eta} \quad (1)$$

donde hemos definido la llamada *fracción de empaquetamiento*, η , como la fracción de volumen ocupado por esferas frente al volumen total:

$$\eta = \frac{Nv}{V} = \rho v = \rho \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{\rho V_{\text{exc}}}{4} = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$$

La Ec. (1) es la llamada *ecuación de estado de van der Waals* para el fluido de esferas duras.

Una manera de ver la calidad de una ecuación de estado es a través de los *coeficientes del virial*. Los coeficientes del virial son los coeficientes del desarrollo de la ecuación de estado en la densidad:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + B_2\eta + B_3\eta^3 + \dots$$

Se conocen, bien exactamente o por resultados de simulación por ordenador, hasta siete coeficientes del virial para el fluido de esferas duras. La ecuación de estado de van der Waals proporciona un segundo coeficiente del virial exacto, $B_2 = 4$, y una aproximación para el resto.

Una mejor aproximación para la ecuación de estado del fluido de esferas duras es la llamada *ecuación de Carnahan-Starling*,

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

que surge a base de hacer una suposición sobre el valor de los coeficientes del virial más allá del segundo.

Vamos a estudiar el diagrama de fases del modelo de esferas duras. En primer lugar, hay que decir que este diagrama no depende de la temperatura, ya que el factor de Boltzmann no depende de la temperatura:

$$e^{-\phi_{\text{HS}}(r)/kT} = \begin{cases} 0, & r < \sigma \\ 1, & r > \sigma \end{cases}$$

En la Fig. 8 se representa el diagrama de fases, en función de la fracción de empaquetamiento. El modelo tiene dos fases: una fase fluida, con densidad desde 0 (gas ideal) hasta un cierto valor de la

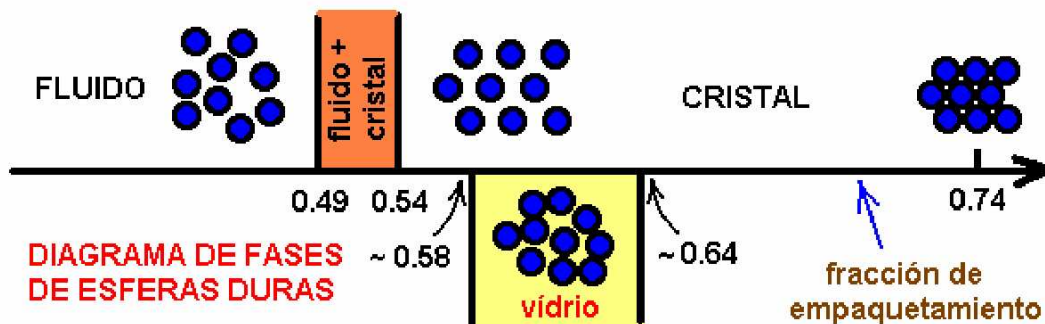


Figure 8: Diagrama de fases del modelo de esferas duras en función del único parámetro significativo, la fracción de empaquetamiento.

densidad, y otra fase, cristalina, desde una densidad un poco mayor que esta última hasta la densidad máxima (la densidad de *close packing*). La estructura de la fase cristalina hay que buscarla entre todas las posibles estructuras compactas. Estas redes se pueden obtener a base de apilar planos o redes triangulares, una encima de otra. Una vez colocada la primera, existen dos posibilidades de poner la segunda de manera que el empaquetamiento sea máximo. La tercera, a su vez, tiene otras dos posibilidades. En definitiva, hay tres posibles tipos de redes triangulares, y un número enorme de maneras de colocar un cierto número grande de planos: *abcabcabc...* (red cúbica centrada en las caras, fcc), *abababab...* (red hexagonal compacta, hcp), o cualquier secuencia aleatoria, *abacbabcababc...* (vease Fig. 9). Todas estas redes son compactas, pero no todas tienen la misma energía. Se ha demostrado, mediante cálculos de simulación por ordenador, que la red fcc es la que tiene una energía libre menor (entropía mayor), por lo que es la más estable. Las redes no compactas, cúbica centrada en el cuerpo, bcc, simple cúbica, sc, etc., no son estables.

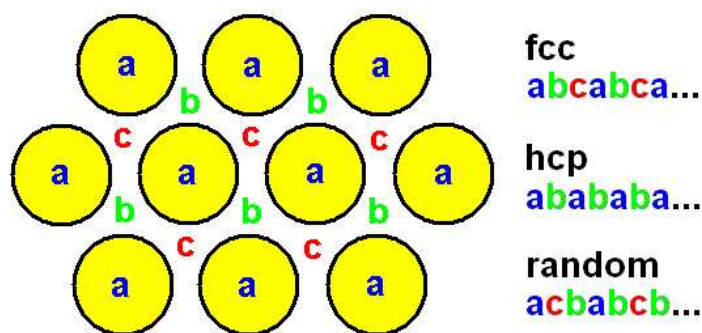


Figure 9: Diferentes apilamientos de planos en las redes compactas. Los planos son redes triangulares –a veces llamadas hexagonales– que se apilan una encima de la anterior con determinados desplazamientos, a, b ó c.

Las razones por las que se estabiliza un cristal de esferas duras, en contra de la intuición (que nos diría que sólo es posible estabilizar un cristal si existen interacciones atractivas), son sutiles. Se basan en examinar la estructura de la entropía, S , que es el único componente de la energía libre ($F = -TS$). Esto puede sonar raro, ya que entropía se suele asociar a desorden; puesto que la entropía siempre ha de ser máxima (F mínima), el estado de equilibrio parece que siempre sería el fluido (completamente

desordenado). Pero hay que distinguir dos tipos de entropía: la *entropía configuracional*, asociada a la parte cinética (ideal), que es máxima cuando el sistema se desordena, y la parte de correlación, asociada a las interacciones de volumen excluido, que es *máxima cuando el sistema se ordena en una red cristalina*. A bajas densidades gana la primera y el sistema es fluido, mientras que a altas densidades gana la segunda, y el sistema cristaliza.

Teoría del funcional de la densidad

Una teoría que ha jugado y sigue jugando un papel fundamental en el entendimiento del comportamiento del sistema de esferas duras es la *teoría del funcional de la densidad*. Esta teoría, en su versión clásica¹, se aplica a sistemas de partículas clásicas que interactúan mediante un potencial clásico. Su potencia se extiende a sistemas con densidad de partículas no homogénea (es decir, que dependen de la posición \mathbf{r}), o sea, con densidades locales $\rho(\mathbf{r})$. Esta función, también llamada *función de distribución de una partícula* (vease Tema 2), juega un papel central en la teoría.

Supongamos que tenemos N partículas en un volumen V a temperatura T (formulamos la teoría en el colectivo canónico, aunque se puede hacer en cualquier otro). La teoría descansa sobre un teorema que afirma que existe un funcional energía libre $F[\rho]$, de la densidad local, cuyo mínimo funcional se da en la configuración de equilibrio del sistema, $\rho_{\text{eq}}(\mathbf{r})$. La condición de mínimo es

$$\delta F|_{\text{eq}} = 0 \quad \text{con} \quad \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$$

(ésta última condición es necesaria en el colectivo canónico). Para incorporar la ligadura introducimos un multiplicador de Lagrange, μ :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ F[\rho] - \mu \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right\}_{\text{eq}} = 0 \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\text{eq}} = \mu, \quad \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$$

El multiplicador de Lagrange μ es el potencial químico. Resolviendo estas ecuaciones obtenemos la energía libre de Helmholtz de equilibrio, $F = F[\rho_{\text{eq}}]$ y la densidad local de equilibrio, ρ_{eq} .

Vamos a ver cómo se construye el funcional, cuya existencia el teorema garantiza pero cuya estructura no se conoce. En primer lugar, es costumbre dividirlo en una parte ideal, exacta, y otra *de exceso*, que tiene en cuenta las interacciones, y que hay que aproximar:

$$F[\rho] = F_{\text{id}}[\rho] + F_{\text{ex}}[\rho]$$

La parte ideal viene dada

$$F_{\text{id}}[\rho] = kT \int_V d\mathbf{r} \left\{ \log [\rho(\mathbf{r}) \Lambda^3] - 1 \right\} \quad \Lambda : \text{longitud de onda térmica}$$

expresión que se obtiene a partir de la energía libre del gas ideal, introduciendo la aproximación local, que en este caso es exacta. Esta aproximación, para la parte de exceso, sería

$$F_{\text{ex}}[\rho] = \int_V d\mathbf{r} f_{\text{ex}}(\rho(\mathbf{r}))$$

donde $f_{\text{ex}}(\rho)$ es la energía libre de exceso por unidad de volumen de un sistema uniforme (densidad constante ρ). Por tanto, si conocemos la energía libre del sistema uniforme, podemos aproximar la

¹Existe también la versión electrónica, que precede en unos años a la clásica. Ambas teorías tienen la misma estructura, y su desarrollo ha sido paralelo, a veces con descubrimientos independientes, aunque unas aproximaciones funcionan mejor en una de las versiones y no en la otra.

del mismo sistema no uniforme. Aunque para sistemas electrónicos la aproximación local es buena muy frecuentemente, para los sistemas clásicos no lo es casi en ningún caso. Existen muchas otras aproximaciones y esquemas teóricos para el funcional energía libre de exceso, pero no los vamos a ver aquí. Inicialmente estos funcionales se desarrollaron para describir la transición fluido-sólido en un sistema de esferas duras, pero se pueden extender a otras situaciones.

Modelo de pozo cuadrado

Otro potencial modelo muy utilizado es el *pozo cuadrado*, SW (de *square well*). Se trata de esferas duras que poseen una ‘piel’ a su alrededor, en la que el potencial es atractivo (ver Fig. 10). Matemáticamente podemos escribir el potencial de pozo cuadrado como

$$\phi_{\text{sw}}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r < \sigma + \delta \end{cases}$$

El potencial está caracterizado por tres parámetros: el diámetro σ , la profundidad del pozo, $-\epsilon$, y

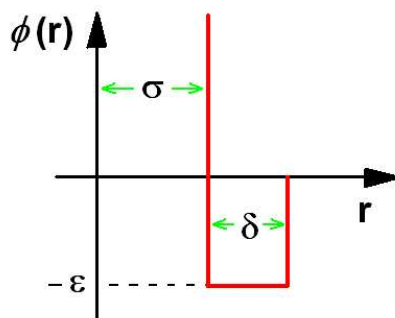


Figure 10: Potencial intermolecular del modelo de pozo cuadrado. σ es el diámetro de esferas duras, mientras que ϵ es la profundidad del pozo y δ su alcance.

el alcance de éste, δ . Dos partículas sometidas a este potencial no pueden interpenetrarse, pero en cierto rango de distancias δ sufren una atracción mutua. Esta atracción juega un papel importante en la estabilidad de las fases del modelo. En particular, debido a la atracción, aparece una condensación vapor-líquido por debajo de cierta temperatura, como ahora estudiaremos. Antes de eso, observemos que la temperatura aparece en el modelo como kT/ϵ (la llamada *temperatura reducida*), debido a que el factor de Boltzmann es

$$e^{-\phi_{\text{sw}}(r)/kT} = \begin{cases} 0, & r < \sigma \\ e^{\epsilon/kT}, & \sigma < r < \sigma + \delta \\ 1, & r > \sigma + \delta \end{cases}$$

En la Fig. 11 se representa un diagrama de fases típico del pozo cuadrado. Existen tres fases: vapor, líquido y sólido. El modelo es pues representativo del diagrama de fases de una sustancia normal y, con más precisión, de un elemento tipo gas noble. Aparte de la formación de una fase cristalina, de la cual es responsable, como ya hemos visto, la parte repulsiva de esfera dura (la atracción tan sólo proporciona una energía de cohesión al cristal), aparece una transición vapor-líquido. Para entender

esto último, vamos a desarrollar la *teoría de perturbaciones*, que permite analizar el comportamiento de fases de potenciales que consisten en una parte principal, que sabemos resolver (en nuestro caso la parte repulsiva), y una parte secundaria, la parte atractiva.

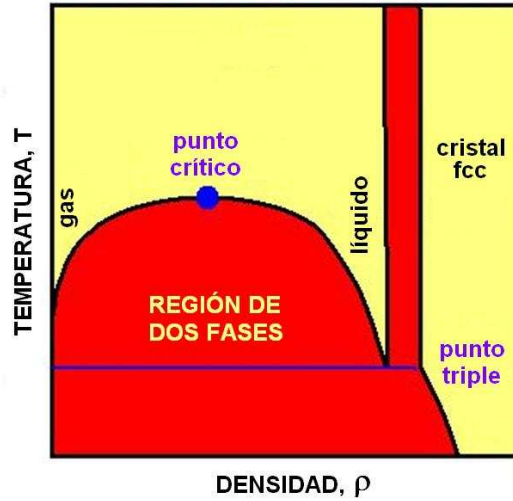


Figure 11: Diagrama de fases esquemático del modelo de pozo cuadrado en el plano termodinámico temperatura–densidad ($T - \rho$).

Teoría de perturbaciones

Haremos una presentación general, para luego especificar para el pozo cuadrado. Supongamos que el potencial $\phi(r)$ se puede escribir como suma de una esfera dura $\phi_{\text{HS}}(r)$ y otra parte ‘perturbativa’, $\phi_{\text{p}}(r)$:

$$\phi(r) = \phi_{\text{HS}}(r) + \phi_{\text{p}}(r)$$

Vamos a modificar este potencial a base de introducir un parámetro λ que interpola entre el potencial de esferas duras y el potencial final:

$$\phi(r; \lambda) = \phi_{\text{HS}}(r) + \lambda\phi_{\text{p}}(r), \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

La energía interna de una cierta configuración (posiciones) de las partículas, asociada a este potencial interpolador, es:

$$U(\{\mathbf{r}^N\}; \lambda) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|; \lambda), \quad \{\mathbf{r}^N\} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots\}$$

y la energía libre de Helmholtz asociada es:

$$F(\lambda) = -kT \log Z(\lambda), \quad \text{con} \quad Z(\lambda) = \frac{1}{N! \Lambda^3} \int d\mathbf{r}^N e^{-U(\{\mathbf{r}^N\}; \lambda)/kT}$$

Derivando con respecto a λ :

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{1}{N! \Lambda^3} \frac{kT}{Z} \int d\mathbf{r}^N \frac{\partial U}{\partial \lambda} e^{-U(\{\mathbf{r}^N\}; \lambda)/kT} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$$

El promedio $\langle \dots \rangle_\lambda$ es sobre configuraciones de equilibrio del potencial $\phi(r; \lambda)$. Integrando en el intervalo $0 \leq \lambda \leq 1$:

$$\int_0^1 d\lambda \frac{\partial F}{\partial \lambda} = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad \rightarrow \quad F = F_{\text{HS}} + \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$$

Esta última expresión ‘corrige’ la energía libre de las esferas duras con un término perturbativo, que vamos a intentar simplificar. Desarrollando el promedio estadístico alrededor de $\lambda = 0$:

$$\left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_0 + \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \right]_0 \lambda + O(\lambda^2) = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\text{HS}} + O(\lambda)$$

Ahora bien, como

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_p(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)$$

tenemos

$$F = F_{\text{HS}} + \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_p(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \right\rangle_{\text{HS}} + \dots = F_{\text{HS}} + \left\langle \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_p(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \right\rangle_{\text{HS}} + \dots$$

Se puede demostrar que

$$F = F_{\text{HS}} + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho_{\text{HS}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_p(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) + \dots$$

donde $\rho_{\text{HS}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la función de distribución de dos partículas. Esta última expresión es perfectamente general. Especifiquemos ahora la expresión para un fluido (sistema uniforme), para el cual la función de distribución de dos partículas es $\rho_{\text{HS}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^2 g_{\text{HS}}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)$, donde $g_{\text{HS}}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)$ es la función de distribución radial del fluido (que sólo depende de la distancia relativa entre dos partículas). Introducimos ahora dos aproximaciones: primero, nos olvidamos de todos los términos correctores, salvo el primero; esto da lugar a la llamada *teoría de perturbaciones a primer orden*. Segundo, introducimos la llamada *aproximación de campo medio*, que consiste en hacer

$$g_{\text{HS}}(r) = \Theta(\sigma - r)$$

Esta aproximación simplemente tiene en cuenta la existencia del agujero de exclusión entre dos esferas, y nada más. Pero es suficiente para estudiar lo que pretendemos estudiar. Con esta aproximación, el término perturbativo es:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho_{\text{HS}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_p(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) &= \frac{1}{2} \rho^2 \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \Theta(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| - \sigma) \phi_p(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \\ &= \frac{1}{2} \rho^2 V \int_V d\mathbf{r} \Theta(\sigma - r) \phi_p(r) = 2\pi \rho^2 V \int_\sigma^\infty dr r^2 \phi_p(r) \end{aligned}$$

Obtención del diagrama de fases del modelo de pozo cuadrado

Vamos ahora a aplicar la teoría de perturbaciones al modelo de pozo cuadrado. Introduciendo el potencial perturbativo correspondiente, $\phi_p(r) = \phi_{\text{sw}}(r)$, en la expresión para la corrección perturbativa, tenemos:

$$2\pi \rho^2 V \int_\sigma^\infty dr r^2 \phi_p(r) = -2\pi \rho^2 V \epsilon \int_\sigma^{\sigma+\delta} dr r^2 = -\frac{2\pi}{3} \rho^2 V \epsilon [(\sigma + \delta)^3 - \sigma^3]$$

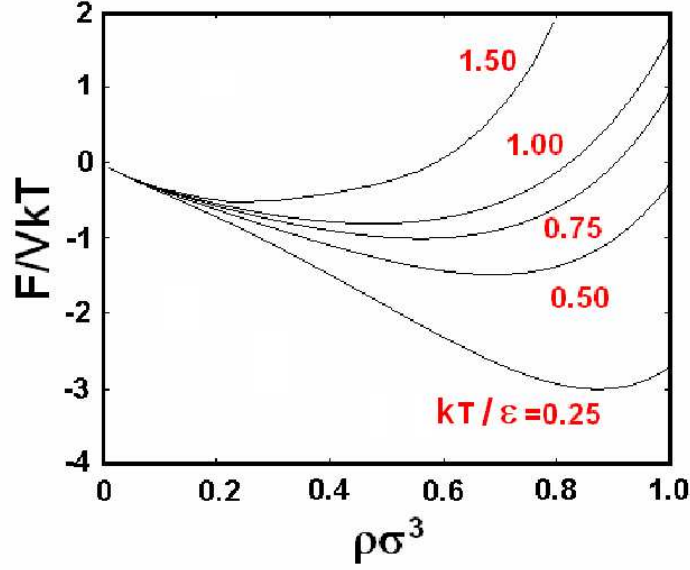


Figure 12: Energía libre de un modelo de pozo cuadrado con $\delta = 0.3\sigma$ y varios valores de la temperatura, en función de la densidad.

Sumamos ahora la energía libre del fluido de esferas duras, usando la aproximación de Carnahan-Starling, para obtener la energía libre del pozo cuadrado:

$$\frac{F_{sw}}{NkT} = \log(\rho\Lambda^3) - 1 + \frac{(4-3\eta)\eta}{(1-\eta)^2} - \left(\frac{2\pi\rho}{3}\right) \frac{\epsilon}{kT} [(\sigma+\delta)^3 - \sigma^3] \quad (2)$$

En la Fig. 12 se representa esta energía libre en función de la densidad para varios valores de la temperatura y para el caso $\delta = 0.3\sigma$. A las temperaturas más altas la energía libre es convexa (derivada segunda positiva en todo el rango de densidades), lo que indica que el fluido es estable. Por debajo de cierta temperatura crítica T_c surge una región en densidades en la que la energía libre es cóncava, lo cual indica inestabilidad: el fluido se separa en dos fases, de diferentes densidades. Para calcular éstas hay que aplicar el métodos de tangentes comunes, que asegura la igualdad de presiones y potenciales químicos de las dos fases que coexisten. Estas fases se identifican como el vapor y el líquido, V y L respectivamente. Tenemos pues las ecuaciones

$$\begin{cases} \mu_V(\rho_V) = \mu_L(\rho_L) \\ p_V(\rho_V) = p_L(\rho_L) \end{cases}$$

donde ρ_V y ρ_L son las densidades de coexistencia de la fase vapor y líquido, respectivamente. Estas dos ecuaciones nos permiten obtener las dos incógnitas, ρ_V y ρ_L . Para obtener μ y p de cada fase a partir de la energía libre $F(\rho) = F_{sw}(\rho)$, hacemos lo siguiente:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_V = \frac{\partial F/V}{\partial \rho} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \rho}, \quad \tilde{f} \equiv \frac{F}{V}$$

$$p = -\frac{\Omega}{V} = -\frac{F - \mu N}{V} = \mu\rho - \tilde{f} = \rho \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \rho} - \tilde{f}$$

La igualdad de potenciales químicos de las dos ramas indica que los puntos de coexistencia han de tener la misma tangente, mientras que la igualdad de presiones de las dos ramas exige que dos rectas

con esa tangente en los dos puntos de coexistencia sean la misma: de ahí que la implementación geométrica de estas ecuaciones se conozca como *método de las tangentes comunes* (que es general para cualquier transición de fase de primer orden). En la Fig. 12 se puede ver que la energía libre para el caso de temperatura reducida $kT/\epsilon = 0.25$ presenta una zona de concavidad; existe una única recta tal que el corte de esta recta con la función energía libre tiene lugar en dos puntos, que son precisamente $\rho_V(T)$ y $\rho_L(T)$. Este procedimiento se puede implementar para cada temperatura T , con lo cual obtenemos $\rho_V(T)$ y $\rho_L(T)$. Pero $\rho_V(T) \neq \rho_L(T)$ sólo por debajo de cierta temperatura T_c , la temperatura crítica; para $T > T_c$ las ecuaciones de coexistencia sólo tienen la solución degenerada $\rho_V(T) = \rho_L(T)$, y no hay separación de fases. La temperatura crítica se puede obtener directamente sin necesidad de obtener las densidades de coexistencia. La estabilidad termodinámica exige que

$$\frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \rho^2} > 0$$

La región en la que esto no ocurre es una región de inestabilidad. Esta región está limitada a ambos lados por sendos puntos de inflexión ($\partial^2 \tilde{f} / \partial \rho^2 = 0$), en los que la curvatura cambia de signo (en el de la izquierda de positiva a negativa, y en el de la derecha de negativa a positiva). A medida que sube la temperatura, siendo $T < T_c$, estos dos puntos se acercan, hasta que coinciden en el punto crítico, que se obtiene pues de las ecuaciones

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \rho^2} \right|_{T_c} = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 \tilde{f}}{\partial \rho^3} \right|_{T_c} = 0$$

Calculando la derivada segunda de \tilde{f} , haciendo uso de la Ecn. (2), obtenemos:

$$\frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \rho^2} = \frac{1}{\rho} + \frac{\pi}{6} \left[\frac{2(4-\eta)}{(1-\eta)^4} - \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) 8\delta(\delta^2 + 3\delta\sigma + 3\sigma^2) \right] = 0,$$

$$\frac{\partial^3 \tilde{f}}{\partial \rho^3} = \frac{\pi^2}{36} \frac{1}{\eta^2(1-\eta)^5} \left[-1 + 5\eta(1+4\eta) + \eta^3(4-\eta)(1-\eta) \right] = 0.$$

La última ecuación no depende de T , por lo que puede resolverse de una vez y para siempre. Fijando $\delta = 0.3\sigma$, obtenemos $\rho\sigma^3 = 0.2492$ que, de haber punto crítico (es decir, de existir solución en T para la primera ecuación), será la densidad crítica. La solución para la primera ecuación es $kT/\epsilon = 0.4516$ para esos valores de δ y ρ . En la Fig. 13 se representan las curvas de energía libre por unidad de volumen en función de la densidad, $\tilde{f}(\rho)$, y sus derivadas primera, segunda y tercera, para $kT/\epsilon = 0.35$. Observar que \tilde{f} presenta una zona convexa, por lo que esta temperatura está por debajo de la temperatura crítica (hay separación de fases líquido-vapor). Esta región queda clara en la derivada primera, \tilde{f}' como la región en la que su derivada es negativa, y todavía mejor en la derivada segunda, \tilde{f}'' con la región en la que esa función es negativa.

Aplicando el método de las tangentes comunes y el cálculo numérico que acabamos de ver para el punto crítico se puede obtener un diagrama de fases temperatura–densidad como el de la Fig. 11. El diagrama de fases presión–temperatura se puede obtener calculando la presión: una vez calculados los parámetros de coexistencia, tenemos, a partir de la fórmula termodinámica usual:

$$p = \rho \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \rho} - \tilde{f} = \rho kT \frac{1 + \eta + 6\eta^2(1-\eta)}{(1-\eta)^3} - \frac{2\delta}{3kT/\epsilon} \pi \rho^2 (\delta^2 + 3\delta\sigma + 3\sigma^3)$$

El punto crítico se puede analizar en términos de los exponentes críticos asociados; los valores de estos exponentes son los típicos de cualquier teoría de campo medio. Otra cosa que se puede ver

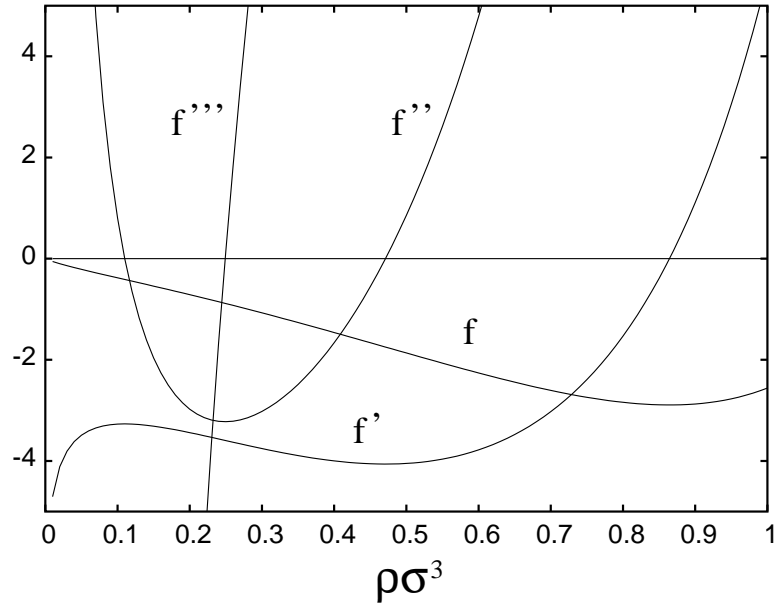


Figure 13: Energía libre por unidad de volumen, \tilde{f} , en función de la densidad reducida $\rho\sigma^3$, para el caso $\delta = 0.3\sigma$ y para un valor de la temperatura reducida $kT/\epsilon = 0.35$. También se representan las derivadas primera, segunda y tercera.

es la dependencia de la temperatura crítica con el valor de δ ; a partir de la expresión para F_{sw} se puede ver que disminuye cuando δ disminuye (el valor de la corrección perturbativa, responsable de la transición, se hace menor), de manera que la transición líquido–vapor eventualmente desaparece.

La teoría de perturbaciones presentada sólo se puede aplicar al fluido. Para tratar el cristal hay que formular una extensión de la teoría en la línea de la teoría del funcional de la densidad, lo cual es complicado y se escapa a los objetivos de este curso. Sólo diremos que tal teoría predice una transición isoestructural entre dos cristales fcc de distinta densidad, transición que acaba en un punto crítico. A partir de cierto valor del parámetro δ aparecen fases cristalinas distintas de la fcc, lo cual complica el modelo y lo hace más interesante todavía.

Problemas

1. Demostrar que la fuerza de van der Waals entre dos cuerpos idénticos semiinfinitos con geometría plana y paralelos de densidad ρ y superficies separadas una distancia h es $V_{\text{vdw}}(h) = -K/n^2$, donde K es una constante.

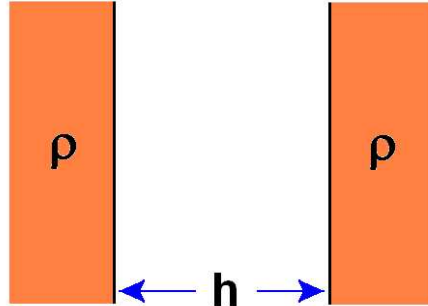


Figure 14: Dos superficies planas paralelas de densidad ρ situadas a una distancia h .

2. Considerar una esfera dura de radio R , junto a una pared dura, en un medio fluido de esferas pequeñas de radio R_p . En este modelo aparece una fuerza de depleción atractiva entre la pared y la partícula coloidal. Obtener, utilizando la aproximación de Asakura-Oosawa, el potencial y fuerza asociados entre la esfera dura y la pared, y discutir el origen de esta fuerza. Este efecto se cree puede ser relevante para explicar los mecanismos por los que las proteínas funcionan en un medio celular, anclando en su superficie ciertas especies químicas.

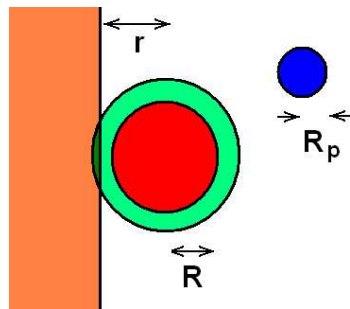


Figure 15: Esfera dura frente a una pared dura –se supone que la esfera se encuentra inmersa en un fluido de esferas de radio mucho menor.

3. A partir de la derivada termodinámica que relaciona la presión p con la derivada con respecto al volumen V de la energía libre de Helmholtz F , obtener una expresión integral que dé ésta última como una integral sobre la presión con respecto a la densidad, usando como origen de la integración el gas ideal. Aplicar la expresión obtenida con objeto de obtener la energía libre de Helmholtz en la aproximación de van der Waals y en la aproximación de Carnahan-Starling para la presión.

4. Demostrar que

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_p(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \right\rangle_{\text{HS}} = \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho_{\text{HS}}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_p(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)$$