

Capítulo 3

POTENCIAL ELECTROSTÁTICO PROMEDIO

En el Capítulo 2 se obtuvieron las ecuaciones para los flujos electrocinéticos en términos del potencial electrostático promedio $\psi(\mathbf{y})$ en el interior del poro cilíndrico. Sin embargo, para que podamos llegar a expresiones explícitas, necesariamente debemos de encontrar la forma de obtener separadamente una expresión para dicho potencial. Este capítulo lo dedicamos a plantear la Ecuación de Poisson-Boltzmann, mediante la cual dispondremos de un modelo de potencial electrostático promedio que nos permitirá resolver el conjunto de ecuaciones electrocinéticas, como es el perfil de velocidades, la densidad de corriente y los perfiles de concentración del electrolito, entre otras. Concretamente, plantearémos la obtención de la *Ecuación de Poisson-Boltzmann No-lineal*, así como también el método seguido para dar solución numérica a dicha ecuación. Cabe señalar que como caso particular, se presenta la *Ecuación de Poisson-Boltzmann Lineal*.

3.1 Ecuación de Poisson-Boltzmann No-Lineal (EPBNL).

Como se indicó en el Capítulo 2, la ecuación básica para el potencial electrostático promedio $\psi(\mathbf{y})$ es la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_{el}(\mathbf{y})$$

siendo $\rho_{el}(\mathbf{y})$ la densidad de carga promedio de la solución electrolítica, es decir, nos da información de la distribución de los iones en el solvente.

En la figura 3.1 se da una representación visual de una solución electrolítica en la vecindad de una pared cargada. En la vecindad de la pared cargada se distribuyen iones con carga opuesta (*contraiones*) a la de la pared manifestando con ello lo que se conoce como doble capa eléctrica. A distancias mayores, los iones con igual carga a la de la pared (*coiones*) pueden aproximarse cada vez con mayor facilidad, de forma tal que a distancias muy grandes de la pared (*bulto*) se espera tener igualmente distribuidos a los contraiones y a los coiones (en la figura, los coiones tienen carga negativa y los contraiones positiva).

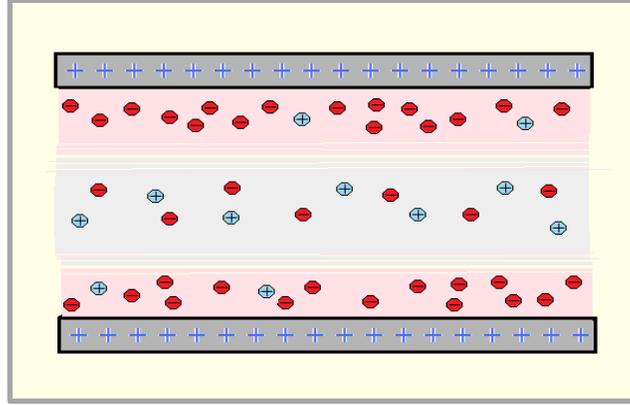


Figura 3.1. Doble capa eléctrica.

Para resolver la ecuación para $\psi(y)$, lo primero que haremos es expresar el laplaciano tomando en consideración la simetría de nuestro sistema. Como el capilar es cilíndrico y consideramos que se encuentra cargado uniformemente, esperamos que el potencial electrostático promedio dependa exclusivamente de la coordenada radial y . De esta forma podemos reescribir la ecuación de Poisson como:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_{el}(y) \quad (1)$$

Como la distribución de los iones de la solución dependerá de su carga, de su concentración media y de las condiciones electrostáticas de la pared del capilar, vamos a escribir a la densidad de carga en términos de la función de *correlación radial* $g_i(y)$ de la siguiente forma^[8]:

$$\rho_{el}(y) = \sum_{i=1}^s c_i q_i g_i(y) \quad (2)$$

donde c_i y q_i denotan a la concentración y carga eléctrica en bulto de la i -ésima especie de iones en la solución. En nuestro sistema modelo, consideraremos que la solución electrolítica está formada por dos especies iónicas, $s = 2$.

Sustituyendo la ec. (2) en la ec. (1), tenemos que

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^2 c_i q_i g_i(y) \quad (3)$$

En general, la función de correlación $g_i(y)$ se relaciona con el potencial de la fuerza media⁽⁸⁾ $\omega_i(y)$ a través del factor exponencial siguiente:

$$g_i(y) = e^{-\beta \omega_i(y)} \quad (4)$$

donde $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$. Sustituyendo esta ecuación en la ecuación de Poisson, ec. (3), tendremos que:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^2 c_i q_i e^{-\beta \omega_i(y)} \quad (5)$$

Como se indica en la literatura, esta ecuación es exacta para una solución binaria de electrolitos fuertes y constituye el punto de partida de las aproximaciones de la teoría de *Debye-Huckel*, en cuyo contexto se presenta la Ecuación de *Poisson-Boltzmann*.

La primera aproximación que se incluye y que se conoce como primera aproximación de *Debye-Huckel* es la de considerar que el potencial de la fuerza media se puede relacionar con el potencial electrostático promedio $\psi(y)$ de la siguiente forma:

$$\omega_i(y) \equiv q_i \psi(y) \quad (6)$$

Sustituyendo esta aproximación en la ec. (5) podemos escribir lo siguiente:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^2 c_i q_i e^{-\beta q_i \psi(y)} \quad (7)$$

que a su vez y para el caso se puede desarrollar como:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} [c_1 q_1 e^{-\beta q_1 \psi(y)} + c_2 q_2 e^{-\beta q_2 \psi(y)}] \quad (8)$$

Considerando que en nuestro modelo de solución iónica, las especies son simétricas en carga, es decir

$$q_1 = -q_2 \quad (9)$$

Entonces tendremos que la ec. (8) queda como:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} q_1 [c_1 e^{-\beta q_1 \psi(y)} - c_2 e^{\beta q_1 \psi(y)}] \quad (10)$$

Adicionalmente, considerando que el electrólito en el bulto es neutro, es decir

$$\sum_{i=1}^2 q_i c_i = 0 \quad (11)$$

Obtenemos que necesariamente las concentraciones en bulto de las dos especies deben ser iguales.

$$c_1 = c_2 \quad (12)$$

Sustituyendo (12) en (10) tendremos que la ecuación de Poisson se reduce a:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} q_1 c_1 [e^{-\beta q_1 \psi(y)} - e^{\beta q_1 \psi(y)}] \quad (13)$$

Haciendo uso de la definición de seno hiperbólico, observamos que al identificar $x = \beta q_1 \psi(y)$, el término entre paréntesis de la ec. (13) se puede expresar como

$$e^{\beta q_1 \psi(y)} - e^{-\beta q_1 \psi(y)} = -2 \operatorname{senh}[\beta q_1 \psi(y)] \quad (14)$$

De esta forma, al sustituir la ec. (14) en la ec. (13), obtenemos finalmente que:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = \frac{8\pi q_1 c_1}{\epsilon} \operatorname{senh}[\beta q_1 \psi(y)] \quad (15)$$

Esta ecuación es la correspondiente *Ecuación de Poisson-Boltzmann No-lineal* (EPBNL) para nuestro sistema modelo, es decir, para una solución electrolítica binaria y simétrica en el interior de un capilar cilíndrico cargado. Por sus características matemáticas de ser no-lineal, debido al término hiperbólico de su miembro derecho, no tiene solución general analítica y para resolverla deberemos de implementar algún método numérico para su solución.

Posteriormente en este capítulo presentaremos las generalidades del método numérico empleado en este trabajo de tesis para resolver la EPBNL de la ec. (15). Sin embargo, cabe señalar que con el objetivo de simplificar un tratamiento un numérico, es posible incorporar aproximaciones adicionales a la teoría que permiten obtener soluciones más aproximadas y analíticas que en su caso pudieran ser útiles. Este es el caso de la aproximación de *Poisson-Boltzmann Lineal*^[7].

3.2 Ecuación de Poisson-Boltzmann Lineal (EPBL).

Para obtener la versión lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann, se considera la segunda aproximación de *Debye-Huckel* y que consiste en lo siguiente: si el potencial electrostático promedio no es muy intenso y la carga del electrolito no es muy grande ($\psi(y) \ll k_B T / q_i$), es posible aproximar el término exponencial de la ecuación de Poisson-Boltzmann a primer orden, es decir:

$$e^{-\beta q_i \psi(y)} \approx 1 - \beta q_i \psi(y) \quad (16)$$

De esta forma, sustituyendo la ec. (16) en la ec. (7) obtenemos:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) \approx -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^2 c_i q_i [1 - \beta q_i \psi(y)]$$

o bien

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) \approx -\frac{4\pi}{\epsilon} \left\{ \sum_{i=1}^2 c_i q_i - \sum_{i=1}^2 \beta q_i^2 c_i \psi(y) \right\} \quad (17)$$

Como de la condición de electroneutralidad en bulto, ec. (11) sabemos que:

$$\sum_{i=1}^2 q_i c_i = 0$$

Luego, la ecuación anterior se reduce a lo siguiente:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = \left[\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^2 \beta q_i^2 c_i \right] \psi(y) \quad (18)$$

denotando por κ^2 al coeficiente que acompaña al potencial electrostático promedio:

$$\kappa^2 \equiv \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{i=1}^2 q_i^2 c_i$$

la ec. (18) se puede escribir finalmente como:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = \kappa^2 \psi(y) \quad (19)$$

que es la conocida *Ecuación de Poisson-Boltzman Lineal* (EPBL).

Observemos que es posible reescribir esta ecuación mediante la expresión desarrollada de la derivada del miembro derecho:

$$\frac{1}{y} \left[\frac{d\psi}{dy} + y \frac{d^2\psi}{dy^2} \right] = \kappa^2 \psi$$

Multiplicando por la variable radial y y acomodando términos adecuadamente tenemos que la ecuación diferencial se puede escribir como:

$$y^2 \frac{d^2\psi}{dy^2} + y \frac{d\psi}{dy} - \kappa^2 y^2 \psi = 0$$

Adicionalmente, si procedemos con el cambio de variable $x = \kappa y$, esta ecuación la podemos escribir como:

$$x^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} + x \frac{d\psi}{dx} - x^2 \psi = 0 \quad (20)$$

Por inspección observamos que esta ecuación diferencial corresponde a la Ecuación Bessel Modificada de orden cero, toda vez que la ecuación de Bessel Modificada tiene la forma general:

$$x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + x \frac{df}{dx} - (x^2 + \nu^2) f = 0 \quad (21)$$

donde ν es un número entero que establece el orden de la ecuación diferencial y por tanto su solución, misma que se expresa como una combinación lineal de las funciones Bessel de primera y segunda especie I_n y K_n :

$$f(x) = AI_n(x) + BK_n(x)$$

En nuestro caso, como de la comparación de las ecs. (20) y (21) se desprende que $\nu=0$, la solución general de la ec. (20) se podría escribir como:

$$\psi(x) = AI_0(x) + BK_0(x)$$

Sin embargo, como en nuestro caso el potencial electrostático promedio debe estar bien definido en el centro del poro ($x=0$) y $K_0(x)$ diverge para este valor, entonces imponemos la condición $B = 0$, de forma tal que la solución se reduce a:

$$\psi(x) = AI_0(x) \quad (22)$$

Como en nuestro modelo el potencial electrostático promedio en la pared del capilar es ψ_t y en la pared del capilar $x=r$, podemos escribir:

$$A = \frac{\psi_t}{I_0(\kappa r)}$$

Sustituyendo la constante A en la ec. (22) obtenemos: finalmente que la solución de la EPBL se puede escribir como^[10]:

$$\psi(y) = \psi_t \frac{I_0(\kappa y)}{I_0(\kappa r)} \quad (23)$$

Esta es la solución de la EPBL para el caso de la suspensión electrolítica en el interior del capilar cilíndrico en nuestro modelo^[10].

3.3 EPBNL adimensional.

Con el objetivo de simplificar el manejo de la solución numérica de la EPBNL, reservamos esta breve sección para señalar los parámetros con los cuales la transformaremos en una expresión sin dimensiones.

La EPBNL que obtuvimos en la ec. (15) tiene la forma:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi}{dy} \right) = \frac{8\pi q_1 c_1}{\epsilon} \operatorname{senh}[\beta q_1 \psi(y)]$$

De donde se sugiere seleccionar como potencial electrostático promedio adimensional $\psi^*(y)$ al siguiente:

$$\psi^*(y) \equiv \beta q_1 \psi(y) \quad (24)$$

Multiplicando la EPBNL por el factor βq_1 , podemos escribirla como:

$$\frac{1}{y} \frac{d}{dy} \left(y \frac{d\psi^*}{dy} \right) = \frac{8\pi \beta q_1^2 c_1}{\epsilon} \operatorname{senh}[\psi^*] \quad (25)$$

Seleccionando como longitud característica al radio interno del poro (t), podemos definir la variable radial adimensional y^* como:

$$y^* \equiv \frac{y}{t} \quad (26)$$

Reescribiendo la ec. (25) en términos de la variable y^* , obtenemos que:

$$\frac{1}{y^*} \frac{d}{dy^*} \left(y^* \frac{d\psi^*}{dy^*} \right) = \alpha^* \operatorname{senh}(\psi^*) \quad (27)$$

Donde hemos definido el parámetro α^* como:

$$\alpha^* \equiv \frac{8\pi \beta q_1^2 c_1 t^2}{\epsilon} = \frac{8\pi q_1^2 c_1 t^2}{\epsilon k_B T} \quad (28)$$

Del texto que precede a la ec. (19) observamos que α^* coincide con el parámetro κ^2 de la EPBL, a excepción de t^2 que se obtuvo a partir de la adimensionalización de y^* , es decir, α^* no tiene unidades; este parámetro nos da información acerca de la concentración c_1 , así como de su carga, el cual nos interesa ya que la concentración c_2 es la misma que la concentración c_1 , así como también la carga para esta última concentración es simétrica con q_1 .

Entonces entenderemos que cualquier referencia que se haga al potencial electrostático promedio en las secciones posteriores corresponderá a $\psi^*(y^*)$. Particularmente, el potencial electrostático promedio en la pared del poro se expresará como $\psi_t^* \equiv \beta q_1 \psi_t$

3.4 Aplicación del Método de Diferencias Finitas.

Para abordar la solución numérica de la EPBNL, ec. (27), procederemos primeramente a discretizar la ecuación diferencial mediante la implementación de *diferencias finitas*^[7,11]. Como veremos a continuación, mediante la construcción de una malla para la distancia radial y será posible transformar la ecuación diferencial no lineal en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales para cada uno de los M puntos de la malla. En la figura 3.2 ilustramos su construcción.

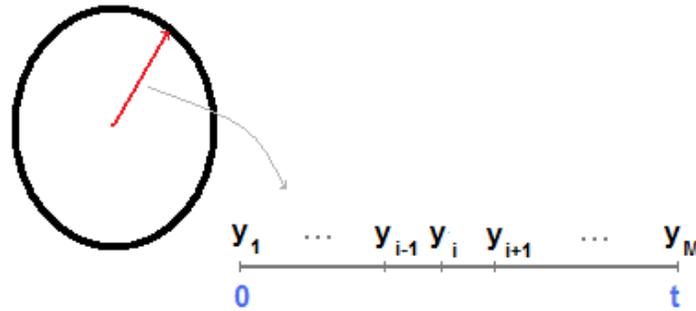


Figura 3.2 Malla radial.

De la ec. (27), podemos escribir:

$$\frac{1}{y^*} \frac{d\psi^*}{dy^*} + \frac{d^2\psi^*}{dy^{*2}} = \alpha^* \sinh(\psi^*) \quad (29)$$

De esta forma, conocer el potencial electrostático promedio en el interior del capilar, implicará conocer el conjunto de valores que adquiere dicho potencial para cada punto de la malla radial: $\psi_i^* \equiv \psi^*(y_i)$.

De las expresiones para derivadas en *diferencias finitas centrales* es posible escribir:

$$\frac{d\psi^*}{dy^*} = \frac{\psi_{i+1}^* - \psi_{i-1}^*}{y_{i+1}^* - y_{i-1}^*} \quad (30)$$

$$\frac{d^2\psi^*}{dy^{*2}} = \frac{\psi_{i+1}^* - 2\psi_i^* + \psi_{i-1}^*}{\left(\frac{y_{i+1}^* - y_{i-1}^*}{2}\right)^2} \quad (31)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ec. (29) tendremos que:

$$\frac{1}{y_i^*} \left(\frac{\psi_{i+1}^* - \psi_{i-1}^*}{y_{i+1}^* - y_{i-1}^*} \right) + \frac{\psi_{i+1}^* - 2\psi_i^* + \psi_{i-1}^*}{\left(\frac{y_{i+1}^* - y_{i-1}^*}{2}\right)^2} = \alpha^* \sinh(\psi_i^*)$$

Desarrollando y agrupando términos podemos escribir:

$$\begin{aligned} (y_{i+1}^* - y_i^*)(\psi_{i+1}^* - \psi_{i-1}^*) + 4y_i^*(y_{i+1}^* - y_{i-1}^*)(\psi_{i+1}^* - 2\psi_i^* + \psi_{i-1}^*) \\ = (y_{i+1}^* - y_{i-1}^*)^2 y_i^* \alpha^* \sinh(\psi_i^*) \end{aligned} \quad (32)$$

Este es el sistema de $M-2$ ecuaciones algebraicas correspondientes a:

$$i = 2, \dots, (M - 1)$$

Para los valores extremos de la malla ($i=1$ e $i=M$) se impondrán las condiciones de frontera siguientes:

a) En la pared del capilar $y_M^* = t$:

$$\psi^*(y_M^*) = \psi_t^* \quad (33)$$

b) En el centro del capilar $y_1^* = 0$:

$$\left. \frac{d\psi^*}{dy^*} \right|_{y_1^*} = \frac{-3\psi_1^* + 4\psi_2^* - \psi_3^*}{y_3^* - y_1^*} = 0 \quad (34)$$

En donde hemos hecho uso de la expresión de la primera derivada en *diferencias finitas posterior*, su derivación se incluye en el Apéndice III.

El conjunto de ecuaciones de (32)-(34) pueden escribirse equivalentemente de la forma que se indica a continuación y donde hemos denotado por E_i (con $i = 1, \dots, M - 1$) a cada una de las ecuaciones del sistema, a saber:

$$\begin{aligned} E_1 &\equiv -3\psi_1^* + 4\psi_2^* - \psi_3^* = 0 \\ E_m &\equiv (y_{i+1}^* - y_i^*)(\psi_{i+1}^* - \psi_{i-1}^*) + 4y_i^*(y_{i+1}^* - y_{i-1}^*)(\psi_{i+1}^* - 2\psi_i^* + \psi_{i-1}^*) \\ &\quad - (y_{i+1}^* - y_{i-1}^*)^2 y_i^* \alpha^* \sinh(\psi_i^*) = 0 \quad (\text{para } 1 < m < M) \\ E_M &\equiv \psi_M^* - \psi_t^* = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

Este es el sistema de ecuaciones no lineales por resolver. En lo que sigue y por simplificar la notación, omitiremos el asterisco en el potencial electrostático promedio $\psi^*(\rightarrow \psi)$ y en la variable radial $y^*(\rightarrow y)$, sin embargo entenderemos que se refiere a cantidades sin dimensiones.

3.5 Aplicación del Método de Newton.

Para resolver el sistema de ecuaciones en ec. (35), partiremos de una *solución inicial* para todos los nodos de la malla radial $\{\psi_i^0\}$ (para $i = 1, \dots, M$), misma que aportaremos con algún criterio adecuado. Un ejemplo de selección natural para la solución inicial, sería la solución analítica que se obtiene para el potencial electrostático promedio de la EPBL.

A partir de la solución inicial, implementaremos el Método de Newton para sistema de ecuaciones no-lineales, que nos permitirá mediante un proceso iterativo obtener una solución aceptable mediante algún criterio de tolerancia para el error entre soluciones sucesivas.

Para cada nodo de la malla radial, definamos por I_{ψ_i} a la diferencia entre soluciones sucesivas como:

$$I_{\psi_i}^s \equiv \psi_i^{s+1} - \psi_i^s \quad (36)$$

donde los superíndices se refieren a las iteraciones s y $s+1$.

Desarrollando en serie de Taylor cada una de las ecuaciones E_i del sistema, tendremos que:

$$E_i(\{\psi_i^{s+1} + I_{\psi_i}^{s+1}\}) = E_i(\{\psi_i^s\}) + \sum_{j=1}^M \frac{\partial E_i}{\partial \psi_j} I_{\psi_j}^{s+1} \quad (37)$$

Conforme avanza el proceso iterativo, esperamos que el término de las diferencias I_{ψ_i} se reduzca sustancialmente $I_{\psi_i} \rightarrow 0$, en cuyo debe cumplirse que:

$$E_i(\{\psi_i^{s+1} + I_{\psi_i}^{s+1}\}) = 0 \quad (38)$$

es decir, las condiciones consistentes con el sistema en las ecs. (35). Sustituyendo esta condición en la ec. (37), obtenemos:

$$E_i(\{\psi_i^s\}) + \sum_{j=1}^M \frac{\partial E_i}{\partial \psi_j} I_{\psi_j}^{s+1} = 0 \quad (39)$$

o bien

$$\sum_{j=1}^M \frac{\partial E_i}{\partial \psi_j} I_{\psi_j}^{s+1} = -E_i(\{\psi_i^s\}) \quad (40)$$

Las ecs. (40) constituyen un sistema de ecuaciones lineales para el conjunto de diferencias $\{I_{\psi_i}^{s+1}\}$ que escribimos como:

$$I(\psi)^{(s+1)} = \begin{pmatrix} I_{\psi_1}^{(s+1)} \\ I_{\psi_2}^{(s+1)} \\ \vdots \\ I_{\psi_M}^{(s+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1^{(s+1)} - \psi_1^{(s)} \\ \psi_2^{(s+1)} - \psi_2^{(s)} \\ \vdots \\ \psi_M^{(s+1)} - \psi_M^{(s)} \end{pmatrix}$$

es decir, si al resolver iterativamente este sistema de ecuaciones obtenemos $I(\mathbf{y})^{(s+1)}$, entonces de la ec. (36) se desprende que la solución al potencial electrostático promedio buscada, se obtendrá sumándole su valor en la iteración anterior:

$$\begin{pmatrix} \psi_1^{(s+1)} \\ \psi_2^{(s+1)} \\ \vdots \\ \psi_M^{(s+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1^{(s)} \\ \psi_2^{(s)} \\ \vdots \\ \psi_M^{(s)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I_{\psi_1}^{(s+1)} \\ I_{\psi_2}^{(s+1)} \\ \vdots \\ I_{\psi_M}^{(s+1)} \end{pmatrix}$$

O bien:

$$\{\psi_i^{s+1}\} = \{\psi_i^s\} + \{I_{\psi_i}^{s+1}\} \quad (41)$$

Particularmente, como del sistema en la ec. (35) tenemos que E_1 sólo depende de ψ_1, ψ_2, ψ_3 ; E_M sólo depende de ψ_M y E_i sólo de $\psi_i, \psi_{i-1}, \psi_{i+1}$ (con $i = 2, \dots, M-1$), entonces podemos escribir para la iteración $s+1$:

$$\frac{\partial E_1}{\partial \psi_1} I_{\psi_1} + \frac{\partial E_1}{\partial \psi_2} I_{\psi_2} + \frac{\partial E_1}{\partial \psi_3} I_{\psi_3} = -E_1 \quad (42)$$

$$\frac{\partial E_M}{\partial \psi_M} I_{\psi_M} = -E_M \quad (43)$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial \psi_i} I_{\psi_i} + \frac{\partial E_i}{\partial \psi_{i-1}} I_{\psi_{i-1}} + \frac{\partial E_i}{\partial \psi_{i+1}} I_{\psi_{i+1}} = -E_i \quad (44)$$

Más aún, del sistema de ecuaciones en (35) obtenemos los coeficientes parciales que acompañan al conjunto de las ecuaciones anteriores:

$$\frac{\partial E_1}{\partial \psi_1} = -3, \quad \frac{\partial E_1}{\partial \psi_2} = 4, \quad \frac{\partial E_1}{\partial \psi_3} = -1 \quad (45)$$

$$\frac{\partial E_M}{\partial \psi_M} = 1 \quad (46)$$

y para $i = 2, \dots, M - 1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_i}{\partial \psi_{i-1}} &= y_{i-1} - y_{i+1} + 4y_i \\ \frac{\partial E_i}{\partial \psi_i} &= -8y_i - y_i(y_{i-1} - y_{i+1})^2 \alpha z_p \cosh(z_p \psi_i) \\ \frac{\partial E_i}{\partial \psi_{i+1}} &= -(y_{i-1} - y_{i+1}) + 4y_i \end{aligned} \quad (47)$$

Sustituyendo los coeficientes parciales de las ecs. (45)-(47) en las ecs. (42)-(44), obtenemos el sistema de ecuaciones lineales a resolver para las diferencias $\{I_{\psi_i}^{s+1}\}$ de nuestro modelo:

$$-3I_{\psi_1} + 4I_{\psi_2} - I_{\psi_3} = 3\psi_1 - 4\psi_2 + \psi_3 \quad (48)$$

$$\begin{aligned} & -[8y_i + y_i(y_{i-1} - y_{i+1})^2 \alpha z_p \cosh(z_p \psi_i)]I_{\psi_i} + [y_{i-1} - y_{i+1} + 4y_i]I_{\psi_{i-1}} \\ & + [-(y_{i-1} - y_{i+1}) + 4y_i]I_{\psi_{i+1}} \\ & = (y_{i-1} - y_{i+1})(y_{i-1} - y_{i+1}) + 4y_i(y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}) \\ & - y_i(y_{i-1} - y_{i+1})^2 \alpha \operatorname{senh}(z_p \psi_i) \end{aligned} \quad (49)$$

$$I_M = 0 \quad (50)$$

El sistema de ecuaciones anteriores se puede expresar matricialmente como:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{i,i-1} & a_{i,i} & a_{i,i+1} & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{M,M-3} & a_{M,M-2} & a_{M,M-1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_4 \\ \vdots \\ I_i \\ \vdots \\ I_{M-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ \vdots \\ C_i \\ \vdots \\ C_{M-1} \end{pmatrix}$$

es decir:

$$A\vec{I} = \vec{C} \quad (51)$$

Esto implica resolver, en cada iteración, el sistema lineal de la ec. (51).

Para resolver este sistema de ecuaciones lineales, utilizamos la *subrutina ludcmp* y la *subrutina lubksb* del libro Numerical Recipes en lenguaje Fortran^[12].

La subrutina *ludcmp* implementa la descomposición de la matriz \mathbb{A} en dos matrices triangulares, una triangular inferior \mathbb{L} (de “*lower triangular*”) y otra triangular superior \mathbb{U} (de “*upper triangular*”), tales que:

$$\mathbb{L} \cdot \mathbb{U} = \mathbb{A} \quad (52)$$

De esta forma la ec. (51) se puede reescribir como:

$$\mathbb{A}\vec{I} = (\mathbb{L} \cdot \mathbb{U})\vec{I} = \mathbb{L} \cdot (\mathbb{U}\vec{I}) = \vec{C} \quad (53)$$

Si denotamos por:

$$\vec{J} = \mathbb{U}\vec{I} \quad (54)$$

entonces la ec. (52) se puede reescribir como:

$$\mathbb{L}\vec{J} = \vec{C} \quad (55)$$

La subrutina *lubksb* resuelve la ec. (54) mediante la implementación de sustitución posterior, así mismo, resuelve la ec. (55) mediante sustitución anterior, es decir, resuelve el problema de encontrar el conjunto de diferencias $\{I_{\psi_i}\}$ convergentes, mismas que al sustituir en la ec. (41) nos permitirá obtener el conjunto de valores del potencial $\{\psi_i\}$. De esta forma se obtiene la solución numérica para el potencial electrostático promedio en el interior del poro cilíndrico.

3.6 Estructura del Código del Programa.

Finalmente en esta sección presentamos las partes y características esenciales del código del programa elaborado en lenguaje Fortran para la solución de las ecuaciones relativas a las propiedades electrostáticas y electrocinéticas de nuestro sistema modelo.

El código consta de un programa principal y las cinco subrutinas siguientes: **ludcmp** y **lubksb** para la implementación de la descomposición LU en la solución de la ec. (52) del sistema de ecuaciones lineales; **trapea** y **trapeaf** para las integraciones numéricas, con el método del trapecio, necesarias en el cálculo de las propiedades electrocinéticas; y la función **bessi0(x)** para el cálculo de la función *Bessel* $I_0(x)$ de la EPBL.

En el programa principal podemos distinguir los siguientes bloques o partes:

Entrada: en la que se presenta la definición de variables y se crean cinco archivos de escritura para las propiedades electrostáticas y electrocinéticas como función de la distancia radial (potencial electrostático promedio, perfil de carga, perfil de concentración, perfil de velocidad y densidad de corriente) y un archivo mas de texto (datos) donde se escriben los parámetros de entrada y las propiedades electrocinéticas globales (gasto, corriente total y viscosidad aparente);

se incluyen los valores numéricos de constantes y parámetros importantes (concentración, temperatura, valencia, potencial electrostático en la pared, entre otras).

Central: en la que se inicia con la construcción de la malla radial y se calcula el potencial electrostático promedio con la EPBL; se da inicio al proceso iterativo para la solución de la EPBNL, misma que requiere calcular en cada iteración a la matriz \mathbf{A} y al vector \vec{C} del sistema de ecuaciones en la ec. (51) y llamar a las subrutinas **ludcmp** y **lubksb**; se contruye la solución para el potencial electrostático promedio en la iteración correspondiente y se estima si satisface la condición de convergencia.

Final: habiendo convergido el proceso iterativo anterior, se dispondrá de la solución a la EPBNL para el potencial electrostático promedio, se procede entonces a calcular otras propiedades electrostáticas relevantes (perfil de concentración y perfil de carga); se llama a las subrutinas **trapea** y **trapeaf** para calcular las integrales necesarias en el cálculo de las propiedades electrocinéticas locales (perfil de velocidad y densidad de corriente) y las globales (gasto, corriente total y viscosidad aparente); se escriben estas propiedades en los archivos para su posterior graficación y análisis; concluye el programa.

En el Apéndice IV se incluye de forma desglosada una versión del programa.