

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

*APLICACIÓN DE UNA TEORÍA DE LÍQUIDOS CARGADOS Y
ASIMÉTRICOS A UN MODELO SIMPLE DEL ENTORNO
ELECTROLÍTICO DEL ADN*

TESIS QUE PRESENTA EL

Fís. José Alfredo González Calderón

PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

ASESOR: Dr. Marcelo Lozada Y Cassou (Instituto Mexicano del Petróleo)

CO-ASESOR: Dr. Luca Tessieri (IFM-UMSNH)

Morelia, Mich.; Marzo del 2005.

*A mis papás
y a mis hermanos*

AGRADECIMIENTOS

Primero hago agradecimientos perdurables al Dr. Marcelo Lozada y Cassou y al Dr. Felipe Jiménez Ángeles por su pronta atención a mis dudas o comentarios académicos y por brindarme su apoyo para concluir satisfactoriamente esta tesis. En particular al Dr. Lozada le agradezco que se explaye en sus comentarios con su emotividad por la física, por haberme brindado su amistad y por concederme la beca de ayudante de investigador SNI III. También, en particular, agradezco al Dr. Jiménez por asesorarme durante la elaboración de la tesis y regalar su experiencia y conocimientos a la solución de mi problema, por sus atinados comentarios y por su interés en que salga bien esta tesis.

En general quiero agradecer a todos lo que eran parte del piso 12 de la torre del IMP por brindar un ambiente de trabajo agradable. Especialmente agradezco a rosy, a quien estimo mucho, por su atención constante con los de la escuelita del Dr. Lozada y por ello conmigo. Por acompañarme en el IMP en este desarrollo como físicos y por su amistad agradezco a Hector Manzanilla. También agradezco la compañía de los Drs. Shi Hai Dong, Felipe Guevara y Gerardo Odriozola y de los M. C. Eloy Pineda y Enrique Sánchez.

Huella marcada llevo del IFM-UMSNH y de la FCFM-UMSNH, agradezco a todos mis maestros por ser parte fundamental en mi formación. Especialmente agradezco al Dr. Jesus Muciño por todas las horas que me dedicó en un intento por mejorar mis exposiciones y mis conocimientos. Al Dr. Leonel Torres le agradezco sus consejos y su orientación académica. Al Dr. Luca Tessieri le agradezco su preocupación manifiesta por mis avances académicos. Agradezco al Dr. Ulises Nucamendi sus conocimientos matemáticos y físicos listos para orientarme cuando se lo requerí y al Dr. Francisco Astorga le agradezco sus clases detalladas las cuales me han sido muy útiles. Hago un espacio para agradecer a cada uno de mis maestros de licenciatura los cuales han sido determinantes para mi desarrollo dentro de la física. También quiero agradecer a mis cuates (Adrian, Gustavo, Martin, Julio, Edgar Madriz, Avelino y Sr. Taneco) por compartir instantes los cuales hacen que valga más la vida.

Finalmente, agradezco a mi papá Luis, mi mamá Ines, mis hermanos Ricardo, Luis, Lalo, Martha y Maria, mi novia Flor Angeli, mi padrino Leonel y mis amigos Benjamin, Emiliano y Cristian, su cariño y preocupación por mi persona.

Agradecimientos adicionales: Al CONACyT por la beca para realizar estudios de maestría (registro CONACyT: 177715) y por el apoyo a través de una beca de ayudante de investigador SNI III (Núm. de expediente: 1210). Al Instituto Mexicano del Petróleo por disponer del espacio y equipo para la elaboración de la tesis y al IFM por cada uno de los apoyos otorgados para la realización de la maestría.

Índice General

PRÓLOGO	xi
INTRODUCCIÓN	1
0.1 INTRODUCCIÓN A LAS ECUACIONES BÁSICAS DE LA TESIS	1
0.2 POLIELECTROLITOS, PROPIEDADES Y APLICACIONES	2
0.3 ENTORNO ELECTROLÍTICO DEL ADN	3
1 LÍQUIDOS HOMOGÉNEOS	7
1.1 GASES DENSOS Y LÍQUIDOS	7
1.2 FUNCIONES DE CORRELACIÓN PARA LÍQUIDOS HOMOGÉNEOS	9
1.3 LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL	12
1.4 INTRODUCCIÓN A ELECTROLITOS	15
1.5 LA CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD DE BULTO	17
1.6 EL MODELO PRIMITIVO DE UNA SOLUCIÓN IÓNICA	18
1.7 ENERGÍA ELECTROSTÁTICA LIBRE DE HELMHOLTZ	18
1.8 LA ECUACIÓN DE POISSON-BOLTZMANN	21
1.9 LA TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL	23
1.10 LA ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNIKE Y SUS CERRADURAS MÁS USADAS	27
1.11 DESARROLLO EN LA DENSIDAD DE LAS FUNCIONES DE CORRE- LACIÓN TOTAL Y DIRECTA	29
1.12 MSA Y LA TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL	32
2 ELECTROLITO CERCA DE UNA SUPERFICIE CARGADA	35
2.1 POLIELECTROLITOS Y SUS EFECTOS EN LA DOBLE CAPA ELÉC- TRICA	35
2.1.1 LA CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD LOCAL	36
2.1.2 CAMBIO DE CARGA, INVERSIÓN DE CARGA Y SOBRECAR- GADO	36
2.2 TEORÍA DE CAMPO MEDIO	37
2.2.1 LA ECUACIÓN DE GOUY-CHAPMAN	37

2.3	EL MÉTODO DIRECTO	39
2.3.1	LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA PARA UN FLUIDO DE ESFERAS DURAS	40
2.3.2	LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA PARA UN ELECTROLITO SIMÉTRICO	43
2.3.3	LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA PARA UN ELECTROLITO ASIMÉTRICO	44
3	ELECTROLITO EN PRESENCIA DE UN CAMPO CON SIMETRÍA CILÍNDRICA	47
3.1	TEORÍA DE CADENA HIPERTEJIDA PARA LA DISTRIBUCIÓN DE IONES SIMÉTRICOS ALREDEDOR DE UN ELECTRODO CILÍNDRICO	47
3.1.1	LÍMITE CUANDO $R \rightarrow \infty$	52
3.1.2	LÍMITE DE IONES PUNTUALES	54
3.2	TEORÍA DE CADENA HIPERTEJIDA PARA LA DISTRIBUCIÓN DE IONES ASIMÉTRICOS ALREDEDOR DE UN COLOIDE CILÍNDRICO	56
3.2.1	INTEGRACIÓN DE LOS KERNELES	59
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA TEORÍA HNC/MSA APLICADA AL ENTORNO ELECTROLÍTICO DEL ADN	63
	CONCLUSIONES	83
A	ECUACIÓN DEL VIRIAL PARA UNA MEZCLA BINARIA DE GASES	87
A.1	LA ECUACIÓN DEL VIRIAL PARA UN GAS REAL	93
A.2	SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL Y EL POTENCIAL 6-12 DE LENNARD-JONES	93
B	ALGUNAS SOLUCIONES A LA ECUACIÓN DE POISSON-BOLTZMANN	97
B.1	LA ECUACIÓN DE DEBYE-HÜCKEL	97
B.2	LA ECUACIÓN LINEAL DE POISSON-BOLTZMANN CON SIMETRÍA ESFÉRICA	99
B.3	LA ECUACIÓN NO LINEAL DE POISSON-BOLTZMANN UNIDIMENSIONAL	101
C	IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO A ECUACIONES INTEGRALES	103

C.1 LAS FUNCIONES BASE	104
Bibliografía	107

PRÓLOGO

Esta tesis aborda el tema de líquidos cargados con base en una visión molecular de este sistema. La teoría usada ha sido desarrollada por el grupo de investigación en donde esta tesis fue elaborada. Este grupo ha comparado la teoría con resultados experimentales y de simulación molecular encontrando que, al menos cualitativamente, los resultados son correctos.

En la tesis se investiga la distribución de iones alrededor de una partícula coloidal cilíndrica y en específico se encuentran soluciones para un modelo simple de ADN inmerso en agua con poliaminas y Cl^- . Como veremos, resolver la ecuación que predice el perfil de concentración del electrolito requiere el uso de métodos numéricos debido a la imposibilidad de obtener soluciones analíticas. Las soluciones que así se encuentran sirven para conocer el espesor de la capa inhomogénea de iones y el perfil de concentración local de los iones (en el entorno de un cilindro que modela el ADN). El conocimiento de lo anterior, en general, para cualquier partícula coloidal, da características importantes del coloide que determinan muchas de las propiedades físicoquímicas de las suspensiones coloidales, p. ej., la estabilidad de las dispersiones coloidales. Por ello, en la actualidad hay gran interés en la investigación básica y aplicada de líquidos cargados que conlleve al desarrollo de nuevas tecnologías.

En esta tesis se encuentra el material necesario para su comprensión. Los temas que aquí se encuentran son los siguientes: En la INTRODUCCIÓN se habla a grandes rasgos de las ecuaciones integrales y la teoría que usamos (conocida como *HNC/MSA*) y se dan aplicaciones de los electrolitos y/o polielectrolitos. Ahí también se dan algunas características y el modelo que usamos del entorno electrolítico del ADN. En el Capítulo 1 se expone con detalle parte de los fundamentos mecánico estadísticos de la teoría de líquidos *homogéneos*. El Capítulo 2 contiene la introducción al caso de líquidos *inhomogéneos*, que como veremos se puede obtener con base en las ideas dadas para los líquidos homogéneos. También, en el Capítulo 2 se dan las funciones que introducen los efectos de la exclusión de volumen entre las partículas. En el Capítulo 3 se hacen los desarrollos matemáticos que nos llevan a la ecuación del perfil de concentración de los iones del fluido alrededor de una partícula coloidal cilíndrica, esto se hace usando el formalismo *HNC/MSA*. Esta ecuación se encuentra primero para el caso en que el contraion y el coion tengan el mismo tamaño y, después, la encontramos para el caso de diferentes tamaños de las componentes iónicas. Para este último caso, se han obtenido soluciones usando el método de elemento finito (expuesto en el Apéndice C), que son analizadas en el Capítulo 4. Finalmente se dan las CONCLUSIONES sobre los resultados más relevantes de este trabajo. Adicionalmente se incluyen los Apéndices A y B, en los cuales se deducen algunas ecuaciones usadas en los

primeros capítulos y ayuda a una mejor lectura de ellos.

APLICACIÓN DE UNA TEORÍA DE LÍQUIDOS CARGADOS Y
ASIMÉTRICOS A UN MODELO SIMPLE DEL ENTORNO
ELECTROLÍTICO DEL ADN

INTRODUCCIÓN

A continuación se hace un resumen general de la teoría que fundamenta la tesis y de sus aplicaciones. Se resalta la importancia de los efectos de exclusión de volumen entre las moléculas en el análisis de fluidos. En la sección 0.3 se dan algunos detalles sobre la molécula de ADN y su entorno electrolítico celular, esto debido a que este sistema es el tema de investigación que aborda la tesis.

0.1 INTRODUCCIÓN A LAS ECUACIONES BÁSICAS DE LA TESIS

A lo largo de la tesis se expone la teoría mecánico estadística de líquidos cargados basada en ecuaciones integrales. El caso que nos interesa es el de líquidos cargados inhomogéneos y en particular consideramos la inhomogeneidad causada por un campo externo de geometría cilíndrica. El estudio se hace bajo los fundamentos teóricos de la ecuación de Ornstein-Zernike y la ecuación de Poisson-Boltzmann. En términos generales el objetivo primordial es estudiar la solución a dichas ecuaciones; esto es, la función de distribución radial. La aplicación de estas ecuaciones se hace considerando el *modelo primitivo* de un electrolito, que consiste en tomar al solvente como un medio continuo de permitividad eléctrica ε , y en asumir que los iones son esferas duras de radios a_i (donde i se refiere a la i -ésima especie molecular) con la misma permitividad eléctrica del solvente y con una carga puntual en sus centros. En el caso que todos los iones tengan el mismo tamaño la simplificación se conoce como *modelo primitivo restringido*.

La ecuación de Ornstein-Zernike es una ecuación integral en la que se define la función de correlación total (función de distribución radial menos uno) como la suma de la correlación directa más la parte indirecta [ver Ec. (1.83)]. Su solución solamente se puede encontrar bajo la propuesta de una segunda ecuación aproximada llamada *cerradura*, que también relaciona la función de correlación directa con la función de distribución radial. Entre las cerraduras más conocidas se encuentran la aproximación de cadena hipertejida (*HNC*) y la aproximación esférica media (*MSA*)¹. En nuestro caso usamos ambas cerraduras para resolver la ecuación de Ornstein-Zernike, esto lo hacemos, considerando que la correlación directa ion-ion es dada por la cerradura MSA y la correlación directa campo externo-ion esta dada por la cerradura HNC. Este método de solución de la ecuación de Ornstein-Zernike se conoce como la *teoría HNC/MSA* y ha sobresalido por incorporar los efectos de exclusión de volumen a través de la función de correlación directa. En este caso los efectos de exclusión de volumen son resultado de la correlación de corto alcance del

¹Por las siglas en inglés HNC Y MSA de hypernetted chain y mean spherical approximation, respectivamente.

potencial de esfera dura que se le asocia a cada ion. En el capítulo 3.1 se presentan los detalles de la derivación HNC/MSA para un electrolito tipo modelo primitivo restringido (sección 3.1) y no restringido (sección 3.2), en presencia de un electrodo cilíndrico.

La función de distribución radial nos permite saber la forma como se distribuyen las partículas y con ello podemos obtener las funciones termodinámicas². En el caso de fluidos inhomogéneos cargados los iones forman una estructura difusa en la proximidad de una superficie cargada, esta estructura difusa es definida como la *doble capa eléctrica*. Dentro de los efectos que se producen en la doble capa eléctrica tenemos los conocidos como *cambio de carga*, *inversión de carga* y *sobrecagado* (ver sección 2.1). Estos efectos, a su vez, dan lugar a otros fenómenos físicos, que tienen un gran interés tecnológico, tales como el potencial de interacción atractivo entre partículas coloidales, adsorción de moléculas en una superficie, movilidad electroforética invertida y autoensamblaje. Es importante señalar que esta diversidad de comportamientos de la doble capa eléctrica, la teoría HNC/MSA los ha explicado exitosamente gracias a la incorporación de los efectos de exclusión de volumen.

Por otro lado, otra ecuación a menudo empleada en el estudio de sistemas cargados es la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann. Esta ecuación asume que el potencial de fuerza media actuando sobre una partícula es igual al potencial electrostático promedio del sistema y, entonces, no se consideran los efectos de la exclusión de volumen. Lo cual se ha demostrado, y mostraremos en nuestra investigación, que es una buena aproximación sólo en el caso de electrolitos 1:1 a baja concentración.

Las predicciones de la teoría de Poisson-Boltzmann se encuentran limitadas a la descripción de electrolito 1:1 a bajas concentraciones y bajo esas condiciones, también, ha predicho correctamente la existencia de fuerzas repulsivas entre dos coloides del mismo tipo dentro del solvente con electrolito.

0.2 POLIELECTROLITOS, PROPIEDADES Y APLICACIONES

Al hablar de líquidos cargados nos referimos a electrolito y/o polielectrolito en solución acuosa. Un *electrolito* es una sustancia que se disocia en aniones y cationes al ser introducida en un medio acuoso, y un *polielectrolito* es un polímero con grupos ionizables en algún solvente. El polielectrolito se disocia en un macroion, molécula polimérica, altamente cargado más iones con carga contraria al macroion, llamados *contraiones* (la disociación preserva la electroneutralidad). Un comportamiento distintivo de los polielectrolitos en un solvente es que a baja fuerza iónica³, tiende a estar en forma extendida y *desenredada*. Esto ocurre debido a la repulsión intramolecular de las cargas, no apantalladas, de cada unidad monomérica del macroion. Pero, cuando la fuerza iónica del solvente se incrementa, el polielectrolito tiende a *enredarse*. Este comportamiento es semejante al de un polímero no iónico en el cual la expansión de su cadena no es observada. El efecto de apantallamiento de las cargas del macroion se debe a la presencia excesiva de contraiones de alguna sal agregada al solvente y su efecto de enredado se conoce como el *efecto del*

²Ver sección 13-3 de la referencia [1].

³La fuerza iónica se define como $I = \frac{1}{2} \sum_i q_i^2 \varrho_i$, donde q_i es la carga de una molécula de la i -ésima especie y ϱ_i es su concentración.

polielectrolito. De hecho, el porcentaje de carga apantallada en el polielectrolito es un factor importante en el comportamiento de polielectrolitos y, también, para la determinación de propiedades físico-químicas del solvente más polielectrolito.

Existen varias aplicaciones prácticas de los polielectrolitos. Ellas se basan en el hecho que estos materiales son: (a) polímeros solubles en agua con la capacidad de fomentar mayores cambios en las propiedades físicas de las suspensiones y compuestos acuosos; (b) estas sustancias pueden ser adsorvidas por superficies neutras induciéndoles una carga superficial; (c) sus grupos ionizados reaccionan muy fuertemente con iones y agregados coloidales de carga opuesta; y (d) estas sustancias pueden ser adaptadas a ser sensibles o insensibles a la degradación química y biológica. Estas propiedades son determinadas por los parámetros físicos del sistema: temperatura, permitividad, concentraciones y valencias.

Entre las aplicaciones prácticas de los polielectrolitos podemos mencionar los reactivos espesantes, agentes dispersantes, tratamiento de agua, agente en tratamientos de residuos, resinas de intercambio iónico, agentes optimizadores en la recuperación de petróleo, agente floculante y coagulante (en la separación de sólidos y líquidos) y en la industria de la salud y cuidado personal (p. e. desodorantes y lociones para el cuerpo, modificadores reológicos y realzadores de la viscosidad para shampoos y aditivos de detergentes y jabones). Usados como aditivos alteran las propiedades físicas de productos acuosos. Por ejemplo, ellos son usados para retención de aguas, tensión adhesiva, energía de formación de enlace, formación de películas y protector coloidal, acción emulsificante y de suspensión.

Como podemos darnos cuenta los polielectrolitos tienen una gran diversidad de importantes aplicaciones tanto en ciencia como en ingeniería, en áreas tales como química, física, biología, y físico-química e ingeniería de materiales. Recientemente, los polielectrolitos han encontrado un extenso uso y hay una gran variedad de proyectos en la investigación académica y en la industrial para el desarrollo de tecnologías.

0.3 ENTORNO ELECTROLÍTICO DEL ADN

En particular un polielectrolito muy estudiado es el *ácido desoxirribonucleico*, ADN. Los amplios estudios a los que se ha sometido esta molécula son principalmente de carácter biológico, ya que, como es bien conocido, el ADN contiene el código genético de todas las especies vivas. Recientemente las características eléctricas del ADN han llamado la atención de físicos y químicos. Una razón importante para ello es el enfoque del ADN como un material eléctrico, pretendiendo usar su potencial en el autoensamblaje de nanocircuitos y como un elemento de los futuros dispositivos eléctricos[5] [6].

La conformación de la estructura del ADN, brevemente, no es periódica y es a base de cuatro bases: dos púricas denominadas adenina (A) y guanina (G) y dos pirimidínicas denominadas citosina (C) y timina (T). Para formar el ADN, se unen largas cadenas de estas bases mediante moléculas de fosfato y azúcar de tal manera que la estructura adquiere forma de hélice⁴, ver Figura 1. Cada vuelta de la hélice está formada por 10.4 pares de nucleótidos enfrentados entre sí por sus bases nitrogenadas. Las dimensiones de

⁴La estructura de doble hélice del ADN, establece la relación existente entre función y estructura de tal modo que el ADN se puede “desenrollar” para que sea posible su lectura o copia. Esta estructura es imprescindible para que pueda ejercer sus funciones biológicas.

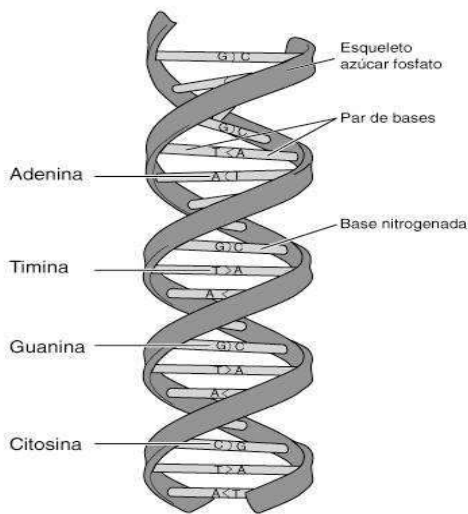


Figura 1: Segmento de ADN.

la hélice miden 3.4 nm sobre el eje, por cada vuelta de la rosca, y 2.37 nm de diámetro.

Como mencionamos la columna del ADN está constituida por fosfatos. Estos fosfatos son los grupos ionizables del ADN y en condiciones fisiológicas estándar, $pH = 7.4$, le asocian una carga negativa al ADN. Se sabe que a $pH = 7.4$ el ADN tiene una unidad de carga electrónica por cada 0.17 nm a lo largo de su longitud, esto es, 20 cargas electrónicas por cada vuelta de la doble hélice. Con ello en mente y suponiendo que el ADN es una varilla rígida de diámetro igual a 2.37 nm, podemos asociarle al ADN una densidad superficial de carga de aproximadamente -0.150 C/m^2 . Debido al valor de esta carga superficial podemos considerar a la molécula de ADN como un sistema altamente cargado. Al igual que todo sistema químico la carga superficial del ADN requiere ser apantallada, para preservar la electroneutralidad, y usualmente el sodio y el magnesio juegan el papel de contraiones. Sin embargo, las condiciones fisiológicas del medio ambiente iónico en el que se encuentra inmerso el ADN contiene una gran diversidad de moléculas cargadas que le asocian a este ambiente un pH característico entre 7.2 y 7.4. Ahí se encuentran iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , además, otras moléculas adheribles al ADN tales como proteínas (p. ej., lisina⁺ y arginina⁺) y poliaminas⁵. Desde un punto de vista biológico mencionamos que la magnitud de las concentraciones de los componentes iónicos son tales que previenen la degradación macromolecular (preservan membranas y ADN).

En el enfoque de la tesis el entorno del ADN está constituido por contraiones del tipo poliaminas (*putrescina*²⁺, *espermidina*³⁺ y *espermina*⁴⁺) y iones monovalentes de sal. Los Capítulos 3 y 4 son dedicados al estudio y predicción del grado de apantallamiento de los grupos ionizables del ADN y la distribución de sodio y poliaminas alrededor de la

⁵Las poliaminas putrescina, espermidina y espermina son compuestos nitrogenados alifáticos que actualmente se consideran como reguladores del crecimiento y desarrollo de plantas por su efecto demostrado sobre el crecimiento, la división y la diferenciación celular a bajas concentraciones. En algún caso, las poliaminas actúan como reserva de nitrógeno, constituyendo la única fuente del mismo.

molécula de ADN. Los fundamentos teóricos empleados en dichos cálculos son encontrados en los Capítulos 1 y 2. Este conocimiento nos interesa ya que tiene importancia en las propiedades estructurales del autoensamblaje y en la dinámica de las funciones biológicas (p. e., el carácter policationico de las poliaminas les permite unirse a moléculas cargadas negativamente tales como ácidos nucleicos, proteínas o fosfolípidos, alterando la expresión génica y la actividad de ciertos enzimas, así como variando la fluidez y la permeabilidad de las membranas biológicas). En el capítulo 3 se establece el modelo empleado para el sistema que básicamente consiste en iones y solvente modelados de acuerdo con el modelo primitivo más un cilindro duro de radio R , infinitamente largo y con carga superficial σ , que modela la molécula de ADN. Los resultados se exponen en el Capítulo 4 y se han obtenido usando aproximaciones numéricas de ecuaciones integrales. Finalmente en las CONCLUSIONES se dan nuestras aportaciones al problema expuesto.

Capítulo 1

LÍQUIDOS HOMOGÉNEOS

Este Capítulo introduce al lector en los conceptos básicos de la teoría de líquidos cargados. La finalidad de la teoría presentada es la predicción de la estructura, u organización molecular, de un líquido simple homogéneo en equilibrio termodinámico. La sección 1.1 es un preámbulo a la noción de sistemas densos cuyos fundamentos y su interpretación física son dados en las secciones 1.2 y 1.3, respectivamente. En esta tesis el tema de interés son los electrolitos y polielectrolitos. La sección 1.4 contesta el por qué de la disociación del electrolito. Dicha disociación cumple la condición de electroneutralidad que se expone en la sección 1.5. En la sección 1.6 se da el modelo del sistema, solvente más electrolito, utilizado en toda la tesis. Mientras que las secciones 1.7-1.9 le conciernen a la teoría de electrolitos de Poisson-Boltzmann y la aproximación de Debye-Hückel. En las secciones 1.10-1.12 se da una teoría alterna y más completa para la predicción del perfil de concentración de líquidos basada en la ecuación de Ornstein-Zernike. De hecho en la sección 1.12 se demuestra que la teoría de Debye-Hückel tan sólo es un caso límite de la ecuación de Ornstein-Zernike.

1.1 GASES DENSOS Y LÍQUIDOS

La presión que ejerce un gas clásico diluido usualmente se expresa como una serie infinita de potencias en la densidad

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (1.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann¹, T es la temperatura del gas y $B_2(T)$, $B_3(T)$, ... son llamados *segundo*, *tercer*, ... *coeficientes del virial*. A dicha expresión se le conoce como el *desarrollo del virial* de la ecuación de estado y una deducción, para una mezcla binaria de gases, se encuentra en el Apéndice A. La interpretación física de la Ec. (1.1) es sencilla: sus coeficientes simplemente expresan el hecho que al aumentar la densidad del gas a la vez se incrementa el número de partículas vecinas próximas en interacción mútua. Esto es, si el gas es muy diluido podemos despreocupar la interacción entre sus componentes y decimos que tenemos un gas ideal. Al aumentar la densidad del gas ideal

¹ $k = 1.380658 \cdot 10^{-23} J/^\circ K = 1.380658 \cdot 10^{-16} erg/^\circ K$

podemos obtener que no es despreciable la interacción entre cualesquiera dos átomos vecinos próximos y, entonces, $B_2(T)$ no tiene un valor nulo y entra en consideración en el desarrollo del virial. Si continuamos incrementando la densidad encontraremos que la interacción entre tríos de partículas es importante, por lo cual $B_3(T)$ se vuelve relevante. Así, el incremento del número de vecinos próximos interactuando mutuamente a la vez incrementa el número de coeficientes del virial en la misma proporción. Por lo tanto la Ec. (1.1) representa un esquema perturbativo que estudia el problema de n cuerpos de un gas no ideal considerando interacciones binarias, de tres cuerpos y así hasta n .

Lo anterior lo podemos ver en la Tabla 1.1² la cual nos da una estimación de los primeros coeficientes del virial de $p/\rho kT$ para el argón a $25^\circ C$. La contribución de todos los restantes términos se muestran en el paréntesis. Ahí vemos que a una atmósfera de presión el argón lo podemos considerar como un gas ideal, a 10 atm debemos considerar el problema de dos cuerpos, a 100 atm, el segundo y tercer coeficiente del virial son relevantes y debemos considerar el problema de tres cuerpos, etc.

Con la finalidad de tener una idea más realista comparamos algunos valores de la densidad del argón con algunos valores de la densidad del agua. El valor de la densidad del agua, a 1 atm y $25^\circ C$, en su fase gaseosa y en su fase líquida³ es 0.0401 mol/lit y 55.55 mol/lit, respectivamente. Como dijimos, cuando la presión es de 1 atm aproximamos el argón a un gas ideal y lo mismo hacemos para encontrar la densidad del agua en su fase gaseosa. Por otro lado, en la Tabla 1.1 tenemos que la densidad del argón a 1000 atm de presión es 17.361 mol/lit, valor que es más de tres veces menor que el del agua líquida a 1 atm y la misma temperatura. Este hecho es muy ilustrativo para nuestras siguientes observaciones.

En el pasado se hicieron intentos para explicar los líquidos a partir del conocimiento de los primeros pocos coeficientes del virial. Los intentos hechos deberían reproducir la gráfica presión volumen, $p - V$, de un fluido real (ver Figura 1.1). Pero ya hemos vistos que al tratar de comprimir el argón, con muy altas presiones, apenas tenemos las primeras pocas interacciones mutúas para cúmulos de partículas. Otra observación le concierne a la convergencia de la serie. En la Tabla 1.1 vemos que para las presiones de 1, 10 y 100 atm los términos, en la expansión de $p/\rho kT$, van decayendo en magnitud de izquierda

p (atm)	$p/\rho kT$	problema de	ρ (mol/lit)
	$1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \dots$	los demás	
1	$1 - 0.00064 + 0.00000 + \dots$	(= 0.00000)	gas ideal 0.0401
10	$1 - 0.00648 + 0.00020 + \dots$	(- 0.00007)	2 cuerpos 0.2929
100	$1 - 0.06754 + 0.02127 + \dots$	(- 0.00036)	3 cuerpos 3.0533
1000	$1 - 0.38404 + 0.68788 + \dots$	(+ 0.37232)	\approx 5 cuerpos 17.361

Tabla 1.1: **La contribución de los primeros pocos términos de la expansión del virial de $p/\rho kT$ para el argón a $25^\circ C$. En el Apéndice A.2 se deduce la cuarta columna.**

²Fuente (de las dos primeras columnas): E. A. Mason and T. H. Spurling, *The Virial Equation of State* (New York: Pergamon, 1969).

³La densidad del agua líquida usualmente se encuentra que es igual a 1000 kg/m^3 . La conversión a mol/lit es directa usando el valor de la masa molecular del agua: 18 g/mol [1 mol igual a 6.023×10^{23} moléculas($\equiv N_A$)]. La densidad del agua en la fase gaseosa la hemos tomado como la de un gas ideal, comportamiento que es aproximadamente correcto, para el que hemos usado el hecho que 1 mol de cualquier gas ocupa un volumen de 22.4 lit a 1 atm y $0^\circ C$.

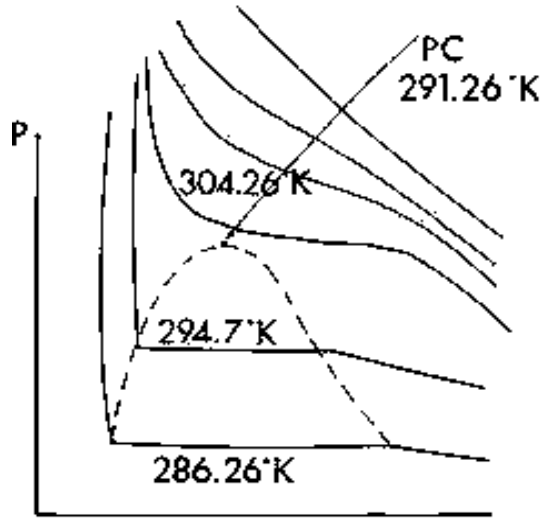


Figura 1.1: Isotermas del diagrama p-V para un fluido real. PC es el punto crítico del agua.

a derecha. Pero a una presión de 1000 atm eso ya no sucede debido a que conforme más presión hay más densidad. Por lo cual los factores ρ^n pueden hacer más relevantes los últimos términos y conforme n incrementa puede ser que la serie no converja. Así, para un sistema denso, como un líquido, una descomposición semejante a la del virial no es aplicable ya que cada molécula del líquido está en constante interacción con un gran número de sus vecinos.

En la siguiente sección se dan los fundamentos teóricos de la teoría de sistemas densos. Ahí, a partir de fundamentos mecánico estadísticos, se encuentran las funciones de distribución probabilística que describen las posibles configuraciones del líquidos. Posteriormente, veremos que es de especial interés la función de distribución radial, la cual se encuentra directamente relacionada con las observaciones experimentales y, además, las funciones termodinámicas se pueden escribir como función de ella.

1.2 FUNCIONES DE CORRELACIÓN PARA LÍQUIDOS HOMOGÉNEOS

Consideramos un sistema con N partículas a temperatura T que ocupa un volumen V . El Hamiltoniano de este sistema es dado por

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.2)$$

donde m_i es la masa de la i -ésima partícula con posición \mathbf{r}_i y momento \mathbf{p}_i y $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la energía total de interacción. Hemos usado la notación (\mathbf{p}, \mathbf{r}) para referirnos a $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$.

El sistema de interés es un líquido, esto es, un sistema de muchos cuerpos con interacciones entre sus componentes. Por lo cual una descripción determinista es imposible de

dar. Sólo podemos dar la probabilidad que sus moléculas se encuentren en cierta configuración. Con la finalidad de encontrar la probabilidad de dicha configuración utilizamos el ensemble canónico. Ahí se define la *función de partición* como

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.3)$$

donde $\beta = 1/kT$ y h es la *constante de Planck*. La Ec. (1.3) al ser integrada sobre los momentos, considerando que las partículas tienen igual masa m , se puede escribir como

$$Q_N(V, T) = \frac{Z_N(V, T)}{\Lambda^{3N} N!} \quad (1.4)$$

donde $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi mkT}$ es la *longitud de onda térmica* de de Broglie y

$$Z_N(V, T) = \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.5)$$

es la *integral de configuración*. El hecho que podamos integrar sobre los momentos la función de distribución del ensemble canónico, nos permite encontrar la probabilidad de cada una de las configuraciones del sistema independientemente de las velocidades de las partículas. Esto es, la probabilidad de que la molécula 1 se encuentre dentro (del elemento de volumen) $d\mathbf{r}_1$ localizado en \mathbf{r}_1 , la molécula 2 se encuentre dentro de $d\mathbf{r}_2$ localizado en \mathbf{r}_2, \dots , y la molécula N se encuentre dentro de $d\mathbf{r}_N$ localizado en \mathbf{r}_N , es dada por

$$\begin{aligned} P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Q_N(V, T)} \\ &= \frac{e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N(V, T)} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Si ahora consideramos solamente n del total de las N moléculas, podemos obtener su función de distribución al integrar la Ec. (1.6) sobre las coordenadas de las moléculas $n+1, \dots, N$. Esto es, la probabilidad de que la molécula 1 se encuentre dentro de $d\mathbf{r}_1$ en \mathbf{r}_1, \dots , y la molécula n se encuentre dentro de $d\mathbf{r}_n$ en \mathbf{r}_n , sin importar la configuración del resto de la $N - n$ moléculas, es

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N(V, T)} \quad (1.7)$$

Pero las N moléculas en consideración son distinguibles. Por lo cual, sí tomamos una de las N moléculas tenemos n opciones para posicionarla, para la siguiente molécula tomada de las $N - 1$ moléculas sin posicionar tenemos $n - 1$ opciones para posicionarla, y así hasta agotar los $d\mathbf{r}_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Entonces para las $N - n$ moléculas posicionadas en los $d\mathbf{r}_i$ existen $N(N - 1) \dots (N - (n - 1)) [= N!/(N - n)!]$ configuraciones diferentes. Con lo cual tenemos que la probabilidad de que cualquier molécula este en $d\mathbf{r}_1$ en \mathbf{r}_1, \dots , y cualquier molécula este en $d\mathbf{r}_n$ en \mathbf{r}_n , sin importar la configuración del resto de las moléculas, es

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (1.8)$$

La función de distribución más simple es $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$, la cual al ser multiplicada por $d\mathbf{r}_1$ nos da la probabilidad de que cualquier molécula se encuentre en $d\mathbf{r}_1$. Si la Ec. (1.8) es utilizada para describir un líquido o un gas debemos considerar que dentro del volumen V todos los puntos son equivalentes y así $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es independiente de \mathbf{r}_1 . Lo anterior, usando las Ecs. (1.7) y (1.8), se puede ver como sigue

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{N}{V} \int \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N(V, T)} d\mathbf{r}_1 = \frac{N}{V} = \rho \quad (1.9)$$

lo cual es equivalente a decir que $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho$. A la cantidad ρ se le llama la *concentración de bulto*.

Para conocer las funciones de distribución restantes primero consideramos el caso cuando $U_N = 0$, y vemos que

$$\frac{1}{V^n} \int \dots \int \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \frac{1}{V^n} \frac{N!}{(N-n)!} \quad (1.10)$$

usando la expresión

$$\frac{1}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} = \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) = 1 + O(N^{-1}) \quad (1.11)$$

encontramos que cuando⁴ $N \gg 1$ la Ec. (1.10) tiene la siguiente aproximación,

$$\frac{1}{V^n} \int \dots \int \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \approx \frac{N^n}{V^n} = \rho^n \quad (1.12)$$

Así, cuando las partículas no interactúan entre sí, tenemos que $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n$.

Con base en la observación anterior definimos la *función de correlación* $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ como

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (1.13)$$

$g^{(n)}$ es llamada la función de correlación ya que es una medida del grado de dependencia de las n partículas entre sí. Si $g^{(n)} \neq 1$ entonces hay correlación entre las moléculas y cada una de ellas no es independiente del resto. Y como vimos, si $g^{(n)} = 1$, o $\rho^{(n)} = \rho^n$, entonces las moléculas son independiente y decimos que no están correlacionadas.

A partir de las Ecs. (1.8), (1.11) y (1.13) encontramos que la función de correlación de n partículas es dadas por

⁴ Adicionalmente hay que pedir que $N \gg n$ ya que cuando $n \rightarrow N$, a partir de la aproximación de Stirling, tenemos que $\ln\left\{\frac{N!}{N^n(N-n)!}\right\} \approx -N$. Por lo cual, $\frac{N!}{N^n(N-n)!} \approx e^{-N} \approx 0$ cuando $n \rightarrow N$ y $N \gg 1$.

$$\begin{aligned}
g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \cdots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N(V, T)} \\
&= V^n (1 + O(N^{-1})) \frac{\int \cdots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N(V, T)}
\end{aligned} \tag{1.14}$$

Las funciones de correlación que hemos encontrado hasta ahora han sido definidas en un sistema cerrado. La generalización a un sistema abierto, en el que hay intercambio de partículas, se hace a través del ensemble *gran-canónico*. En el gran-canónico la función de distribución de probabilidad que el sistema contenga N moléculas es

$$P_N = \frac{e^{\beta N \mu} Q_N(V, T)}{\Xi(\mu, V, T)} = \frac{z^N Z_N(V, T)}{N! \Xi(\mu, V, T)} \tag{1.15}$$

donde μ es el potencial químico, $z \equiv e^{\beta N \mu} / \Lambda^3$ (llamada la *actividad*), y

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N Q_N(V, T) e^{\beta N \mu} \tag{1.16}$$

es la función de partición del ensemble gran-canónico. A partir de la función de distribución tenemos que la probabilidad de observar n moléculas en $d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n$ en $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$, sin importar cuantas partículas contenga el sistema, es dada por

$$\rho^{(n)} = \sum_{N \geq n} \rho_N^n P_N \tag{1.17}$$

donde ρ_N^n tiene la misma definición que la Ec. (1.8) y N representa las variación del número de partículas en el sistema. Al sustituir la Ec. (1.15) en la Ec. (1.17) tenemos que el gran-canónico cumple con lo siguiente

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\Xi} \left\{ z^n e^{-\beta U_n} + \sum_{N=n+1}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \cdots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \right\} \tag{1.18}$$

1.3 LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

La función $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es de suma importancia en la teoría de sistemas densos. Cuando experimentalmente se desea saber la estructura del material lo que se mide es $g^{(2)}$ y al sacar la transformada de Fourier de los datos medidos se obtiene la información de la estructura del material. También, hemos mencionado que las funciones termodinámicas son función de $g^{(2)}$, para ello la única restricción que se impone es que el potencial de interacción dependa de la distancia entre las partículas y que sea *aditivo por pares*, $U_N = \sum_{i < j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. En esta sección veremos la interpretación física de $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ asumiendo que el líquido es simple, esto es, que está constituido por moléculas con simetría esférica. Así, bajo la previa consideración, tenemos que $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ depende sólo de la distancia

relativa entre las moléculas 1 y 2, i. e., sobre $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Por simplicidad, de ahora en adelante escribiremos $g(r)$ en lugar de $g^{(2)}(r_{12})$. A la función $g(r)$ se le llama la *función de distribución radial*.

Es sencillo ver a partir de la Ec. (1.14) y con el cambio de coordenadas⁵ $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow (\mathbf{r}_1, \mathbf{r})$, donde $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, lo siguiente

$$\int \int g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = V \int_0^\infty g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{V^2}{N^2} N(N-1) \quad (1.19)$$

de donde notamos que

$$\rho \int_0^\infty g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (1.20)$$

es el número total de partículas alrededor de alguna de ellas. Así $\rho g(r) d\mathbf{r}$ es la probabilidad de observar una segunda molécula en $d\mathbf{r}$ dado que hay una molécula en el origen de \mathbf{r} . Esta probabilidad se normaliza al dividir entre N (ver figura 1.2). Otra interesante interpretación de $g(r)$ es pensarla como el factor que al multiplicar la densidad de bulto ρ nos da la densidad local alrededor de alguna molécula fija en el origen de \mathbf{r} .

Dos características que tiene la $g(r)$, para fluidos homogéneos, son: 1) la ya mencionada, el grado de dependencia entre dos partículas disminuye conforme estén más separadas, $g(r) \rightarrow 1$ cuando $r \rightarrow \infty$, y 2) ya que hemos representado a las moléculas por esferas, las cuales no pueden penetrarse por completo, tenemos, de acuerdo con la interpretación de $g(r)$, que la densidad debe ser cero cerca de sus centros, $g(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow 0$.

La Figura 1.3 muestra un resultado para la $g(r)$. Ahí se gráfica la $g(r)$ para el argón líquido a una temperatura de -125°C . El argón, aun en el estado líquido, no se agrupa en moléculas y continua siendo un líquido monoatómico representado teóricamente como esferas. Nos damos cuenta de que esta gráfica tiene varios picos: el primero está centrado

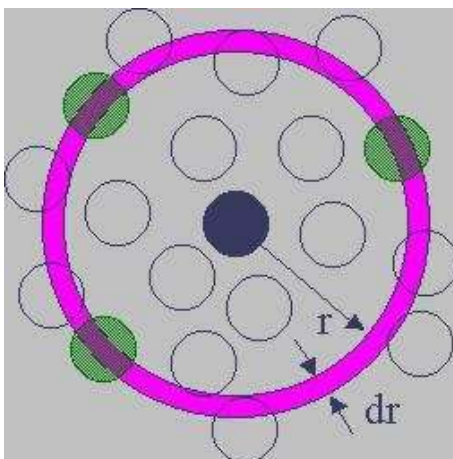


Figura 1.2: Interpretación de la función de distribución radial.

⁵El cambio de coordenadas usado tiene un Jacobiano igual a la unidad.

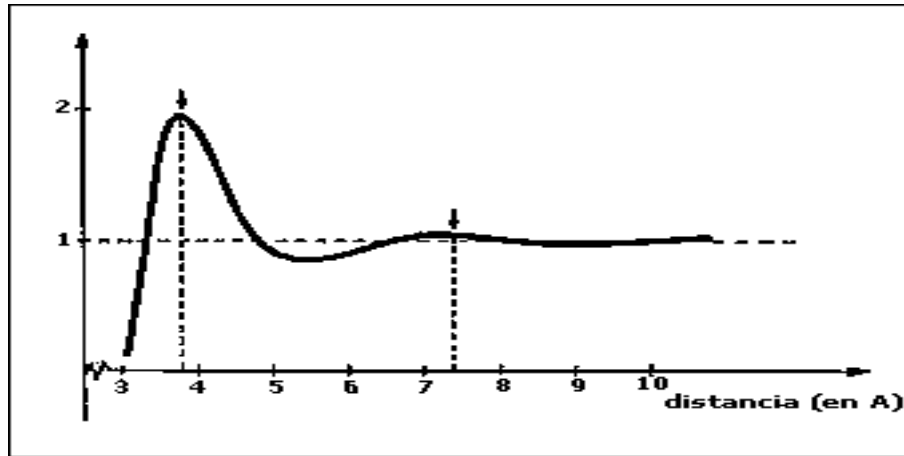


Figura 1.3: Función de correlación radial para el argón líquido a una temperatura de -125°C .

a la distancia de 3.8 \AA y el segundo a 7.4 \AA . A medida que la distancia entre los átomos aumenta, después del segundo pico, la correlación oscila muy levemente y se acerca paulatinamente a uno. Entonces, a una distancia de 3.8 \AA de cualquier átomo del líquido hay una probabilidad muy alta de que haya otro átomo. Hay también una probabilidad menor, de que haya otro átomo a una distancia de 7.4 \AA del primer átomo mencionado. Sin embargo, para distancias de 8 \AA o mayores, como se ve en la gráfica, los átomos son prácticamente independientes ó sin correlación entre ellos. Es decir, ya no hay ni siquiera restos de algún orden en la sustancia. Estos resultados significan que la función de correlación del argón líquido es de corto alcance, ya que se mantiene solamente hasta distancias de alrededor de 8 \AA que es una distancia pequeña. Sobre los picos en la curva se puede decir que representan los cascarones de primeros vecinos próximos, segundos vecinos próximos, etc.

Otro ejemplo interesante, que bien vale la pena anexar, es la función de distribución radial para el agua a una temperatura de 20°C . Su correspondiente $g(r)$ se muestra en la Figura 1.4 (a). A diferencia del caso anterior en que tratamos un líquido de un solo átomo, ahora tenemos un líquido compuesto de moléculas de H_2O . Por lo que las moléculas pierden su aproximación a esferas. Sin embargo, aunque sea difícil la obtención de la $g(r)$ por métodos teóricos, la función de distribución radial del agua se puede obtener a partir de métodos experimentales. La gráfica en la Figura 1.4 (a), obtenida experimentalmente, muestra dos picos muy intensos a las distancias de 1 \AA y de 2.9 \AA . Asimismo, hay otros dos picos leves a las distancias de 4.5 \AA y de 7 \AA . Veamos lo que significan estos picos. El pico en 1 \AA representa la distancia que hay entre cada átomo de hidrógeno y el de oxígeno en la molécula de agua. El pico a la distancia de 2.9 \AA representa la distancia entre dos moléculas de agua. Este segundo pico implica que hay un orden de corto alcance. Los otros dos picos a distancias mayores indican un remanente de la estructura del agua cristalina. Por lo tanto, se puede decir que el agua tiene una estructura como sigue: alrededor de una molécula hay tres capas de moléculas y cualquier molécula situada a distancias mayores de 8 \AA es independiente, es decir, a distancias de 8 \AA se tiene un

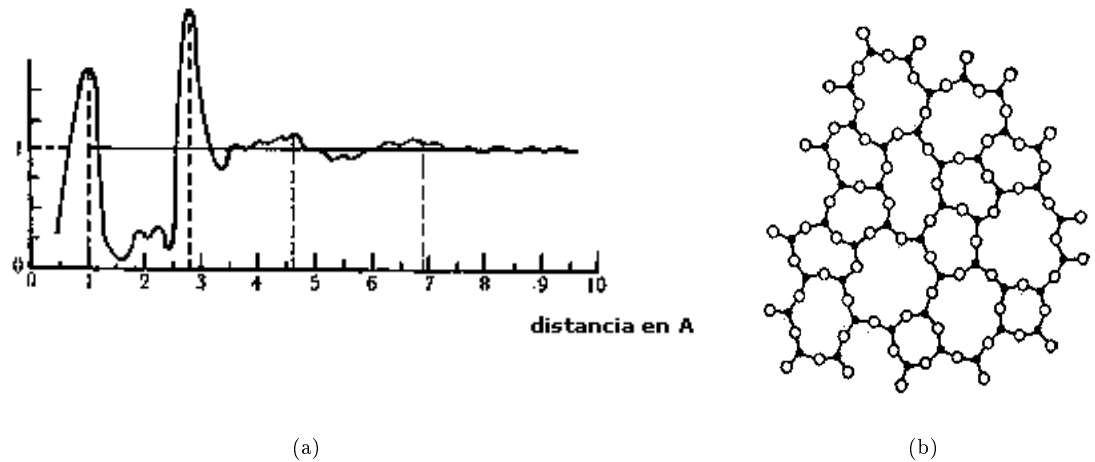


Figura 1.4: (a) Función de distribución radial para el agua a 20°C . (b) Fotografía del agua a partir de los datos proporcionados en la gráfica de $g(r)$. Cada punto negro representa un oxígeno y cada círculo representa un hidrógeno.

líquido con un orden desconocido, ver figura 1.4 (b).

Para finalizar la sección hablamos un poco sobre la función de distribución radial del vidrio. Se ha estudiado su estructura microscópica y resulta que el vidrio no es un cristal. Esto quiere decir que no tiene una estructura molecular ordenada y repetitiva, su estructura es amorfa. Se ha obtenido experimentalmente la función de distribución radial para vidrios y resulta sorprendentemente parecida a la de los líquidos. Se puede decir que el vidrio es un líquido que se ha “congelado” y que sus moléculas no tuvieron tiempo suficiente para ordenarse y formar un cristal. También, se puede describir como un líquido que tiene una viscosidad extremadamente alta por lo que no puede fluir como lo hace un líquido común y corriente. Por lo tanto, existen sólidos amorfos cuyos átomos ó moléculas no forman una estructura ordenada y repetitiva pero que, sin embargo, tienen correlaciones de corto alcance.

1.4 INTRODUCCIÓN A ELECTROLITOS

Un *electrolito* es una sustancia que al disolverse en un medio acuoso da lugar a la formación de iones. Los electrolitos pueden ser *débiles* o *fuertes* según estén parcial o totalmente ionizados o disociados en el medio acuoso. Nótese que la sustancia al ser disuelta debe conservar la carga, por lo cual, el electrolito es disociado en dos diferentes tipos de iones: iones con carga positiva y iones con carga negativa llamados *cationes* y *aniones*, respectivamente. Dicha conservación de la carga es conocida como la *condición de electroneutralidad*, la cual todo sistema químico debe cumplir. Ejemplos de electrolitos son $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ y $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

La pregunta directa es por qué se disocia el electrolito en el medio acuoso. A continuación daremos una respuesta por medio de un ejemplo. Consideramos iones monovalentes de sodio (Na^+) y cloro (Cl^-) y agua, o aire, como medio disociador a temperatura ambiente ($\approx 20^\circ C$). Los radios de los iones son: $r_- = 1.81 \text{ \AA}$ es el radio de Pauling del Cl^- y $r_+ = 2.4 \text{ \AA}$, y $r_+ = 0.95 \text{ \AA}$, es el radio del Na^+ hidratado (Na^+ inmerso en agua), y no hidratado. Primero analizamos el caso suponiendo que el aire es el medio solvente. El trabajo requerido para separar un ion de Na^+ de uno de Cl^- a partir de su distancia más próxima, $r_+ + r_-$, al infinito es

$$\int_{r_++r_-}^{\infty} dr \frac{e_+e_-}{r^2} = \frac{(4.8 \cdot 10^{-10} \text{ esu})^2}{2.76 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 8.347826 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (1.21)$$

donde $e_+ (= |e_-| = e = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ esu})$ es la *unidad de carga*. Y en una aproximación burda tomamos la energía cinética de los iones igual a⁶

$$\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}(1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ K)(293^\circ K) = 6.065 \cdot 10^{-14} \text{ erg} \quad (1.22)$$

Así, la razón entre la energía potencial y la energía cinética es igual a 137.64. Ahora, cuando el agua es el medio solvente y consideramos su permisividad, $\varepsilon_{\text{agua}} = 80.76$, tenemos que la energía potencial se reduce por el factor $\varepsilon_{\text{agua}}^{-1}$. Esto es

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{agua}}} \int_{r_++r_-}^{\infty} dr \frac{e_+e_-}{r^2} = \frac{(4.8 \cdot 10^{-10} \text{ esu})^2}{(80.76)(4.21 \cdot 10^{-8} \text{ cm})} = 6.7765 \cdot 10^{-14} \text{ erg} \quad (1.23)$$

Por lo que en el medio acuoso la razón de la energía potencial con la energía cinética es igual a 1.11731, más de 130 veces menor que cuando la sal está en aire. Como una consecuencia en el aire existen muy pocas moléculas de sal en estado disociado. Bajo el mismo razonamiento, para que la sal se disocie en el aire necesitamos que el ambiente tenga una temperatura de

$$T = \frac{2}{3k} \int_{r_++r_-}^{\infty} dr \frac{e_+e_-}{r^2} = \frac{2(8.347826 \cdot 10^{-12} \text{ erg})}{3(1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ K)} = 40338.164^\circ K \quad (1.24)$$

con lo cual la energía cinética sería comparable con la energía potencial. Si bien los resultados anteriores no son exactos, sí nos dan una estimación del orden de magnitud de la distancia molecular, temperatura y permitividad, a la cual se lleva a cabo la disociación de moléculas. Intuitivamente podemos decir que el agua proporciona el golpeteo suficiente a la molécula de $NaCl$ para disociarla y mantenerla como una mezcla de sus iones, mientras que el aire no proporciona el golpeteo necesario para la disociación de moléculas.

Por otro lado, hacemos la observación que los electrolitos no pueden ser investigados por medio de la expansión del virial. Si los iones son tratados como dos diferentes tipos de gases debemos usar la ecuación del virial para una mezcla de dos especies monoatómicas de gases (ver deducción en Apéndice A), la cual es dada por

⁶El *teorema de equipartición de la energía* expresa que para un Hamiltoniano con únicamente términos cuadrático, de $3N$ grados de libertad (por ejemplo: $H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$), la energía promedio del sistema es $\frac{3}{2}NkT$. Los electrolitos introducen en el Hamiltoniano términos de interacción Coulombianos, términos no cuadráticos.

$$\frac{p}{kT} = \rho_+ + \rho_- + B_{++}(T)\rho_+^2 + B_{+-}(T)\rho_+\rho_- + B_{--}(T)\rho_-^2 + \dots \quad (1.25)$$

donde ρ_+ es la densidad de los cationes, ρ_- es la densidad de los aniones y

$$B_{ij}(T) = -2\pi \int_0^\infty [e^{-\frac{U_{ij}(r)}{kT}} - 1]r^2 dr \quad (i, j = +, -) \quad (1.26)$$

son los coeficientes del virial que nos dan la primera aproximación a los gases no ideales. Con una consideración análoga a la Ec. (1.21) para $U_{ij}(r)$, veamos que al desarrollar el exponencial en la Ec. (1.26), llegamos a que

$$\begin{aligned} B_{ij}(T) &= -2\pi \int_{r_++r_-}^\infty \left\{ \frac{1}{kT} \frac{e_i e_j}{r} + \left(\frac{1}{kT} \frac{e_i e_j}{r} \right)^2 + \dots \right\} r^2 dr \\ &= -2\pi \left\{ \left(\frac{e_i e_j}{kT} \right) \frac{r^2}{2} + \left(\frac{e_i e_j}{kT} \right)^2 r + \left(\frac{e_i e_j}{kT} \right)^3 \ln r + \dots \right\} \Big|_{r_++r_-}^\infty \end{aligned} \quad (1.27)$$

tiene un valor divergente. De hecho, para que la integral sea finita $U_{ij}(r) \propto 1/r^n$, donde $n \geq 4$. Así, la Ec. (1.26) restringe los potenciales de interacción de largo alcance semejantes al Coulombiano. Es por ello que el problema de muchos cuerpos cargados no puede ser descompuesto en la serie de problemas de dos cuerpos, de tres cuerpos, ..., es decir, no podemos hacer un desarrollo del virial para el problema de electrolitos.

1.5 LA CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD DE BULTO

En la sección anterior notamos que la carga es conservada al disociarse el electrolito. Ahora, consideramos un electrolito con P especies iónicas. La concentración de la i -ésima especie, con valencia z_i para sus iones, es dada por ϱ_i . Sabemos que la carga total en V (volumen total del sistema) es nula y si el electrolito se distribuye homogéneamente en V , podemos expresar de forma simple la condición de electroneutralidad de la carga en términos de las ϱ_i 's. Comenzamos por considerar que una molécula del electrolito satisface la relación

$$\sum_{i=1}^P z_i e = 0 \quad (1.28)$$

donde e es la carga elemental de un protón. Si consideramos el límite estadístico, $n_i \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow \infty$ con $\varrho_i = n_i/V = \text{const.}$, donde n_i es el número de iones de la i -ésima especie, la Ec. (1.64) cumple con

$$e \sum_{i=1}^P z_i n_i = 0 \quad (1.29)$$

la cual al dividirla entre V , nos lleva a la siguiente ecuación

$$\sum_{i=1}^P z_i q_i = 0 \quad (1.30)$$

que es conocida como la *condición de electroneutralidad de bulto* y expresa que el total de cargas positivas es igual al total de cargas negativas en un volumen V en el que se ha disuelto un electrolito.

1.6 EL MODELO PRIMITIVO DE UNA SOLUCIÓN IÓNICA

En el *modelo primitivo* de una solución de electrolitos fuertes el sistema físico, medio acuoso más electrolito, es modelado según la siguiente idealización: asumimos que el medio acuoso puede ser representado por un medio continuo de constante dieléctrica uniforme ϵ . Los iones son representados por esferas duras las cuales tienen la carga del ion, q_i ($i = +, -$, para un electrolito 1:1), localizada en su centro. Para evitar deformaciones del campo eléctrico debidas a la permitividad de los iones, asumimos que estos están hechos de un material con la misma constante dieléctrica que el medio solvente. Los diámetros de las esferas son a_+ y a_- para los cationes y aniones, respectivamente. De acuerdo a lo anterior, el potencial de interacción entre dos iones separados una distancia r , es dado por

$$U_{ij}(r) = u_{ij}^{hs}(r) + \frac{q_i q_j}{\epsilon r} \quad (i, j = +, -) \quad (1.31)$$

donde $q_i = z_i e$ y

$$u_{ij}^{hs}(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < \frac{a_i + a_j}{2} \\ 0 & \text{para } r > \frac{a_i + a_j}{2} \end{cases} \quad (1.32)$$

es el *potencial de esfera dura*. A partir de lo cual la Ec. (1.31) también se puede escribir como

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < \frac{a_i + a_j}{2} \\ \frac{q_i q_j}{\epsilon r} & \text{para } r > \frac{a_i + a_j}{2} \end{cases} \quad (1.33)$$

Un caso especial del modelo primitivo, llamado *modelo primitivo restringido*, se da cuando los diámetros de todos los iones son iguales. La Figura 1.5 ilustra una configuración para el modelo primitivo restringido.

Una desventaja del modelo primitivo que puede tener importancia en los cálculos, es que pierde la información molecular del solvente, p. e. los efectos de la presión que ejerce sobre cada ion. Para introducir dichos efectos debemos reconocer la naturaleza molecular del solvente y no tratarlo como un medio continuo.

1.7 ENERGÍA ELECTROSTÁTICA LIBRE DE HELMHOLTZ

El modelo primitivo de electrolitos lo usamos en el cálculo de la energía electrostática libre de Helmholtz de un sistema de N cationes y N aniones que se encuentran disueltos dentro

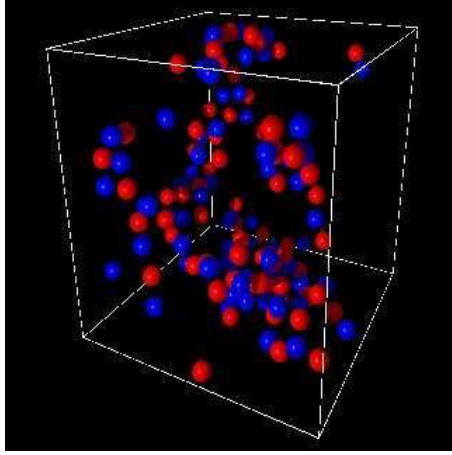


Figura 1.5: Una posible configuración del modelo primitivo (cationes en rojo y aniones en azul).

de un sistema con volumen V , temperatura T y constante dieléctrica uniforme ε . Usando el ensemble canónico y su relación con la energía libre de Helmholtz, $A(2N, V, T, q)$ [donde q denota q_1, q_2, \dots, q_{2N}], dada por

$$Q_{2N}(V, T, q) = e^{-\beta A(2N, V, T, q)} \quad (1.34)$$

definimos la energía electrostática libre de Helmholtz como $A - A_o$, donde A es la energía libre de Helmholtz del sistema cargado y A_o es la energía libre de Helmholtz del mismo sistema pero con todas las cargas iguales a cero. Si U_{2N} es la energía potencial total del sistema cargado y U_{2N}^o es la energía total del sistema de esferas duras descargadas, entonces

$$e^{-\beta(A-A_o)} = \frac{Z_{2N}}{Z_{2N}^o} = \frac{\int \cdots \int e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{2N}}{\int \cdots \int e^{-\beta U_{2N}^o} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{2N}} \quad (1.35)$$

donde

$$U_{2N} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{2N} ' \frac{q_i q_j}{\varepsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\equiv U_{2N,elec}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{2N} ' u^{(s)}(r_{ij})}_{\equiv U_{2N}^o} \quad (1.36)$$

la prima en la sumatoria indica que el término $i = j$ no es incluido en la suma. La cantidad $u^{(s)}(r_{ij}) [= u_{ij}^{(s)}]$ es el potencial de interacción de corto alcance entre el ion i y el ion j . Debido a que idealizamos el sistema según el modelo primitivo tenemos que $u_{ij}^{(s)} = u_{ij}^{hs}$.

Sabemos que el potencial electrostático sobre el j -ésimo ion, cuyo centro es localizado en el punto \mathbf{r}_j , debido a los otros iones del solvente es:

$$\psi_j(\mathbf{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{\varepsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.37)$$

Con ello, la energía potencial electrostático de todo el sistema puede ser escrito en la forma

$$U_{2N,elec} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} q_j \psi_j(\mathbf{r}_j) \quad (1.38)$$

Ahora, de la definición del promedio de $\psi_j(\mathbf{r}_j)$ en el ensemble canónico,

$$\langle \psi_j \rangle = \frac{\int \cdots \int \psi_j(\mathbf{r}_j) e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{2N}}{Z_{2N}(V, T)} \quad (1.39)$$

y usando la Ec. (1.38), se obtiene que la Ec. (1.39) también se puede escribir como

$$\langle \psi_j \rangle = -\frac{2}{\beta} \frac{\partial}{\partial q_j} \ln \{Z_{2N}(V, T)\} \quad (1.40)$$

y a partir de las Ecs. (1.4) y (1.34) es directo que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial q_j} \right)_{V, T} = \frac{1}{2} \langle \psi_j \rangle \quad (j = 1, 2, \dots, 2N) \quad (1.41)$$

Con lo previo se obtiene el diferencial total de A , con V y T constantes, igual a

$$dA = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_j} \right)_{V, T} dq_j = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \langle \psi_j \rangle dq_j \quad (1.42)$$

Esta ecuación la debemos integrar sobre las variaciones de las cargas de 0 a su valores totales q para así obtener una de las funciones termodinámicas. Se pueden variar simultáneamente las cargas con el cambio de variable $dq_j = q_j d\lambda$, donde $0 \leq \lambda \leq 1$. Con ello al integrar el diferencial total de la energía electrostática libre llegamos a lo siguiente

$$A - A_o = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} q_j \int_0^1 \langle \psi_j(\lambda) \rangle d\lambda \quad (1.43)$$

donde $\langle \psi_j(\lambda) \rangle$ es el potencial electrostático promedio actuando sobre el j -ésimo ion cuando cada uno de los iones del sistema tiene la carga λq_j .

El siguiente paso es encontrar un método que nos permita calcular $\langle \psi_j \rangle$ con lo cual podremos obtener la energía libre de Helmholtz y con ello las restantes funciones termodinámicas del sistema cargado.

1.8 LA ECUACIÓN DE POISSON-BOLTZMANN

Hemos visto que a partir de consideraciones electrostáticas elementales podemos obtener la relación entre el potencial electrostático promedio y la energía libre de Helmholtz. En esta sección encontraremos una ecuación diferencial para $\langle\psi_j\rangle$ la cual está vinculada con la función de distribución radial y por ello con la distribución de los iones en el sistema. Esta ecuación diferencial es dada en el marco del modelo primitivo y, en principio, nos permite encontrar $\langle\psi_j\rangle$.

Primero consideramos el potencial electrostático de los $2N$ iones en un punto \mathbf{r}

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{2N} \frac{q_i}{\varepsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (1.44)$$

Ahora encontramos el promedio canónico de $\psi(\mathbf{r})$ manteniendo alguna partícula fija, digamos la 1, fija en \mathbf{r}_1 , pero todos los otros iones son canónicamente promediados en el volumen V , y obtenemos

$${}^1\langle\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\rangle = \frac{\int \cdots \int \psi(\mathbf{r}) e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{2N}}{\int \cdots \int e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{2N}} \quad (1.45)$$

El superíndice aquí significa que la partícula 1 está fija en \mathbf{r}_1 . El tratamiento previo es porque, como veremos, nos interesa encontrar el potencial actuando sobre alguna de las partículas por lo que no debemos considerar su potencial. Se puede demostrar que la Ecuación (1.45) satisface la ecuación de Poisson con derivadas en la coordenada \mathbf{r} . Esto se hace al tomar el Laplaciano en ambos lados de ella⁷:

$$\begin{aligned} \nabla^2({}^1\langle\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\rangle) &= \frac{\int \cdots \int \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{2N}}{\int \cdots \int e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{2N}} \\ &= \frac{\int \cdots \int -\frac{4\pi\rho_{el}(\mathbf{r})}{\varepsilon} e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{2N}}{\int \cdots \int e^{-\beta U_{2N}} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{2N}} \\ &= -\frac{4\pi}{\varepsilon} {}^1\langle\rho_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\rangle \end{aligned} \quad (1.46)$$

donde $\rho_{el}(\mathbf{r})$ es la función de densidad de carga en una vecindad de \mathbf{r} . La densidad de carga promedio que aparece en el lado derecho de la Ec. (1.46) puede ser escrita, de acuerdo con el significado de la función de distribución $g_{1s}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$, de la siguiente manera

$${}^1\langle\rho_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\rangle = \sum_{s=1}^2 q_s \varrho_s g_{1s}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \quad (1.47)$$

donde ϱ_s es la concentración de bulto de los iones de la especie s y $g_{1s}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$, como enseguida veremos, es la función de de distribución radial de los iones de la especie s alrededor de

⁷La ecuación $\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho_{el}(\mathbf{r})$ es correcta en general. Pero dada $\psi(\mathbf{r})$ por la Ec. (1.44) podríamos haber escrito $\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{2N} q_i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$.

un ion central localizado en \mathbf{r}_1 . Excepto cerca de las paredes del contenedor, reconocemos que ${}^1\langle\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\rangle$ y $g_{1s}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ dependen solo sobre $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|$; o alternativamente, elegimos $\mathbf{r}_1 = 0$. Bajo esta consideración la Ec. (1.47) se ve como sigue

$${}^1\langle\rho_{el}(\mathbf{r})\rangle = \sum_{s=1}^2 q_s \varrho_s g_{1s}(\mathbf{r}) \quad (1.48)$$

En este punto introducimos la definición de *potencial de fuerza media*, w , dada por la ecuación

$$g_{1s}(\mathbf{r}) = e^{-\beta w_{1s}(\mathbf{r})} \quad (1.49)$$

Lo cual al ser sustituido dentro de la Ec. (1.48) nos lleva a que la Ec. (1.46) adquiere la forma siguiente

$$\nabla^2({}^1\langle\psi(\mathbf{r})\rangle) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{s=1}^2 q_s \varrho_s e^{-\beta w_{1s}(\mathbf{r})} \quad (1.50)$$

La Ec. anterior es exacta para el potencial ${}^1\langle\psi(\mathbf{r})\rangle$ y es el punto de partida en las aproximaciones hechas en la teoría de Debye-Hückel.

Antes de hacer dichas aproximaciones veamos cual es la relación que existe entre el potencial ${}^1\langle\psi(\mathbf{r})\rangle$ y el potencial de nuestro interés $\langle\psi_j\rangle$, el cual aparece en la expresión para la energía electrostática libre de Helmholtz [Ec. (1.43)]. Tenemos que

$${}^1\langle\psi_1(\mathbf{r})\rangle \equiv {}^1\langle\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\rangle - \frac{q_1}{\varepsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \quad (1.51)$$

es el potencial promedio en \mathbf{r} debido a todos los iones excepto 1 fijo en \mathbf{r}_1 . Así, cuando elegimos $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ llegamos a la expresión que requerimos

$${}^1\langle\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle = \langle\psi_1\rangle \quad (1.52)$$

que es el potencial electrostático promedio actuando sobre la partícula 1 fija en \mathbf{r}_1 . La igualdad entre ${}^1\langle\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle$ y $\langle\psi_1\rangle$ se da asumiendo que el sistema es un fluido isotrópico.

La primera aproximación de Debye y Hückel es elegir el potencial de fuerza media igual a

$$w_{1s}(\mathbf{r}) = q_s {}^1\langle\psi_1(\mathbf{r})\rangle \equiv q_s \phi_1(\mathbf{r}) \quad r > a \quad (1.53)$$

donde a es el diametro de todos los iones y por simplicidad de notación escribimos $\phi_1(\mathbf{r})$ en lugar de ${}^1\langle\psi_1(\mathbf{r})\rangle$. Sabemos que en el modelo primitivo la $g(r)$ se anula para $r < a$. Así al sustituir la Ec. (1.53) en la Ec. (1.50) llegamos a la *ecuación de Poisson-Boltzmann*,

$$\nabla^2(\phi_1(\mathbf{r})) = 0 \quad r < a \quad (1.54)$$

$$= -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{s=1}^2 q_s \varrho_s e^{-\beta q_s \phi_1(\mathbf{r})} \quad r > a \quad (1.55)$$

1.9 LA TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL

Por ser la Ec. (1.55) una ecuación diferencial no lineal para $\phi_1(\mathbf{r})$ generalmente es difícil de resolver. La segunda aproximación de Debye-Hückel consiste en linealizar el lado derecho de la Ec. (1.55) al hacer un desarrollo del exponencial en su serie de Taylor. Obviamente, para que la aproximación sea buena debemos requerir que $\beta q_s \phi_1(\mathbf{r}) \approx 0$, lo cual expresa que las interacciones entre los iones son débiles; como encontraremos enseguida, esto lo conseguiremos cuando el electrolito se encuentra altamente diluido en el solvente. De la linealización del exponencial obtenemos la siguiente aproximación

$$\sum_s q_s \varrho_s e^{-\beta q_s \phi_1(\mathbf{r})} \approx \sum_s q_s \varrho_s - \beta \sum_s q_s^2 \varrho_s \phi_1(\mathbf{r}) \quad (1.56)$$

De acuerdo con la condición de electro-neutralidad, Ec. (1.30), el primer término se anula. Así, obtenemos la *ecuación lineal de Poisson-Boltzmann*,

$$\nabla^2 \phi_1(\mathbf{r}) = \kappa^2 \phi_1(\mathbf{r}) \quad r > a \quad (1.57)$$

donde

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta}{\varepsilon} \sum_s q_s^2 \varrho_s \quad (1.58)$$

Esta es la ecuación básica de la teoría de Debye-Hückel.

Las soluciones para $\phi_1(r)$ en las Ecs. (1.54) y (1.57) son dadas por (ver Apéndice B.1),

$$\phi_1(r) = \frac{q_1}{\varepsilon r} - \frac{q_1 \kappa}{\varepsilon(1 + \kappa a)} \quad 0 < r < a \quad (1.59)$$

$$= \frac{q_1 e^{-\kappa(r-a)}}{\varepsilon r(1 + \kappa a)} \quad r > a \quad (1.60)$$

y cumplen las siguientes condiciones de frontera:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_1(r) \rightarrow 0, \quad \lim_{r \rightarrow a^-} \phi_1(r) = \lim_{r \rightarrow a^+} \phi_1(r) \quad \text{y} \quad \lim_{r \rightarrow a^-} \frac{\partial \phi_1(r)}{\partial r} = \lim_{r \rightarrow a^+} \frac{\partial \phi_1(r)}{\partial r}$$

Ahora que tenemos la función $\phi_1(r)$ podemos proceder a encontrar las funciones termodinámicas, pero antes de eso veamos la interpretación de κ . A un potencial de la forma $e^{-\kappa r}/r$ se le llama *potencial coulombiano apantallado*. Este tipo de potencial aparece en la Ec. (1.60). Cuando el electrolito es altamente diluido, $\varrho_s \approx 0$ (por lo cual $\kappa \approx 0$), podemos esperar que la Ec. (1.60) se aproxime al potencial coulombiano en la vecindad de cualquier ion. Así, en una aproximación lineal en κ de la Ec. (1.60), obtenemos lo siguiente

$$\phi_1(r) \approx \frac{q_1}{\varepsilon} \left\{ \frac{1}{r} - \kappa \right\} \quad (1.62)$$

También, lo mismo ocurre cuando el diametro de los iones es igual a cero. En este caso el potencial se ve como sigue

$$\phi_1(r) = \frac{q_1 e^{-\kappa r}}{\varepsilon r} = \frac{q_1}{\varepsilon} \left\{ \frac{1}{r} - \kappa + \kappa^2 r^2 - \dots \right\} \quad (1.63)$$

En las Ecs. (1.62) y (1.63) el primer término de la aproximación es el potencial electrostático debido a la carga fija. El segundo término es la primera y más baja contribución al potencial electrostático debido a los otros iones. De acuerdo con esto el campo electrostático de un punto cargado es apantallado exponencialmente por los otros iones, con una longitud característica de decaimiento igual a κ^{-1} . La cantidad κ^{-1} es conocida como la *longitud de apantallamiento de Debye* (sus dimensiones son de longitud).

Por otro lado, en el siguiente análisis encontraremos que κ determina ciertos lugares donde los iones se acumulan alrededor de uno de ellos. Con tal fin partimos del hecho que la carga total alrededor del ion fijo j es dada por

$$\int_a^\infty {}^j \langle \rho_{ei}(r) \rangle 4\pi r^2 dr \quad (1.64)$$

De acuerdo con la ec. de Poisson ${}^j \langle \rho_{ei}(r) \rangle = (\varepsilon/4\pi) \nabla^2 \{ {}^j \langle \psi(r) \rangle \}$. Usando la aproximación de la teoría de Debye-Hückel, Ec. (1.57), tenemos que ${}^j \langle \rho_{ei}(r) \rangle = (\varepsilon/4\pi) \kappa^2 {}^j \langle \psi(r) \rangle \equiv (\varepsilon/4\pi) \kappa^2 \phi_j(r)$, para $r > a$. A partir de lo cual, la Ec. (1.64) se escribe y se resuelve, integrando por partes, como sigue

$$-\frac{\varepsilon}{4\pi} \int_a^\infty \frac{\kappa^2 q_j e^{-\kappa(r-a)}}{\varepsilon r (1 + \kappa a)} 4\pi r^2 dr = -\frac{\kappa^2 q_j e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \left\{ -\frac{1}{\kappa} r e^{-\kappa r} - \frac{1}{\kappa^2} e^{-\kappa r} \right\} \Big|_a^\infty = -q_j \quad (1.65)$$

Esto muestra que si el j -ésimo ion tiene carga q_j la carga total alrededor de él es $-q_j$. También a partir de la Ec. (1.65) podemos decir que

$$p(r) dr = -\frac{q_j \kappa^2}{1 + \kappa a} e^{-\kappa(r-a)} r dr \quad r > a \quad (1.66)$$

es la fracción de carga entre los cascarones esféricos de radios r y $r + dr$. El máximo de la Ec. (1.66) se encuentra en $r = \kappa^{-1}$, así los valores de r alrededor de este punto son los más importantes para determinar las propiedades termodinámicas del electrolito, ver Figura 1.6⁸. La Ec. (1.65) junto con la Ec. (1.66) describen la *atmósfera iónica* alrededor del ion central. Es por ello, que κ^{-1} se interpreta físicamente como el espesor de la atmósfera iónica y se puede ver su variación al variar los parámetros de los que depende. Resaltamos que la atmósfera iónica tiende a tener carga contraria a la del ion central (ver Figura 1.7).

Ahora volvemos a la derivación de las funciones termodinámicas de la teoría de Debye-Hückel. Usando la Ec. (1.52) obtenemos que en el modelo primitivo restringido

$${}^1 \langle \psi_1(r) \rangle = \phi_1(r) - \frac{q_1}{\varepsilon r} \quad (1.67)$$

eligiendo r dentro del volumen encontramos el potencial electrostático promedio que actúa sobre el ion 1 debido a los otros iones los cuales tienen carga q_j . Con tal fin sustituimos la Ec. (1.59) en la Ec. (1.67) y llegamos a que

⁸ Se ha graficado la Ecuación (1.66) multiplicada por $-(\text{Å}/q_j)$. Para ello usamos los valores de la molaridad especificados en la Figura y tomamos $a = 4.21\text{Å}$ (radio del Na^+ hidratado, 1.81Å , más el radio de Pauling del Cl^- , 2.4Å).

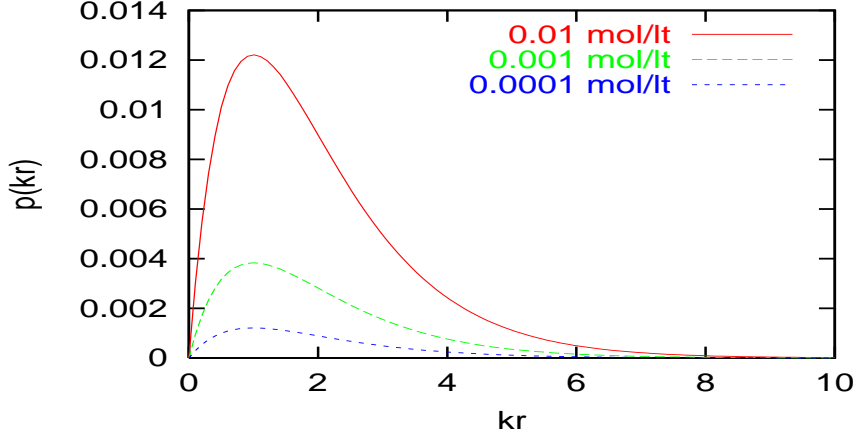


Figura 1.6: Fracción de carga entre los cascarones esféricos de radios r y $r + dr$ para un electrolito con valencias $z_+ = -z_- = 1$. Las gráficas son válidas para $\kappa r > \kappa a$. En cada caso el valor de κa se encuentra próximo al origen: $\kappa a \approx 0.1385$ para $\varrho_+ = \varrho_- = 0.01$ mol/lit, $\kappa a \approx 0.0438$ para $\varrho_+ = \varrho_- = 0.001$ mol/lit, $\kappa a \approx 0.01385$ para $\varrho_+ = \varrho_- = 0.0001$ mol/lit.

$$\langle \psi_1 \rangle = -\frac{q_1 \kappa}{\varepsilon(1 + \kappa a)} \quad (1.68)$$

o en general,

$$\langle \psi_j \rangle = -\frac{q_j \kappa(q_j)}{\varepsilon(1 + \kappa(q_j)a)} \quad (1.69)$$

El potencial anterior lo debemos sustituir en la Ec. (1.43), donde la carga varía de 0 al valor total de las cargas del sistema q_j , de acuerdo al cambio de variable $q_j \rightarrow \lambda q_j$. Con lo cual, dado que q_j es una constante en la integración, $\langle \psi_j(\lambda) \rangle$ nos queda como sigue,

$$\langle \psi_j(\lambda) \rangle = -\frac{q_j \lambda^2 \kappa}{\varepsilon(1 + \lambda \kappa a)} \quad (1.70)$$

donde κ es como en la Ec. (1.58). Al sustituir Ec. (1.70) dentro de la Ec. (1.43) y usando la siguiente igualdad

$$\frac{\lambda^2}{1 + a\kappa\lambda} = \frac{\lambda}{a\kappa} - \frac{1}{(a\kappa)^2} + \frac{1}{(1 + a\kappa\lambda)(a\kappa)^2}, \quad (1.71)$$

llegamos a que

$$A - A_o = -\frac{\kappa}{3\varepsilon} \tau(\kappa a) \sum_j q_j^2 \quad (1.72)$$

donde

$$\tau(\kappa a) \equiv \frac{3}{(\kappa a)^3} \left\{ \frac{(\kappa a)^2}{2} - \kappa a + \ln(1 + \kappa a) \right\} \quad (1.73)$$

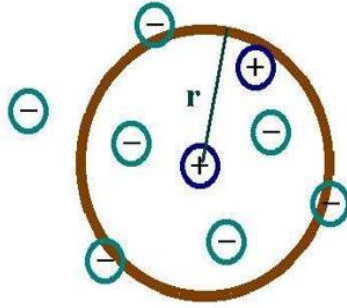


Figura 1.7: Atmósfera iónica alrededor de un ion con carga positiva. Se muestra que los iones circundantes al ion central en su mayoría tienen carga opuesta a este.

La sumatoria en la Ec. (1.72) es sobre todos los iones. Pero hay N iones con carga q y N con carga $-q$, por lo cual conseguimos la siguiente expresión para la energía libre de Helmholtz:

$$\frac{\beta A^{el}}{V} \equiv \frac{\beta}{V}(A - A_o) = -\frac{\kappa^3}{12\pi} \tau(\kappa a) \quad (1.74)$$

El potencial químico electrostático de la j -ésima especie iónica es dado por

$$\mu_j^{el} = \left(\frac{\partial A^{el}}{\partial N_j} \right)_{V,T} = \frac{V}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\beta A^{el}}{V} \right) \right]_{V,T} = -\frac{\kappa q_j^2}{2\varepsilon(1 + \kappa a)} \quad (1.75)$$

Usando la ec. anterior podemos calcular la energía electrostática libre de Gibbs, $G^{el} = \sum_j N_j \mu_j^{el}$, y obtener

$$\frac{\beta G^{el}}{V} = -\frac{\beta \kappa}{2\varepsilon(1 + \kappa a)} \sum_j q_j q_j^2 = -\frac{\kappa^3}{8\pi(1 + \kappa a)} \quad (1.76)$$

También, encontramos la presión osmótica electrostática a partir de la ecuación

$$\frac{\beta G^{el}}{V} = \frac{\beta A^{el}}{V} + \beta p^{el} \quad (1.77)$$

Usando las Ecs. (1.74) y (1.76), conseguimos

$$\beta p^{el} = -\frac{\kappa^3}{24\pi} \left\{ \frac{3}{1 + \kappa a} - 2\tau(\kappa a) \right\} \quad (1.78)$$

Las expresiones que encontramos para las funciones termodinámicas son válidas solo en el límite $\kappa a \rightarrow 0$, esto lo veremos en la sección 1.12. Por lo tanto, solamente se usa la forma límite de estas ecuaciones. Las expresiones que se obtienen son:

$$\frac{\beta A^{el}}{V} = - \lim_{\kappa a \rightarrow 0} \frac{\kappa^3}{12\pi} \tau(\kappa a) \approx - \frac{\kappa^3}{12\pi}, \quad (1.79)$$

$$\mu_j^{el} = - \lim_{\kappa a \rightarrow 0} \frac{\kappa q_j^2}{2\varepsilon(1 + \kappa a)} \approx - \frac{\kappa q_j^2}{2\varepsilon} \quad (1.80)$$

y

$$\beta p^{el} = - \lim_{\kappa a \rightarrow 0} \frac{\kappa^3}{24\pi} \left\{ \frac{3}{1 + \kappa a} - 2\tau(\kappa a) \right\} \approx - \frac{\kappa^3}{24\pi} \quad (1.81)$$

En este punto finaliza la presentación de la teoría de Debye-Hückel. Aunque, en general, la ecuación de Poisson-Boltzmann es un conocimiento básico en el área de fluidos cargados. El fallo de la teoría fuera del límite $\kappa a \rightarrow 0$ es debido a la suposición que el potencial de fuerza media es igual al potencial electrostático. Esta asunción, desprecia las interacciones de corto alcance. Es necesario hacer dicha consideración si queremos tener una teoría aplicable a un mayor rango de concentración de iones. En lo que resta del capítulo se expone la teoría de Ornstein-Zernike que como veremos incluye los efectos de corto alcance a través de la función de correlación directa.

1.10 LA ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNIKE Y SUS CERRADURAS MÁS USADAS

El resto del capítulo le concierne a la teoría mecánico estadística de la ecuación de Ornstein-Zernike. Muchas de las investigaciones hechas con la metodología proporcionada por esta ecuación resulta estar en concordancia con resultados experimentales y de simulación molecular. Comenzamos por definir la *función de correlación total* entre dos moléculas,

$$h(\mathbf{r}) \equiv g(\mathbf{r}) - 1 \quad (1.82)$$

donde, como sabemos, $g(\mathbf{r})$ es una medida de la influencia de la molécula 1 sobre la molécula 2.

En 1914 Ornstein y Zernike propusieron una separación de la función $h(\mathbf{r})$ en dos partes, una parte directa y otra indirecta, con la siguiente forma,

$$h(\mathbf{r}_{21}) = c(\mathbf{r}_{21}) + \rho \int h(\mathbf{r}_{23})c(\mathbf{r}_{13})d\mathbf{r}_3 \quad (1.83)$$

donde ρ es la concentración de bulto del fluido y $c(\mathbf{r}_{21})$ es la parte directa y se le llama la *función de correlación directa*. De hecho la Ec. (1.83) se considera como la definición de $c(\mathbf{r}_{21})$ y es conocida como la *ecuación de Ornstein-Zernike*. La parte indirecta es dada por la integral sobre las coordenadas de una tercer partícula. Se interpreta como la influencia propagada de la partícula 1 sobre una tercer partícula que a su vez afecta a la partícula 2 directamente, e indirectamente a través de otras partículas. Posteriormente, Capítulo 2, veremos la forma en como la ecuación de Ornstein-Zernike introduce las correlaciones de corto alcance a través de la función de correlación directa. Esta hecho es de importancia

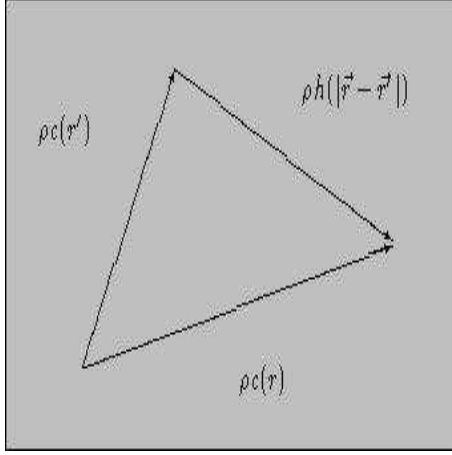


Figura 1.8: Contribución a la función de correlación total.

y permite que la ecuación de Ornstein-Zernike haga buenas descripciones del perfil de concentración de fluidos.

Para poder resolver la ecuación de Ornstein-Zernike necesitamos de una segunda ecuación que relacione la función $c(\mathbf{r}_{21})$ y $h(\mathbf{r}_{21})$. A dicha relación le llamaremos *cerradura*. A continuación, en una forma aproximada, obtenemos la cerradura de *Percus-Yevick* y la cerradura de *cadena hipertejida*. Para ello hacemos uso de nociones físicas sobre la función de correlación directa. Es razonable representar la función de correlación directa por

$$c(r) = g_{total}(r) - g_{indirecta}(r) \quad (1.84)$$

donde $g_{total}(r)$ es la función de distribución radial; i. e., $g_{total}(r) = \exp[-\beta w(r)]$, y $g_{indirecta}$ es la función de distribución radial sin incluir la interacción directa $u(r)$; i. e., $g_{indirecta}(r) = \exp\{-\beta[w(r) - u(r)]\}$. Así aproximamos $c(r)$ por

$$c(r) = e^{-\beta w(r)} - e\{-\beta[w(r) - u(r)]\} \quad (1.85)$$

que también podemos escribir como sigue

$$c(r) = e^{\beta u(r)} g(r) [e^{-\beta u(r)} - 1] \quad (\text{PY}) \quad (1.86)$$

Esta aproximación, etiquetada PY, es conocida como la cerradura de Percus-Yevick y en el caso de un fluido de esferas duras se sabe que es una muy buena aproximación de acuerdo con su interpretación encontrada en la pág. 624 de la referencia [7]. Al sustituir la cerradura PY en la ecuación de Ornstein-Zernike se obtiene la *ecuación de Percus-Yevick*:

$$e^{\beta u(r)} g(r) = 1 + \rho \int [e^{-\beta u(r_{13})} - 1] e^{\beta u(r_{13})} g(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (1.87)$$

También a partir de la Ec. (1.85) encontramos otra cerradura. Si desarrollamos la $g_{indirecta}$ obtenemos

$$c(r) \approx g(r) - 1 + \beta[w(r) - u(r)] \quad (1.88)$$

y como $e^{\beta u(r)}g(r) = e^{-\beta[w(r)-u(r)]}$, entonces podemos escribir la Ec. (1.88) como

$$c(r) = -\beta u(r) + h(r) - \ln g(r) \quad (\text{HNC}) \quad (1.89)$$

La cerradura anterior es etiquetada HNC y al ser sustituida en la ecuación de Ornstein-Zernike uno obtiene la *ecuación de cadena hipertejida*:

$$g(r) = \exp \left\{ -\beta u(r) + \varrho \int h(\mathbf{r}_{23})c(\mathbf{r}_{13})d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (1.90)$$

Esta ecuación ha mostrado a través de aproximaciones numéricas dar mejores resultados que la Ec. de PY en el caso de potenciales de largo alcance, como el columbiano. Sin embargo, la Ec. PY da mejores resultados para el caso de fuerzas de corto alcance y densidades moderadas, una demostración de este hecho se puede encontrar en la referencia [8].

Por otro lado, otra cerradura muy usada es la cerradura de la *aproximación esférica media*, MSA, que es dada por la Ec. (1.105) en el límite de bajas densidades,

$$c(r_{ij}) = -\beta u(r_{ij}) \quad (\text{MSA}) \quad (1.91)$$

En el lenguaje de la ecuación de Ornstein-Zernike la cerradura MSA es equivalente a la teoría de Debye-Hückel, ver sección 1.12, y por lo tanto esta cerradura no incluye las correlaciones de corto alcance.

1.11 DESARROLLO EN LA DENSIDAD DE LAS FUNCIONES DE CORRELACIÓN TOTAL Y DIRECTA

Análogamente a como obtuvimos la ecuación del virial para un gas real en el Apéndice A, también, se puede expresar la función de distribución radial como una serie de potencias de la densidad. Con tal finalidad usamos la densidad de probabilidad gran canónica, Ec. (1.18), con $n = 2$, de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\Xi} \left\{ z^2 e^{-\beta u(r_{12})} + \sum_{N=3}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \int \cdots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_3 \cdots \mathbf{r}_N \right\} \\ &= \frac{z^2 e^{-\beta u(r_{12})}}{\Xi} \left\{ 1 + \sum_{N=3}^{\infty} \frac{z^{N-2}}{(N-2)!} \int \cdots \int e^{-\beta U_{N'}} d\mathbf{r}_3 \cdots \mathbf{r}_N \right\} \quad (1.92) \end{aligned}$$

donde la prima sobre U_N significa que el término $u(r_{12})$ es omitido en el potencial de interacción total U_N . La Ec. (1.15) nos permite escribir la Ec. (1.16) de la siguiente forma

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N \quad (1.93)$$

Los primeros términos de Ξ^{-1} al desarrollar su serie de Taylor son

$$\Xi^{-1} = 1 - zZ_1 - \frac{z^2}{2}Z_2 - \frac{z^3}{3!}Z_3 + z^2Z_1^2 + z^3Z_2Z_1 - z^3Z_1^3 + \dots \quad (1.94)$$

Al sustituir el resultado de la Ec. (1.94) en la Ec. (1.92) conseguimos que esta tenga la forma siguiente

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & z^2 e^{-\beta u(r_{12})} \left[1 + z \left\{ \int e^{-\beta U_3'} d\mathbf{r}_3 - Z_1 \right\} \right. \\ & + \frac{z^2}{2} \left\{ \int \int e^{-\beta U_4'} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + 2Z_1^2 - Z_2 - 2Z_1 \int e^{-\beta U_3'} d\mathbf{r}_3 \right\} \\ & + \frac{z^3}{3!} \left\{ \int \int \int e^{-\beta U_5'} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 d\mathbf{r}_5 - 3Z_1 \int \int e^{-\beta U_4'} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + 6Z_2Z_1 - 6Z_1^3 \right. \\ & \left. + (-3Z_2 + 6Z_1^2) \int e^{-\beta U_3'} d\mathbf{r}_3 \right\} + \dots \left. \right] \quad (1.95) \end{aligned}$$

En este punto asumimos que el potencial de interacción total es *aditivo por pares*,

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \underbrace{u(r_{ij})}_{\equiv u_{ij}} \quad (1.96)$$

y con ello se llega a la siguiente expresión para la Ec. (1.92):

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & z^2 e^{-\beta u(r_{12})} \left[1 + z \int \{f_{13} + f_{23} + f_{13}f_{23}\} d\mathbf{r}_3 \right. \\ & + \frac{z^2}{2} \int \int \{2f_{13}f_{24} + 2f_{13}f_{34} + 2f_{24}f_{34} + f_{13}f_{34}f_{14} + f_{24}f_{34}f_{32} \\ & + 2f_{13}f_{24}f_{34} + 2f_{13}f_{24}f_{34}f_{23} + 2f_{13}f_{24}f_{34}f_{14} + f_{13}f_{24}f_{14}f_{23} \\ & \left. + f_{13}f_{24}f_{34}f_{14}f_{23}\} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \dots \right] \quad (1.97) \end{aligned}$$

donde $f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$. Las funciones f_{ij} son llamadas *funciones de Mayer*. A cada término en el desarrollo de la Ec. (1.97) le corresponde una representación diagramática. Esta correspondencia se hace para los productos de las funciones de Mayer y sus coordenadas que se van a integrar, p. ej., el diagrama que se le asocia al producto $f_{13}f_{23}$ está hecho de tres puntos etiquetados 1, 2 y 3 donde los punto 1 y 2, están unidos por una línea, al igual que los puntos 2 y 3 (aquí solamente lo mencionamos, para detalles se puede ver el Capítulo 4.3 de la referencia [2]). Las gráficas, ó diagramas, que resultan de la Ec. (1.97) son tales que no tienen un enlace f_{12} . Este hecho nos permite definir las *integrales de racimos modificadas* como sigue

$$\begin{aligned} b_1^* &= e^{-\beta u(r_{12})} \\ b_l^* &= \frac{e^{-\beta u(r_{12})}}{l!} \int \dots \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{l+1} \sum_i C_i(l+1) \quad l \geq 2 \quad (1.98) \end{aligned}$$

donde la sumatoria es sobre todas las gráficas de $l+1$ puntos, denotada por $C_i(l+1)$, la cual no tiene enlace entre las partículas fijas 1 y 2. Por ello las coordenadas de las partículas tienen dos clasificaciones: los puntos que no son integrados, \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , son llamadas *puntos raíces* y los puntos correspondientes a las otras $l-1$ partículas, que si son integrados, son llamados *puntos de campo*. Así, con la definición de b_l^* la Ec. (1.97) se expresa en una forma que se ve más simple,

$$\rho^{(2)}(r_{12}) = \sum_{l=1}^{N-2} l b_l^* z^{l+1} \quad (1.99)$$

Por otro lado, en el Apéndice A.1 se encuentra la Ec. (A.52),

$$z = \rho - 2b_2\rho^2 + (8b_2^2 - 3b_3)\rho^3 + \dots \quad (1.100)$$

que relaciona la actividad z con la concentración ρ . Sustituyendo esta expresión en la Ec. (1.99) llegamos a que

$$\rho^{(2)}(r_{12}) = b_1^*\rho^2 + (2b_2^* - 4b_1^*b_2)\rho^3 + (3b_3^* - 12b_2^*b_2 - 6b_1^*b_3 + 20b_1^*b_2^2)\rho^4 + \dots \quad (1.101)$$

para finalmente conseguir que el desarrollo del virial para la función de correlación total es dado por

$$h(r_{12}) = f(r_{12}) + e^{-\beta u(r_{12})} \left[\rho \int f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_3 + \frac{\rho^2}{2} \int (2f_{13} f_{24} f_{34} + 4f_{13} f_{24} f_{34} f_{23} \right. \\ \left. f_{13} f_{24} f_{23} f_{14} + f_{13} f_{24} f_{34} f_{23} f_{14}) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \dots \right] \quad (1.102)$$

También es importante conocer el desarrollo del virial para la función de correlación directa. De la ecuación de Ornstein-Zernike sabemos que

$$c(r_{12}) = h(r_{12}) - \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (1.103)$$

a partir de ello son directas las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} c(r_{13}) &= h(r_{13}) - \rho \int c(r_{14}) h(r_{34}) d\mathbf{r}_4 \\ c(r_{14}) &= h(r_{14}) - \rho \int c(r_{15}) h(r_{45}) d\mathbf{r}_5 \\ c(r_{15}) &= h(r_{15}) - \rho \int c(r_{16}) h(r_{56}) d\mathbf{r}_6 \\ &\vdots \end{aligned}$$

que son substituidas de forma iterativa en la Ec. (1.103). De esta forma se obtiene el siguiente resultado

$$c(r_{12}) = h(r_{12}) - \rho \int h(r_{13})h(r_{23})d\mathbf{r}_3 + \rho^2 \int \int h(r_{13})h(r_{34})h(r_{42})d\mathbf{r}_3d\mathbf{r}_4 + \dots \quad (1.104)$$

Al sustituir la Ec. (1.102) se llega al desarrollo en la densidad de la función de correlación directa

$$c(r_{ij}) = f_{ij} - \rho \int f_{13}f_{23}d\mathbf{r}_3 + \dots \quad (1.105)$$

Notemos que ha bajas concentraciones, $\rho \rightarrow 0$, y grandes distancias, tal que $u_{ij} \rightarrow 0$, se tiene la cerradura MSA dada en la Ec. (1.91). A continuación se demuestra que la cerradura MSA es la representación de la teoría de Debye-Hückel en el lenguaje de Ornstein-Zernike. Así, también demostraremos que la teoría de Debye-Hückel sólo es válida cuando $\rho \rightarrow 0$ y $r \rightarrow \infty$.

1.12 MSA Y LA TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL

En caso que el líquido conste con más de una especie molecular, digamos P , la ecuación de Ornstein-Zernike para dicho sistema se generaliza de acuerdo con la siguiente expresión

$$h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) = c_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{m=1}^P \varrho_m \int h_{\alpha m}(\mathbf{r}_{13})c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{23})d\mathbf{r}_3 \quad (1.106)$$

donde $h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12}) = g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12}) - 1$ es la función de correlación total para los iones 1 y 2 de la especie α y γ , respectivamente, $c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{12})$ es la función de correlación directa y ϱ_m es la densidad de bulto de la especie m .

Aplicando la Ec. (1.106) al modelo primitivo restringido y considerando el caso de una solución electrolítica altamente diluida, tenemos la aproximación MSA la cual, a partir de la Ec. (1.105), sabemos que es igual a

$$c_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) \approx f_{\alpha\gamma} \approx -\beta u_{\alpha\gamma} \quad (1.107)$$

donde $u_{\alpha\gamma} = q_\alpha q_\gamma / \varepsilon r$ es el potencial de interacción de largo alcance. La segunda aproximación hecha en la Ec. (1.107) se debe a que en el límite altamente diluido las interacciones entre los iones son débiles. También aproximamos la función $h_{\alpha\gamma}$ según la expresión $h_{\alpha\gamma} = g_{\alpha\gamma} - 1 = -\beta w_{\alpha\gamma}$.

Sustituyendo en la Ec. (1.106) las linealizaciones realizadas para $c_{\alpha\gamma}$ y $h_{\alpha\gamma}$ obtenemos lo siguiente

$$w_{\alpha\gamma} = \frac{q_\alpha q_\gamma}{\varepsilon r_{\alpha\gamma}} - \sum_{m=1}^2 \varrho_m \int \frac{q_\alpha q_m}{\varepsilon r_{\alpha m}} \frac{w_{m\gamma}}{kT} d\mathbf{r}_m \quad (1.108)$$

la cual bajo las definiciones $(\varepsilon/q_\alpha q_\gamma)w_{\alpha\gamma} \equiv w$ y $r_{\alpha\gamma} \equiv r$ se ve como sigue

$$\begin{aligned}
w(r) &= \frac{1}{r} - \frac{1}{\varepsilon kT} \sum_{m=1}^2 \varrho_m q_m^2 \int \frac{w(r_{m\gamma})}{r_{\alpha m}} d\mathbf{r}_m \\
&= \frac{1}{r} - \frac{\varrho q^2}{\varepsilon kT} \left\{ \int \frac{w(r_{1\gamma})}{r_{\alpha 1}} d\mathbf{r}_1 + \int \frac{w(r_{2\gamma})}{r_{\alpha 2}} d\mathbf{r}_2 \right\}
\end{aligned} \tag{1.109}$$

donde $q_\alpha = -q_\gamma \equiv q$ y $\varrho_1 = \varrho_2 \equiv \varrho$ por la condición de electroneutralidad. Las integrales dentro de los corchetes son esencialmente la misma. Así, generalizando las integrales obtenemos lo siguiente

$$w(r) = \frac{1}{r} - \frac{\kappa^2}{4\pi} \int \frac{w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{r'} d\mathbf{r}' \tag{1.110}$$

donde

$$\kappa^2 = \frac{8\pi}{\varepsilon kT} \varrho q^2 \tag{1.111}$$

Al multiplicar la Ec. (1.110) por $e^{-it \cdot \mathbf{r}}$ e integrar con respecto a las variables \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 obtenemos

$$\int \int e^{-it \cdot \mathbf{r}} w(r) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \int \frac{e^{-it \cdot \mathbf{r}}}{r} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{\kappa^2}{4\pi} \int \int \int \frac{e^{-it \cdot \mathbf{r}} w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{r'} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}' \tag{1.112}$$

que también, bajo el cambio de variable apropiado, se escribe como

$$\int e^{-it \cdot \mathbf{r}} w(r) d\mathbf{r} = \int \frac{e^{-it \cdot \mathbf{r}}}{r} d\mathbf{r} - \frac{\kappa^2}{4\pi} \int \frac{e^{-it \cdot \mathbf{r}'}}{r'} d\mathbf{r}' \int e^{-it \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{1.113}$$

Si denotamos la transformada de Fourier de $w(r)$ por $\hat{W}(t)$ y la de r^{-1} por $\hat{U}(t)$, entonces la Ec. (1.113) adopta la siguiente forma

$$\hat{W}(t) = \frac{\hat{U}(t)}{1 + \frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \kappa^2 \hat{U}(t)} \tag{1.114}$$

Al escribir $\mathbf{t} \cdot \mathbf{r} = tr \cos \theta$ y $d\mathbf{r} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ podemos hacer la integral dada por $\hat{U}(t)$. El resultado que se obtiene es

$$\begin{aligned}
\tilde{U}(t) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int \frac{e^{-\delta r} \sin tr}{t} dr \\
&= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{1}{t^2 + \delta^2}\right) = \frac{(2/\pi)^{1/2}}{t^2}
\end{aligned} \tag{1.115}$$

que al ser sustituido en la Ec. (1.114) nos lleva a la expresión

$$\hat{W}(r) = \frac{(2/\pi)^{1/2}}{t^2 + \kappa^2} \quad (1.116)$$

La antitransformada de Fourier de la Ec. (1.116) nos dice que

$$w = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{r} \int_0^\infty \frac{t \sin tr}{t^2 + \kappa^2} dt \quad (1.117)$$

cuya solución de la integral nos da el siguiente resultado

$$w_{\alpha\gamma} = \frac{q_\alpha q_\gamma}{\varepsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (1.118)$$

Este resultado es igual al de la Ec. (1.60) en el límite $\kappa a \rightarrow 0$. El procedimiento de esta sección demuestra que el potencial de fuerza media, Ec. (1.118), es idéntico al potencial electrostático promedio ${}^1\langle\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\rangle$, ver Ecs. (1.52) y (1.53), en el límite especificado. Entonces, tenemos que tanto la densidad como el radio de los iones deben tener un valor que se aproxime a cero⁹. Así, a través de un análisis completo, dado por la ecuación de Ornstein-Zernike, hemos encontrado que la teoría de Debye-Hückel es una teoría mecánica estadística exacta en el límite altamente diluido.

⁹Lo siguiente no es un caso físico: $a \rightarrow 0$ mientras que $\kappa \rightarrow \infty$ tal que $\kappa a \rightarrow$ (constante), o viceversa.

Capítulo 2

ELECTROLITO CERCA DE UNA SUPERFICIE CARGADA

El material que se expone en este capítulo es una somera introducción al tema de fluidos inhomogéneos. Comenzamos por exponer la inhomogeneidad que causa un macroion en el fluido que lo rodea. Aunque en general la teoría que se expone es válida para cualquier fluido simple cerca de una superficie cargada. Como veremos, la generalización al caso inhomogéneo de la ecuación de Poisson-Boltzmann y de la ecuación de Ornstein-Zernike es dada por la teoría de campo medio, sección 2.2, y el método directo, sección 2.3, respectivamente. La sección 2.2.1 nos ejemplifica como proceder en el cálculo del potencial promedio y es un caso muy referido en la literatura. Las secciones 2.3.1-2.3.3 tratan de la función de correlación directa, cuyo cálculo es laborioso y no trivial, por ello solamente se hace la deducción detallada de la función de correlación directa para el caso más simple, un fluido con una especie de esferas duras, sección 2.3.1.

2.1 POLIELECTROLITOS Y SUS EFECTOS EN LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Un *polielectrolito* es un polímero con grupos ionizables los cuales pueden disociarse en un solvente, dejando iones de un signo enlazados a la macromolécula y iones del signo contrario en el solvente. La estructura cargada que resulta de la disociación se le llama *macroion*, y los iones que libera al solvente son referidos como los *contraiones*. Si el macroion tiene carga $Q = ze$ entonces en la solución hay z contraiones.

Las formas geométrica de los polielectrolitos son muy variadas y la carga superficial que se les asocia induce la inhomogeneidad del fluido cargado, al menos en las proximidades del macroion. Estas formas en las teorías son aproximadas bien sea por esferas, cilindros, planos y, recientemente, esferoides. Así, se puede investigar la inhomogeneidad de la concentración de los contraiones y, con ello, los diversos comportamientos de la doble capa eléctrica.

Sabemos que el espesor de la doble capa eléctrica de un electrolito homogéneo altamente diluido es dado por la longitud de Debye, κ^{-1} . Aun a pesar de los parámetros que introduce un polielectrolito se ha observado que el espesor de la doble capa eléctrica, alrededor del macroion, también es del mismo orden que la longitud de Debye cuando la concentración

de contraiones es baja. Otro resultado conocido es que entre mayor sea la concentración de alguna sal, mezclada con el polielectrolito, menor será el espesor de la doble capa eléctrica del macroion. Estos resultados, también, pueden ir acompañados por otros efectos característicos de los macroiones sobre la doble capa eléctrica, tales como cambio de carga, inversión de carga y sobrecargado. Estos efectos se describen a continuación. Pero, antes de eso, se define la condición de electroneutralidad para fluidos inhomogéneos.

2.1.1 LA CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD LOCAL

Sabemos que un electrolito en bulto de P especies moleculares cumple la condición de electroneutralidad, $\sum_{i=1}^P z_i \varrho_i = 0$. Para un polielectrolito la condición de electroneutralidad expresa que la carga del macroion Q es igual a la carga del resto del fluido. Esta condición solamente expresa que la carga del sistema es nula y es conocida como la *condición de electroneutralidad local*. Su expresión matemática es

$$Q = - \int \varrho_{elec}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

donde

$$\varrho_{elec}(\mathbf{r}) = e \sum_{i=1}^{P+1} z_i \varrho_i(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

donde $\varrho_i(\mathbf{r}) = \varrho_i g_i(\mathbf{r})$, donde ϱ_i es la concentración de bulto. En la Ec. (2.2) se expresa la presencia de un electrolito de P especies, $i = 1, 2, \dots, P$, más el contraion, $i = P + 1$.

2.1.2 CAMBIO DE CARGA, INVERSIÓN DE CARGA Y SOBRECARGADO

¹El efecto electrostático de la superficie del macroion tiende, naturalmente, a concentrar contraiones cerca de su superficie. Por lo que próximo a la superficie del macroion se forma una capa de contraiones. Sin embargo, bajo ciertas condiciones la carga de la capa puede superar la carga del macroion. Cuando esto ocurre, decimos que la capa a sufrido un *cambio de carga*.

Otro efecto en la doble capa es la *inversión de carga* y es una consecuencia del cambio de carga. Consiste básicamente en la adición de una segunda capa de coiones (iones cuya carga tiene igual signo que la carga del macroion) sobre la capa característica del cambio de carga.

También se puede dar el caso en el cual la superficie y la capa de iones próximos a ella tienen el mismo signo. Es un caso más complicado de analizar y para que se lleve a cabo es necesario considerar las asimetrías, en carga y en tamaño, de los iones. El efecto al que nos referimos es conocido como *sobrecarga* y se observa en casos como el que sigue: si los contraiones tienen un diámetro mayor que los coiones, las interacciones electrostáticas y

¹Estos conceptos son tomados de la referencia [22]. Cambio de carga e inversión de carga son traducciones, del inglés, de *charge reversal* y *charge inversion*, respectivamente.

de exclusión de volumen entre los iones, pueden obligar a los coiones a ocupar el volumen que se encuentra entre los contraiones y cerca de la superficie.

Para que se vean los comportamientos anteriores de la doble capa eléctrica es necesario que haya un electrolito en el solvente, en adición al polielectrolito.

2.2 TEORÍA DE CAMPO MEDIO

A continuación se da un método para describir el perfil de concentración de un fluido cargado inhomógeno. *La teoría de campo medio* generaliza la ecuación de Poisson-Boltzmann al caso de fluidos inhomogéneos a partir de la evaluación del potencial eléctrico. Nuevamente, la simplificación del sistema es dada por el modelo primitivo. También, ya que vamos a considerar objetos cargados inmersos en la solución, asumimos que tienen la misma constante dieléctrica del solvente. Además los iones no pueden introducirse dentro del objeto cargado, por lo que la única interacción no electrostática es la exclusión de iones fuera de la región que ocupa el objeto. La teoría de campo medio relaciona el potencial electrostático del objeto con la densidad de carga de los iones como sigue

$$-\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \left\{ \sum_i z_i \varrho_i(\mathbf{r}) + \varrho_{obj}(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.3)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es llamado el *potencial electrostático reducido*, $\varrho_i(\mathbf{r})$ es la concentración local de la i -ésima especie y $\varrho_{obj}(\mathbf{r})$ es la distribución de carga fija del objeto cargado. $\phi(\mathbf{r})$ tiene el mismo significado que $\phi_i(\mathbf{r})$ en la Ec. (1.55), pero adicionalmente contiene el potencial del objeto cargado (cuando este se encuentra en ausencia del electrolito con la misma distribución de carga) actuando sobre el ion.

La solución a la Ecuación (2.3) sólo en pocos casos puede ser resuelta exactamente. Los casos a los que nos referimos son los que tienen simetría planar [la Ec. (2.3) es unidimensional], y el caso cilíndrico. Brevemente mencionamos que la solución exacta a la ecuación de Poisson-Boltzmann cilíndrica fue publicada por Tracy y Widom[9]. El caso esférico se puede resolver de forma aproximada al linealizar la Ec. (2.3), en forma análoga a como lo hicieron Debye y Hückel. Para ejemplificar la teoría de campo medio a continuación se analiza el caso planar, caso más sencillo, cuya solución es conocida como la ecuación de Gouy-Chapman.

2.2.1 LA ECUACIÓN DE GOUY-CHAPMAN

Como una aplicación de la teoría de campo medio analizamos la teoría de la doble capa planar, más generalmente conocida como la *teoría de Gouy-Chapman*. En este caso, la ecuación de Poisson-Boltzmann planar en el modelo primitivo restringido es

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{8\pi q \varrho}{\varepsilon} \sinh(\beta q \phi) \quad \text{para } x \geq 0 \quad (2.4)$$

Cuando la densidad de carga superficial es negativa la ecuación anterior tiene como solución, ver Apéndice B.3, la *ecuación de Gouy-Chapman*,

$$e^{\phi^*/2} = \frac{e^{\phi_o^*/2} + 1 + (e^{\phi_o^*/2} - 1)e^{-\xi}}{e^{\phi_o^*/2} + 1 - (e^{\phi_o^*/2} - 1)e^{-\xi}} \quad (2.5)$$

donde $\phi^*(x) \equiv \beta q \phi(x)$, $\phi_o^* = \phi^*(0)$ y $\xi \equiv \kappa x$.

Los resultados arrojados por la Ec. (2.5) son más claros al considerar algunos casos límites especiales:

(a) $\phi_o^* \ll 1$ [ó lo que es lo mismo, $z\phi_o \ll 25$ milivolts (ya que $kT = 4.14 \cdot 10^{-21}$ Joules ≈ 25 milivolts), a temperatura ambiente, en solvente acuoso] En este caso es directo escribir la Ec. (2.5) como

$$\phi^*(\xi) \approx 2 \ln \left\{ \frac{1 + \frac{\phi_o^*}{4} (1 + e^{-\xi})}{1 + \frac{\phi_o^*}{4} (1 - e^{-\xi})} \right\} \quad (2.6)$$

y usando el hecho que $\ln(1 + x) \approx x$ cuando $x \approx 0$, conseguimos una simple expresión para el potencial

$$\phi^*(\xi) = \phi_o^* e^{-\xi} \quad (2.7)$$

Tenemos que el valor ϕ_o^* es apantallado exponencialmente. Así, cuando $x = \kappa^{-1}$ el potencial de la superficie de la placa ha decaído por una fracción igual a e^{-1} . Otro hecho interesante, en este caso, es que el centro de gravedad coincide con la longitud de Debye. Veamos, el centro de gravedad es definido como

$$x_{cm} \equiv \frac{\int x \varrho_{masa}(x) dx}{\int \varrho_{masa}(x) dx} \quad (2.8)$$

donde $\varrho_{masa}(x)$ es la función de distribución de masa, la cual debe ser igual a la función de distribución de carga eléctrica, $\varrho_{elec}(x)$, que es dada por

$$\varrho_{elec}(x) = 2ze\varrho \sinh(ze\beta\phi^*(x)) \approx 2z^2 e^2 \beta \varrho \phi_o^* e^{-\xi} \quad (2.9)$$

Al sustituir $\varrho_{elec}(x)$ en la Ec. (2.8) llegamos al resultado mencionado, $x_{cm} = \kappa^{-1}$. Por los motivos anteriores, en este caso se toma el espesor de la doble capa planar igual a κ^{-1} .

(b) $\phi_o^* \gg 1$. Al considerar valores pequeños de ξ podemos escribir la Ec. (2.5) como

$$\phi^*(\xi) = 2 \ln \left\{ \frac{1 - \frac{\xi}{2}(1 - e^{-\phi_o^*/2})}{e^{-\phi_o^*/2} + \frac{\xi}{2}(1 - e^{-\phi_o^*/2})} \right\} \quad (2.10)$$

Factorizando $e^{-\phi_o^*/2}$ en el denominador y con el desarrollo de Taylor del logaritmo llegamos a la aproximación

$$\phi^*(\xi) \approx \phi_o^* - \xi (1 - e^{-\phi_o^*/2}) (1 + e^{\phi_o^*/2}) \quad (2.11)$$

Del hecho que $\phi_o^* \gg 1$, finalmente, tomamos la siguiente aproximación para el potencial

$$\phi^*(\xi) = \phi_o^* - \xi e^{\phi_o^*/2} \quad (\text{donde } \xi \ll 1) \quad (2.12)$$

A partir de lo cual vemos que su alcance incrementa rápidamente al incrementar el valor del potencial de la placa, ϕ_o^* .

En el otro extremo de los valores de ξ , cuando $\xi \gg 1$, se tiene una muy útil aproximación para el potencial de campo medio. Primero, al escribir la Ec. (2.5) como sigue

$$\phi^* = 2 \ln \left\{ \frac{1 + e^{-\phi_o^*/2} + (1 - e^{-\phi_o^*/2})e^{-\xi}}{1 + e^{-\phi_o^*/2} - (1 - e^{-\phi_o^*/2})e^{-\xi}} \right\} \quad (2.13)$$

y dado que $e^{-\phi_o^*} \approx 0$, es directa la siguiente expresión,

$$\phi^*(\xi) = 4e^{-\xi} \quad (\text{donde } \xi \gg 1) \quad (2.14)$$

Nuevamente se ha obtenido una ecuación simplificada cuya forma tiene un decaimiento exponencial puro, como en la Ec. (2.7). También notemos que la cola encontrada para $\phi^*(\xi)$, para grandes valores de ξ , es independiente de ϕ_o^* .

(c) ϕ_o^* arbitrario y $\xi \gg 1$. Una mejor aproximación que además muestra la transición entre el caso (a) y el (b), puede ser obtenida para arbitrarios valores de ϕ_o^* y grandes distancias, $\xi \gg 1$. Para ello escribimos la Ec. (2.5) de la siguiente forma

$$\phi^*(\xi) = 2 \ln \left\{ \frac{1 + \gamma e^{-\xi}}{1 - \gamma e^{-\xi}} \right\}, \quad \text{donde } \gamma = \frac{e^{\phi_o^*/2-1}}{e^{\phi_o^*/2+1}}. \quad (2.15)$$

Por lo tanto, cuando $\xi \gg 1$, puede ser simplificada a

$$\phi^*(\xi) \approx 2 \ln (1 + 2\gamma e^{-\xi}) \approx 4\gamma e^{-\xi} \quad (2.16)$$

La Ec. (2.16) en el caso límite de pequeños valores de ϕ_o^* se reduce a la Ec. (2.7), y cuando ϕ_o^* toma grandes valores se obtiene la Ec. (2.14).

2.3 EL MÉTODO DIRECTO

Recordamos que el formalismo de Ornstein-Zernike provee una descripción más completa de los líquidos homogéneos que la dada por Poisson-Boltzmann. Ahora extendemos su aplicación, específicamente con la ecuación HNC, al caso de líquidos inhomogéneos. Para ello, necesitamos la generalización de la Ec. (1.90), esto es, la ecuación HNC para un fluido homogéneo multicomponente de $P + 1$ especies. Dicha generalización es dada por el conjunto de ecuaciones siguientes

$$g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{m=1}^{P+1} \varrho_m \int h_{\alpha m}(\mathbf{r}_{13}) c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (2.17)$$

$$\alpha, \gamma = 1, 2, \dots, P + 1$$

donde $g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12}) (= h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12}) + 1)$ es la función de distribución radial de dos partículas etiquetadas 1 y 2 de la especie α y γ , respectivamente, $c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{23})$ es la función de correlación directa, ϱ_m es la concentración de la especie m y $U_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21})$ es el potencial de interacción directo.

Para obtener resultados concretos en cualquier teoría de líquidos es necesario proponer la forma del potencial de interacción molecular, y/o fijar el número de especies y/o la concentración de bulto. Este hecho, nos permite asociarle a un campo externo en un fluido inhomogéneo el carácter de alguna partícula del fluido. Entonces un fluido inhomogéneo de P especies puede ser considerado como un fluido homogéneo de $P + 1$ especies y, por lo tanto, podemos usar una teoría de líquidos homogéneos. Así, cuando consideramos que la concentración de una de las especies tiende a cero, digamos la especie α , podemos investigar la distribución inhomogénea del resto de las especies alrededor del campo de una de las partículas de α . Este método es conocido como el *método directo*. Las ecuaciones HNC para un fluido inhomogéneo una vez que se les aplica el método directo son,

$$g_{\alpha j}(\mathbf{r}_{21}) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha j}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{m=1}^P \varrho_m \int h_{\alpha m}(\mathbf{r}_{13}) c_{mj}(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (2.18)$$

$j = 1, 2, \dots, P \quad \text{y} \quad \alpha = P + 1$

La sencillez del método directo también resulta ser muy fructífera. Así el método directo es un buen procedimiento en la extensión del análisis de los líquidos homogéneos a los inhomogéneos.

En las siguientes subsecciones se da la forma explícita de la función $c(r)$ para un fluido homogéneo. Esta función es básica en el cálculo de la $g(r)$ del siguiente capítulo, específicamente la dada en la subsección 2.3.3. Sólo en la subsección 2.3.1 se hace una deducción de la función $c(r)$, para un fluido de esferas duras, basada en el artículo de E. Wertheim² [12] (la generalización se puede encontrar en [14], para una mezcla binaria de esferas duras, y en [15], para una mezcla de N especies de esferas duras). En las subsecciones 2.3.2 y 2.3.3 solamente se muestra la forma de la función $c(r)$. Ahí se considera que las esferas duras tienen una carga en su centro. Este caso primero fue solucionado para el modelo primitivo restringido, por E. Waisman y J. L. Lebowitz (el procedimiento se puede encontrar en las referencias [16] [17] y [18]). Finalmente, en la subsección 2.3.3 se da la generalización a la función $c(r)$ al considerar un modelo primitivo no restringido, i. e., considerar las asimetrías en carga y en tamaño de las especies del electrolito. Esta generalización fue dada independientemente por L. Blum y K. Hiroike en los artículos [19] y [20], respectivamente.

2.3.1 LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA PARA UN FLUIDO DE ESFERAS DURAS

La ecuación de Percus-Yevick, Ec. (1.87), ofrece la ventaja que puede ser resuelta exactamente cuando el potencial de interacción es el de esfera dura. La solución analítica que se encuentra para la función de correlación directa ha mostrado ser de gran utilidad al permitir encontrar el perfil de concentración de fluidos simples descargados a baja concentración. También es empleada en la teoría HNC/MSA como parte de la correlación directa entre los iones. Si definimos la función

²E. Thiele encontró una solución similar casi al mismo tiempo que Wertheim[13].

$$y(r) \equiv e^{\beta u(r)} g(r) \quad (2.19)$$

la cerradura PY, Ec. (1.86), se reescribe como

$$c(r) = y(r)f(r) \quad (2.20)$$

La función $y(r)$ tiene la propiedad de ser continua para toda r . Asumiendo que el potencial de interacción total es aditivo por pares, podemos ver la continuidad de la función $y(r)$,

$$y(r) = \frac{V^2}{Z_N} \int \dots \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right\} \quad (2.21)$$

El término $\{i, j\} = \{1, 2\}$ es omitido de la sumatoria. Por lo tanto la función $y(r)$ es una función suave y diferente de cero en la región $0 < r < a$. Puntualizamos que esta propiedad de continuidad es muy útil en los siguientes procedimientos.

Al asumir que las componentes del fluido son esferas duras simétricas de diámetro a , llegamos a que las funciones de correlación cumplen con las condiciones:

$$c(r) = \begin{cases} -y(r) & \text{para } r < a \\ 0 & \text{para } r > a \end{cases} \quad (2.22)$$

y

$$g(r) = \begin{cases} 0 & \text{para } r < a \\ y(r) & \text{para } r > a \end{cases} \quad (2.23)$$

Por lo tanto, usando las Ecs. (2.22) y (2.23) escribimos la ecuación de Percus-Yevick, Ec. (1.87), para el fluido de esferas duras en la forma

$$y(r) = 1 + \varrho \int_{r' < a} y(r') d\mathbf{r}' - \varrho \int_{\substack{r' < a \\ |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > a}} y(r') y(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (2.24)$$

Multiplicando la ec. anterior por $x \equiv r/a$ y cambiando $y(r)$ a $y(x)$ los límites de integración cambian a $x' < 1$ y $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| > 1$, debido a la nueva escala de $u(x)$. Así se ha llevado la Ec. (2.24) a la forma

$$xy(x) = x + a^3 \varrho x \int_{x' < 1} y(x') d\mathbf{x}' - a^3 \varrho x \int_{\substack{x' < 1 \\ |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| > 1}} y(x') y(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) d\mathbf{x}' \quad (2.25)$$

donde $d\mathbf{x}' = 2\pi x'^2 \sin \theta' dx' d\theta'$. Al tomar la transformada de Laplace de $xy(x)$ y usando la relación de convolución generalizada³,

³La segunda igualdad se da al definir $r''^2 \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta'$ y por lo tanto $r' \sin \theta' d\theta' = (r''/r) dr''$.

$$f(r) \star g(r) = \int f(r')g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)d\mathbf{r}' = \frac{2\pi}{r} \int dr' r' f(r') \int_{|r-r'|}^{|r+r'|} r'' g(r'') dr'', \quad (2.26)$$

Así, la transformada de Laplace nos permite escribir la Ec. (2.25) como sigue

$$t[F(t) + G(t)] = t^{-1} [1 + 24\eta K'] - 12\eta [F(-t) - F(t)] G(t) \quad (2.27)$$

donde

$$F(t) = \frac{1}{a^2} \int_0^a r y(r) \exp(-tr/a) dr \quad (2.28)$$

$$G(t) = \frac{1}{a^2} \int_a^\infty r y(r) \exp(-tr/a) dr \quad (2.29)$$

$$K' = \frac{1}{a^3} \int_0^a r^2 y(r) dr \quad (2.30)$$

$$\eta = \frac{1}{6} \pi a^3 \varrho \quad (2.31)$$

Ahora, desarrollando la ecuación de Percus-Yevick en potencias de la densidad,

$$\begin{aligned} y(r) = & 1 + \varrho \int d\mathbf{r}' f(r') f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \varrho^2 \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \times \\ & \times f(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) f(r') f(r'') \left\{ e^{-\beta u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)} + 1 \right\} + \dots \end{aligned} \quad (2.32)$$

y dado que en este caso la función de Mayer tiene los valores

$$f(r) = \begin{cases} -1 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (2.33)$$

conseguimos que la convolución del segundo término en el lado derecho de la Ec. (2.32) nos lleve al siguiente resultado

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}' f(r') f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= 2 \frac{2\pi}{r} \int_{r/2}^a dr' r' \int_{r-r'}^{r'} dr'' r'' \\ &= 8\eta \left\{ 1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r}{a} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{a} \right)^3 \right\} \quad (\text{donde } r < 2a) \end{aligned} \quad (2.34)$$

que es igual al volumen de traslape entre dos esferas de diámetro $2a$ y separadas una distancia r cuando el centro de una tercer molécula es excluido. Por lo tanto,

$$y(r) = 1 + 8\eta \left\{ 1 - \frac{3}{4}x + \frac{1}{16}x^3 \right\} \theta(2-x) + \dots \quad (2.35)$$

Ahora se asume que la función $y(r)$ mantiene su funcionalidad al despreciar los términos de orden mayor a uno en su desarrollo del virial. Lo anterior se induce de la interpretación que conllevan las integrales de las funciones de Mayer. Esta interpretación tiene que ver con las configuraciones de partículas traslapadas, por lo que entre más partículas considere la integral menor es la probabilidad de encontrar una configuración de traslape entre ellas. Entonces, dada la forma de la Ec. (2.35) se propone un polinomio de orden tres como solución general de la función de correlación directa,

$$-c(x) = \alpha + \tau x + \gamma x^2 + \delta x^3 \quad (2.36)$$

También se puede mostrar que las derivadas⁴ de la Ec. (2.25) son continuas, para $n=0,1$ y 2 . Con ello en mente y haciendo las manipulaciones matemáticas necesarias de la ecuación de esferas duras de Percus-Yevick en el intervalo $[0, 1]$ y $[1, 2]$ se obtiene los siguiente coeficientes para la función de correlación directa:

$$\begin{aligned} \alpha &= (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4, \\ \tau &= -6\eta[1 + (1/2)\eta]^2 / (1 - \eta)^4, \\ \gamma &= 0, \\ \delta &= \eta(1 + 2\eta)^2 / 2(1 - \eta)^4 \end{aligned}$$

Con lo que,

$$c(x) = -(1 - \eta)^{-4} \{ (1 + 2\eta)^2 - 6\eta[1 + (1/2)\eta]^2 x + \eta(1 + 2\eta)^2 (1/2)x^3 \} \quad (2.38)$$

Continuando con una serie de laboriosos cálculos, sustituyendo 2.38 en 2.27, se puede encontrar la forma analítica de $g(r)$. Esto no lo hacemos pero en la referencia [12] se muestra como proceder.

2.3.2 LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA PARA UN ELECTROLITO SIMÉTRICO

También en el caso de un electrolito descrito de acuerdo con el modelo primitivo restringido y no restringido, se tiene una solución analítica de la ecuación de Percus-Yevick. En esta subsección se muestra la forma de la función de correlación directa de un electrolito simétrico. Esta función ha sido ampliamente aplicada en la teoría HNC/MSA y su forma es como sigue

$$c_{ij}(r) = c^{hs}(r) + z_i z_j c_d^{sr}(r) - \beta \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r} \quad (2.39)$$

$i, j = +, -$

⁴Usar la regla de la integral de Leibniz que da una formula para la derivación de una integral definida cuyos límites son funciones de la variable que deriva. Esta regla es

$$\frac{d}{dz} \int_{a(z)}^{b(z)} f(z, x) dx = \int_{a(z)}^{b(z)} \frac{\partial}{\partial z} f(z, x) dx + f[z, b(z)] \frac{db}{dz} - f[z, a(z)] \frac{da}{dz} \quad (2.37)$$

donde $c^{hs}(r)$ es la función de correlación directa de esfera dura dada por la Ec. (2.22), con la única diferencia que ahora $\varrho = \sum_{i=1}^2 \varrho_i$, y

$$c_a^{sr}(r) = \begin{cases} \frac{\beta e^2}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} - \frac{2\Gamma}{1+\Gamma a} + \frac{\Gamma^2 r}{(1+\Gamma a)^2} \right] & \text{para } r < a \\ 0 & \text{para } r > a \end{cases} \quad (2.40)$$

donde

$$\Gamma = \frac{1}{2a} \left\{ (1 + 2\kappa a)^{1/2} - 1 \right\} \quad (2.41)$$

2.3.3 LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA PARA UN ELECTROLITO ASIMÉTRICO

Las expresiones para las funciones de correlación directa, $c_{ij}(r_{13})$, para un electrolito asimétrico fueron obtenidas por Blum y Hiroike, a través de la cerradura MSA, y son como sigue

$$c_{ij}(r_{13}) = c_{ij}^{sr}(r_{13}) + c_{ij}^{hs}(r_{13}) - \beta \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon r_{13}} \quad (2.42)$$

donde

$$c_{ij}^{sr}(r_{13}) = \frac{e^2 \beta}{\varepsilon} d_{ij}(r_{13}) \quad (2.43)$$

donde

$$d_{ij}(r_{13}) = \begin{cases} b_{ij}^{(1)} + \frac{z_i z_j}{r_{13}} & \text{para } 0 \leq r_{13} \leq \lambda_{ij} \\ \frac{b_{ij}^{(2)} + z_i z_j}{r_{13}} - b_{ij}^{(3)} + b_{ij}^{(4)} r_{13} + b_{ij}^{(5)} r_{13}^3 & \text{para } \lambda_{ij} \leq r_{13} \leq a_{ij} \\ 0 & \text{para } a_{ij} < r_{13} \end{cases} \quad (2.44)$$

Las constantes $b_{mj}^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, 5$, son dadas por

$$b_{ij}^{(1)} = 2 \left\{ z_i \eta_j - x_i s_i + \frac{a_i}{3} s_i^2 \right\} \quad (2.45)$$

$$b_{ij}^{(2)} = (a_i - a_j) \left\{ \frac{(x_i + x_j)}{4} (s_i - s_j) - \frac{(a_i - a_j)}{16} [(\eta_i + \Gamma x_i + \eta_j + \Gamma x_j)^2 - 4\eta_i \eta_j] \right\} \quad (2.46)$$

$$b_{ij}^{(3)} = (x_i - x_j)(\eta_i - \eta_j) + (x_i^2 + x_j^2) \Gamma + (a_i + a_j) \eta_i \eta_j - \frac{1}{3} [a_i s_i^2 + a_j s_j^2] \quad (2.47)$$

$$b_{ij}^{(4)} = \frac{x_i}{a_i} s_i + \frac{x_j}{a_j} s_j + \eta_i \eta_j - \frac{1}{2} [s_i^2 + s_j^2] \quad (2.48)$$

$$b_{ij}^{(5)} = \frac{s_j}{6a_j^2} + \frac{s_i}{6a_i^2} \quad (2.49)$$

donde $s_i = \eta_i + \Gamma x_i$ con $x_i = z_i + \eta_i a_i$ y Γ es obtenida a partir de la solución de la siguiente ecuación algebraica:

$$\Gamma^2 = \frac{\pi e^2 \beta}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n \varrho_i (z_i + a_i \eta_i)^2 \quad (2.50)$$

Las η_i son obtenidas a partir de la solución del siguiente grupo de ecuaciones algebraicas

$$-(z_i + \eta_i a_i) \Gamma = \eta_i + c a_i \sum_{j=1}^n (z_j + \eta_j a_j) \quad (2.51)$$

donde

$$c = \frac{\pi}{2} \left\{ 1 - \frac{\pi}{6} \sum_{j=1}^n \varrho_j a_j^3 \right\}^{-1} \quad (2.52)$$

La función de correlación directa $c_{ij}^{hs}(r_{13})$ para una mezcla binaria de esferas duras la tomamos de la aproximación PY. Para partículas del mismo tamaño, esta es dada por

$$c_{ii}^{hs}(r_{13}) = \begin{cases} -A_i - B_i r_{13} - \delta r_{13}^3 & \text{para } r_{13} < a_{ii} \\ 0 & \text{para } r_{13} > a_{ii} \end{cases} \quad (2.53)$$

y para partículas de diferentes tamaños es dada por

$$c_{ij}^{hs}(r_{ij}) = \begin{cases} -A_i & \text{para } r_{ij} \leq \lambda_{ij} \\ -A_i - \frac{[\alpha x^2 + 4\lambda_{ij} \delta x^3 + \delta x^4]}{r_{ij}} & \text{para } \lambda_{ij} < r_{ij} \leq a_{ij} \\ 0 & \text{para } a_{ij} < r_{ij} \end{cases} \quad (2.54)$$

donde $x \equiv r_{ij} - \lambda_{ij}$.

Capítulo 3

ELECTROLITO EN PRESENCIA DE UN CAMPO CON SIMETRÍA CILÍNDRICA

Con base en la teoría de *cadena hipertejida/aproximación esférica media (HNC/MSA)*, en este capítulo se obtiene la función de distribución radial de la doble capa eléctrica cilíndrica. La teoría HNC/MSA consiste en hacer cerrada la ecuación de Ornstein-Zernike asumiendo que la correlación directa ion-ion es dada por la cerradura MSA y la correlación directa cilindro-ion es dada por la cerradura HNC. Al asumir que la concentración de la especie conformada por cilindros tiende a cero, el método directo nos permite conocer la inhomogeneidad de un electrolito cerca del cilindro cargado. Así, en la sección 3.1 se aplica la teoría HNC/MSA al modelo primitivo restringido, mientras que en la sección 3.2 se hace lo mismo para un electrolito asimétrico.

3.1 TEORÍA DE CADENA HIPERTEJIDA PARA LA DISTRIBUCIÓN DE IONES SIMÉTRICOS ALREDEDOR DE UN ELECTRODO CILÍNDRICO

En el siguiente ejemplo se aplica la aproximación de cadena hipertejida (HNC) a la distribución de iones alrededor de un *electrodo* cilíndrico [10]. El modelo primitivo restringido es usado en la simplificación teórica del sistema y el electrodo es modelado como un cilindro duro de radio R , infinitamente largo y con carga superficial σ . También pedimos que el material del cual está hecho el cilindro tenga la misma constante dieléctrica del solvente. El método directo proporciona el mecanismo teórico necesario para derivar la aproximación HNC para una doble capa cilíndrica. En este caso el método directo requiere que en el electrolito la especie hecha de cilindros duros, infinitamente largos y cargados, su concentración tienda a cero.

Sabemos que para un sistema multicomponente de P especies las ecuaciones HNC son dadas por

$$g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{m=1}^P \varrho_m \int h_{\alpha m}(\mathbf{r}_{23}) c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{31}) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.1)$$

$\alpha, \gamma = 1, 2, \dots, P$

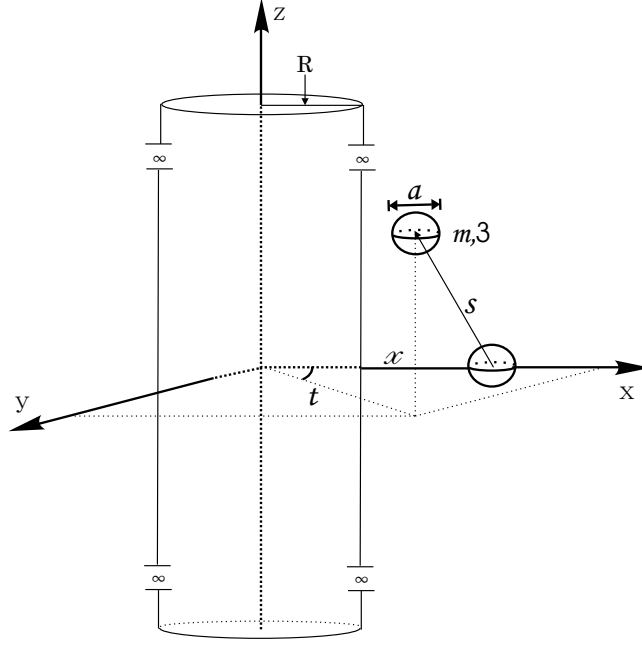


Figura 3.1: En la ecuación HNC/MSA las partículas 1 y 2 de la especie α y γ , respectivamente, se encuentran a una distancia x . Mientras que una tercer partícula de la especie m es integrada en todo el espacio excepto dentro del cilindro. La aplicación del método directo requiere que $\varrho_\alpha \rightarrow 0$.

donde $g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12}) [= h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12}) + 1]$ es la función de distribución radial de dos partículas etiquetadas 1 y 2 de la especie α y γ , respectivamente, $c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{23})$ es la función de correlación directa, ϱ_m es la concentración de la especie m y $U_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21})$ es el potencial de interacción directo.

Asumiendo que en la Ec. (3.1) la especie α corresponde a los cilindros cuya concentración $\rho_\alpha \approx 0$, y todas las otras especies corresponden a esferas duras con carga eléctrica en sus centros, la Ec. (3.1) se convierte en

$$g_{\alpha\gamma}(r_{21}) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha\gamma}(r_{21}) + \sum_{m=1}^{P-1} \varrho_m \int h_{\alpha m}(r_{23}) c_{m\gamma}(r_{31}) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.2)$$

$\gamma = 1, 2, \dots, P-1 \quad \text{y} \quad \alpha \equiv P$

Analizamos el caso de un electrolito de dos especies simétricas. Tenemos que $\gamma = 1, 2 (\equiv +, -)$, por lo que reescribimos la Ec. (3.2) como sigue

$$g_{\alpha+}(x) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha+}(x) + \varrho_+ \int h_{\alpha+}(t) c_{++}(s) d\mathbf{r}_3 + \varrho_- \int h_{\alpha-}(t) c_{-+}(s) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.3)$$

$$g_{\alpha-}(x) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha-}(x) + \varrho_+ \int h_{\alpha+}(t) c_{+-}(s) d\mathbf{r}_3 + \varrho_- \int h_{\alpha-}(t) c_{--}(s) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.4)$$

donde $r_{12} \equiv x \geq R + a/2$, $r_{23} \equiv t$ y $r_{31} \equiv s$, como se ilustra en la Figura 3.1. Resulta conveniente reexpresar las ecuaciones anteriores a partir de las siguientes definiciones

$$c_s(s) \equiv \frac{c_{++}(s) + c_{+-}(s)}{2} \quad (3.5)$$

$$c_d^{sr}(s) \equiv \frac{c_{++}(s) - c_{+-}(s)}{2} + \frac{q}{s} \quad (3.6)$$

$$h_{\alpha s}(t) \equiv \frac{h_{\alpha+}(t) + h_{\alpha-}(t)}{2} \quad (3.7)$$

$$h_{\alpha d}(t) \equiv \frac{h_{\alpha+}(t) - h_{\alpha-}(t)}{2} \quad (3.8)$$

donde $q = \beta e^2 z_+^2 / \varepsilon$. También del hecho que lejos del electrodo se cumple la condición de electroneutralidad de bulbo llegamos a que $\varrho_+ = \varrho_- (\equiv \varrho)$ y $z_+ = z_- (\equiv z)$. Así, con la condición de electroneutralidad de bulbo y las definiciones (3.5)-(3.8), las Ecs. (3.3) y (3.4) adquieren la forma

$$g_{\alpha+}(x) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha+}(x) + 2\varrho \int h_{\alpha s}(t) c_s(s) d\mathbf{r}_3 + 2\varrho \int h_{\alpha d}(t) c_d^{sr}(s) d\mathbf{r}_3 - 2q\varrho \int \frac{h_{\alpha d}(t)}{s} d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.9)$$

$$g_{\alpha-}(x) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha-}(x) + 2\varrho \int h_{\alpha s}(t) c_s(s) d\mathbf{r}_3 - 2\varrho \int h_{\alpha d}(t) c_d^{sr}(s) d\mathbf{r}_3 + 2q\varrho \int \frac{h_{\alpha d}(t)}{s} d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.10)$$

Ahora, veamos que dos de las integrales que aparecen en el último término del exponencial de las Ecs. (3.9) y (3.10) tienen solución exacta. El término al que nos referimos se escribe como

$$\int \frac{h_{\alpha d}(t)}{s} d\mathbf{r}_3 = \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \int_{-\pi}^\pi d\phi \int_{-\infty}^\infty \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi}} \quad (3.11)$$

Usando las integrales

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a + cx^2}} = \frac{1}{\sqrt{c}} \ln \left\{ \sqrt{cx} + \sqrt{a + cx^2} \right\} \quad (3.12)$$

y

$$\int_0^\pi dx \ln(a + b \cos x) = \pi \ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{2} \right) \quad (3.13)$$

la Ecuación (3.11) adquiere la forma

$$\int \frac{h_{\alpha d}(t)}{s} d\mathbf{r}_3 = \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \{ 4\pi \ln(2\xi) - 2\pi f(x, t) \} \quad (3.14)$$

donde $\xi \rightarrow \infty$ y

$$f(x, t) \equiv \ln \left(\frac{x^2 + t^2 + |x^2 - t^2|}{2} \right) \quad (3.15)$$

Otro resultado que tenemos a la mano es el potencial de interacción directo entre el cilindro y algún ion, $U_{\alpha\pm}(x)$. Podemos usar la ley de Gauss para de una forma rápida encontrar que el campo eléctrico del cilindro, con carga superficial σ y radio R , es $\frac{\sigma R}{\epsilon x}$, donde x es la distancia perpendicular al eje del cilindro. Dado que tenemos el campo obtenemos que el potencial de interacción cilindro-ion es

$$U_{\alpha i}(x) = z_i e \psi_{cil}(x) = -z_i e \frac{\sigma R}{\epsilon} \{\ln x - \ln L\} \quad (3.16)$$

donde $i = +, -$, y $L \rightarrow \infty$. Sustituyendo los resultado de las Ecs. (3.14) y (3.16) en la ecuación HNC cilíndrica, conseguimos que estas se vean como sigue

$$g_{\alpha+}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta z e \sigma R}{\epsilon} (\ln(x) - \ln(L)) + 2\varrho \int h_{\alpha s}(t) c_s(s) d\mathbf{r}_3 + 2\varrho \int h_{\alpha d}(t) c_d^{sr} d\mathbf{r}_3 - 2q\varrho \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) (4\pi \ln(2\xi) - 2\pi f(x, t)) \right\} \quad (3.17)$$

$$g_{\alpha-}(x) = \exp \left\{ -\frac{4\pi\beta z e \sigma R}{\epsilon} (\ln(x) - \ln(L)) + 2\varrho \int h_{\alpha s}(t) c_s(s) d\mathbf{r}_3 - 2\varrho \int h_{\alpha d}(t) c_d^{sr} d\mathbf{r}_3 + 2q\varrho \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) (4\pi \ln(2\xi) - 2\pi f(x, t)) \right\} \quad (3.18)$$

Estas ecuaciones aún se pueden simplificar. Para ello tomamos en cuenta la condición de electroneutralidad local la cual nos permitira eliminar los términos divergentes que aparecen en las Ecuaciones HNC cilíndricas (3.17) y (3.18). La condición de electroneutralidad local en coordenadas cilíndricas es como sigue:

$$Q = -2\pi \int_{-L}^L d\xi \int_0^\infty dt t \varrho_{elec}(t) \quad (L \rightarrow \infty) \quad (3.19)$$

$$= -4\pi L \sum_{i=+,-} z_i e \varrho_i \int_0^\infty dt t g_{\alpha i}(t) \quad (3.19)$$

$$= -4\pi L z e \varrho \int_0^\infty dt t \{g_{\alpha+}(t) - g_{\alpha-}(t)\} \quad (3.20)$$

Por otro lado, sabemos que una carga σ se distribuye uniformemente en la superficie del cilindro. Por lo que una longitud del cilindro igual a $2L$ tiene una carga

$$\begin{aligned}
Q &= 2\pi \int_{-L}^L d\xi \int_0^\infty dt \delta(t-R) t \sigma(t) \\
&= 2L \cdot 2\pi R \cdot \sigma = 4\pi LR\sigma
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Usando el hecho que $g_{\alpha+}(t) - g_{\alpha-}(t) = 2h_{\alpha d}(t)$, Ec. (3.8), conseguimos la expresión para la condición de electroneutralidad local cilíndrica,

$$\sigma R = -2ze\rho \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \tag{3.22}$$

Esto implica que en las Ecs. (3.17) y (3.18) la suma de los términos divergentes se anula. Explícitamente, esto es,

$$\frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(L) + 2 \cdot 4\pi q \rho \ln(2\xi) \underbrace{\int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t)}_{= -\sigma R/(2ez\rho)} \tag{3.23}$$

$$= \frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} [\ln(L) - \ln(2\xi)] \rightarrow 0 \quad \text{cuando } L, \xi \rightarrow \infty \tag{3.24}$$

Consecuentemente, así hemos llegado a las *ecuaciones HNC para una doble capa cilíndrica*

$$\begin{aligned}
g_{\alpha+}(x) &= \exp \left\{ \frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + 2\rho \int c_s(s) h_{\alpha s}(t) d\mathbf{r}_3 + 2\rho \int c_d^{sr}(s) h_{\alpha d}(t) d\mathbf{r}_3 \right. \\
&\quad \left. + 4\pi \rho q \int_0^\infty dt t f(x, t) h_{\alpha d}(t) \right\}
\end{aligned} \tag{3.25}$$

y

$$\begin{aligned}
g_{\alpha-}(x) &= \exp \left\{ -\frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + 2\rho \int c_s(s) h_{\alpha s}(t) d\mathbf{r}_3 - 2\rho \int c_d^{sr}(s) h_{\alpha d}(t) d\mathbf{r}_3 \right. \\
&\quad \left. - 4\pi \rho q \int_0^\infty dt t f(x, t) h_{\alpha d}(t) \right\}
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Para finalizar esta sección veamos que las ecuaciones HNC cilíndricas son consistente con el comportamiento de la función de distribución radial en el límite $x \rightarrow \infty$ ($g_{\alpha\pm}(x) \rightarrow 1$). Partimos por observar que cuando $x \rightarrow \infty$ entonces $s \rightarrow \infty$ y las funciones de correlación $c_s(s)$ y $c_d^{sr}(s)$ se aproxima a cero debido a que las funciones de correlación directa $c_{+\pm}$ y $c_{-\pm}$ son funciones de corto alcance. Con esta observación y dado que en este caso $f(x, t) \approx \ln(x^2)$, las ecuaciones HNC para la doble capa cilíndrica se ven como sigue

$$g_{\alpha\pm}(x) = \exp \left\{ \pm \frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) \pm 4\pi q \rho \ln(x^2) \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \right\} \tag{3.27}$$

Al sustituir el resultado de la Ec. (3.22) se concluye que

$$g_{\alpha\pm}(x) = \exp \left\{ \pm \frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) [1 - 1] \right\} = e^0 = 1 \quad (3.28)$$

Esto muestra una parte importantante de la consistencia de la ecuación HNC cilíndrica con la teoría de funciones de distribución.

3.1.1 LÍMITE CUANDO $R \rightarrow \infty$

En el siguiente caso límite el radio del cilindro, R , lo hacemos infinitamente largo. En este caso, a continuación mostramos que las ecuaciones HNC para la doble capa cilíndrica se reducen a las ecuaciones HNC para la doble capa plana.

Primero, ubicamos a los iones en un sistema de referencia que se encuentre en la superficie del cilindro: $x_o \equiv x - R$ y $t_o \equiv t - R$. Ahora la distancia entre el cilindro y los iones es tomada a partir de la superfie del cilindro. También, definimos la variable $l \equiv t\phi$. Estas nuevas variables implican que $d\mathbf{r}_3 = dt_o dl d\xi$ y $-R \leq t_o < \infty$, $l \leq |\pi(R + t_o)|$ y $-\infty < \xi < \infty$. Debido a que el nuevo sistema de coordenadas no altera la distancia entre la superficie del cilindro y los iones tenemos que

$$g_{\alpha\pm}(t) = g_{\alpha\pm}(t_o) \quad (3.29)$$

$$g_{\alpha\pm}(x) = g_{\alpha\pm}(x_o) \quad (3.30)$$

de donde también se cumple que $h_{\alpha d}(t) = h_{\alpha d}(t_o)$. Con la previa consideración y en el nuevo sistema de coordenadas, la Ec. (3.25) se puede escribir como sigue

$$\begin{aligned} g_{\alpha+}(x_o) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(x_o + R) + 2\rho \int_{-R}^{\infty} dt_o \int_{-\pi(R+t_o)}^{\pi(R+t_o)} dl \int_{-\infty}^{\infty} d\xi c_s(s) h_{\alpha s}(t_o) \right. \\ \left. + 2\rho \int_{-R}^{\infty} dt_o \int_{-\pi(R+t_o)}^{\pi(R+t_o)} dl \int_{-\infty}^{\infty} d\xi c_d^{sr}(s) h_{\alpha d}(t_o) \right. \\ \left. + 4\pi \rho q \int_{-R}^{\infty} dt_o (t_o + R) f(x_o, t_o) h_{\alpha d}(t_o) \right\} \quad \text{para } x_o \geq a/2 \quad (3.31) \end{aligned}$$

donde

$$s^2 = \xi^2 + (R + x_o)^2 + (R + t_o)^2 - 2(R + x_o)(R + t_o) \cos \left(\frac{l}{R + t_o} \right) \quad (3.32)$$

$$f(x_o, t_o) = \ln \left\{ \frac{1}{2} [(R + x_o)^2 + (R + t_o)^2 + |(R + x_o)^2 - (R + t_o)^2|] \right\} \quad (3.33)$$

Con la finalidad de tomar el límite cuando $R \rightarrow \infty$ hacemos un desarrollo de Taylor de la función $f(x_o, t_o)$,

$$f(x_o, t_o) = \ln(R^2) + \ln \left\{ 1 + \frac{x_o + t_o}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{x_o^2 + t_o^2}{R^2} \right) + \left| \left(\frac{x_o - t_o}{R} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{x_o^2 - t_o^2}{R^2} \right) \right| \right\} \quad (3.34)$$

y también de la función

$$\ln(x_o + R) = \ln(R) + \ln(1 + x_o/R) \quad (3.35)$$

Si la aproximación del desarrollo la tomamos despreciando los términos con potencias mayores que 1 para $1/R$, conseguimos que

$$f(x_o, t_o) \approx \ln(R^2) + \frac{x_o + t_o + |x_o - t_o|}{R} \quad (3.36)$$

$$\ln(x_o + R) \approx \ln(R) + x_o/R \quad (3.37)$$

Con estas aproximaciones y usando la condición de electroneutralidad local cilíndrica, Ec. (3.22), se puede simplificar la Ecuación (3.31). Haciendo el algebra necesaria, la ecuación HNC cilíndrica a la que se llega es

$$g_{\alpha+}(x_o) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta ez\sigma}{\varepsilon} x_o + 2\varrho \int_{-\infty}^{\infty} dt_o \int_{-\infty}^{\infty} dl \int_{-\infty}^{\infty} d\xi c_s(s) h_{\alpha s}(t_o) + 2\varrho \int_{-\infty}^{\infty} dt_o \int_{-\infty}^{\infty} dl \times \int_{-\infty}^{\infty} d\xi c_d^{sr}(s) h_{\alpha d}(t_o) + 4\pi\varrho q \int_{-\infty}^{\infty} dt_o h_{\alpha d}(t_o) [x_o + t_o + |x_o - t_o|] \right\} \quad (3.38)$$

donde ahora s , dada por la Ec. (3.32), se aproxima a

$$s^2 \approx \xi^2 + (x_o - t_o)^2 + l^2 \quad (3.39)$$

ya que cuando $R \rightarrow \infty$ la función $\cos\left(\frac{l}{R+t_o}\right) \approx 1 - \frac{1}{2!} \left(\frac{l}{R+t_o}\right)^2$. Omitiendo el subíndice, o , y haciendo el cambio a coordenadas polares, $(\xi, l, t) \rightarrow (s, \theta, t)$ tal que $d\xi dl dt \rightarrow s ds d\theta dt$, llegamos al resultado esperado,

$$g_{\alpha+}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta ez\sigma}{\varepsilon} x + 2\pi\varrho \int_{-\infty}^{\infty} dt h_{\alpha s}(t) \int_{|x-t|}^{\infty} ds s c_s(s) + 2\pi\varrho \int_{-\infty}^{\infty} dt h_{\alpha d}(t) \times \int_{|x-t|}^{\infty} ds s c_d^{sr}(s) + 4\pi\varrho q \int_{-\infty}^{\infty} dt h_{\alpha d}(t) [x + t + |x - t|] \right\} \quad (3.40)$$

Similarmente, se puede mostrar que

$$g_{\alpha-}(x) = \exp \left\{ -\frac{4\pi\beta ez\sigma}{\varepsilon} x + 2\pi\varrho \int_{-\infty}^{\infty} dt h_{\alpha s}(t) \int_{|x-t|}^{\infty} ds s c_s(s) - 2\pi\varrho \int_{-\infty}^{\infty} dt h_{\alpha d}(t) \times \int_{|x-t|}^{\infty} ds s c_d^{sr}(s) - 4\pi\varrho q \int_{-\infty}^{\infty} dt h_{\alpha d}(t) [x + t + |x - t|] \right\} \quad (3.41)$$

Las Ecs. (3.40) y (3.41), validas para $x \geq a/2$, son conocidas como las *ecuaciones HNC para la doble capa plana*.

3.1.2 LÍMITE DE IONES PUNTUALES

Otro caso límite de interés se da cuando se hace tender a cero el diametro de los iones, $a = 0$. Cuando tenemos iones puntuales la función de correlación directa de la aproximación MSA es dada por

$$c_{ij}(s) = -\beta \frac{z_i z_j e^2}{s} \quad (3.42)$$

donde $i, j = +, -$. La función $c_{ij}(s)$ implica que $c_s(s)$ y $c_d^{sr}(s)$ son igual a cero. Por lo que en el límite en el cual el diametro de los iones es igual a cero, las Ecuaciones (3.25) y (3.26) se reducen a

$$g_{\alpha+}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + 4\pi\varrho q \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) f(x, t) \right\} \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} g_{\alpha-}(x) &= \{g_{\alpha+}(x)\}^{-1} \\ x &\geq R \end{aligned} \quad (3.44)$$

A partir de la definición (3.15) se puede escribir la Ec. (3.43) de la siguiente forma

$$g_{\alpha+}(x) = \exp \left\{ \frac{4\pi\beta ez\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + 8\pi\varrho q \int_0^x dt t h_{\alpha d}(t) \ln(x) + 8\pi\varrho q \int_x^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \ln(t) \right\} \quad (3.45)$$

Reescribimos la Ec. (3.22) como sigue

$$\int_0^x dt t h_{\alpha d}(t) = -\frac{\sigma R}{2ze\varrho} - \int_x^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \quad (3.46)$$

y lo sustituimos en la Ec. (3.45) para obtener que

$$g_{\alpha+}(x) = \exp \left\{ -8\pi\varrho q \int_x^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \ln(x/t) \right\} \quad (3.47)$$

Por otro lado, a continuación vemos que el potencial electrostático medio, $\psi(x)$, esta relacionado con la Ec. (3.47). El potencial eléctrico medio es dado por la suma del potencial generado por la distribución de la carga del electrolito más el potencial del cilindro:

$$\psi(x) = \psi_{elec}(x) + \psi_{cil}(x) \quad (3.48)$$

Primero, encontramos el potencial eléctrico del electrolito. Por la geometría del sistema el electrolito distribuye su carga con simetría cilíndrica de acuerdo con la ecuación

$$\varrho_{elec}(t) = e \sum_{i=+,-} z_i \varrho_i g_{\alpha i}(t) = 2ez\varrho h_{\alpha d}(t) \quad (3.49)$$

La cual sustituimos en la forma integral del potencial electrostático del electrolito, $\psi_{elec}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\varepsilon} \int_V \frac{\varrho_{elec}(\mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|}$, quedandonos que

$$\psi_{elec}(x) = \frac{2ez\varrho}{4\pi\varepsilon} \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \int_{-\pi}^\pi d\phi \int_{-\infty}^\infty \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi}} \quad (3.50)$$

Las integrales de la expresión anterior ya las simplificamos anteriormente en la Ec. (3.14). Empleando ese resultado llegamos a que

$$\psi_{elec}(x) = \frac{2ez\varrho}{\varepsilon} \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \left\{ \ln(2\xi) - \frac{1}{2} f(x, t) \right\} \quad (\xi \rightarrow \infty) \quad (3.51)$$

Ahora, el potencial del cilindro que ya lo dimos en la Ec. (3.16). Este potencial se puede reexpresar usando la condición de electroneutralidad local cilíndrica y queda como

$$\psi_{cil}(x) = \frac{2ze\varrho}{\varepsilon} \int_0^\infty dt t h_{\alpha d}(t) \{ \ln(x) - \ln(L) \} \quad (L \rightarrow \infty) \quad (3.52)$$

Por lo tanto, cuando $t > x$, el potencial eléctrico medio es

$$\psi(x) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_x^\infty dt t \ln(x/t) \sum_{i=1}^P z_i \varrho_i g_{\alpha i}(t) \quad (3.53)$$

Resultado que al compara con la Ec. (3.47) nos lleva a que las función de distribución radial de los cationes y aniones son

$$g_{\alpha+}(x) = \exp(-ez\beta\psi(x)) \quad (3.54)$$

y

$$g_{\alpha-}(x) = \exp(ez\beta\psi(x)) \quad (3.55)$$

respectivamente. El Laplaciano en coordenadas cilíndricas del potencial electrostático promedio es

$$\nabla^2 \psi(x) = \frac{1}{x} \frac{d\psi(x)}{dx} + \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \quad (3.56)$$

Si en esta ecuación $g_{\alpha+}$ y $g_{\alpha-}$ son dadas por las Ecs. (3.54) y (3.55), tenemos que las derivadas de la Ec. (3.56) son

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon x} \int_x^\infty dt t \left(\sum_{i=+,-} z_i \varrho_i g_{\alpha i}(t) \right) \quad (3.57)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\varepsilon x^2} \int_x^\infty dt t \left(\sum_{i=+,-} z_i \varrho_i g_{\alpha i}(t) \right) - \frac{4\pi e}{\varepsilon} \sum_{i=+,-} z_i \varrho_i g_{\alpha i}(x) \quad (3.58)$$

Por lo tanto,

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{4\pi e}{\varepsilon} \sum_{i=+,-} z_i \varrho_i g_{\alpha i}(x) \quad (3.59)$$

La ecuación anterior es la *ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann* para la distribución de iones puntuales alrededor de un electrodo cilíndrico, en su forma diferencial. Así, las Ecs. (3.43) y (3.45) son la forma integral de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Finalmente, mencionamos que al hacer un desarrollo a primer orden de las Ecs. (3.43) y (3.45) se puede obtener la versión integral de la teoría de Debye-Hückel.

3.2 TEORÍA DE CADENA HIPERTEJIDA PARA LA DISTRIBUCIÓN DE IONES ASIMÉTRICOS ALREDEDOR DE UN COLOIDE CILÍNDRICO

En esta sección se generaliza la aproximación HNC que se hizo con el electrodo más electrolito simétrico. Ahora consideramos como simplificación del sistema el *modelo primitivo no restringido* y, nuevamente, el método directo proporciona el mecanismo teórico necesario para derivar las ecuaciones HNC para una doble capa cilíndrica de electrolitos asimétricos. Entonces, el electrolito es asimétrico en tamaño y en carga, el cilindro de radio R es duro, infinitamente largo, con carga superficial σ y su concentración tiende a cero. También pedimos que la constante dieléctrica del cilindro sea igual a la del solvente.

Si en el solvente hay P especies iónicas, a continuación, investigamos el caso en el que $P - 1$ especies iónicas son las componentes de un electrolito y la especie restante corresponde a contraiones, resultado de la disociación de un polielectrolito. Por lo que el cilindro cargado es un macroion. Los resultados que se obtengan también se pueden interpretar como los de un electrodo cilíndrico dentro de un electrolito de P especies iónicas asimétricas.

Como sabemos, la ecuación de cadena hipertejida, para un sistema multicomponente de $P + 1$ especies, es dada por

$$g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{m=1}^{P+1} \varrho_m \int h_{\alpha m}(\mathbf{r}_{13}) c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.60)$$

$\alpha, \gamma = 1, 2, \dots, P + 1$

donde $g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{12})$ es la función de distribución radial de dos partículas etiquetadas 1 y 2 de la especie α y γ , respectivamente, $c_{m\gamma}(\mathbf{r}_{23})$ es la función de correlación directa, ϱ_m es la concentración de la especie m y $U_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_{21})$ es el potencial de interacción directo.

Asumiendo que en la Ec. (3.60) la especie α es la especie $P + 1$ que corresponde a los cilindros cuya concentración $\rho_\alpha \approx 0$, y todas las otras especies corresponden a esferas duras con carga eléctrica en sus centros, el método directo nos permite escribir la Ec. (3.60) como

$$g_{\alpha\gamma}(r_{21}) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha\gamma}(r_{21}) + \sum_{m=1}^P \varrho_m \int h_{\alpha m}(r_{13}) c_{m\gamma}(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \right\} \quad (3.61)$$

$\gamma = 1, 2, \dots, P \quad \text{y} \quad \alpha \equiv P + 1$

Ya que la partícula α impone en el problema simetría cilíndrica en torno a su eje, escribimos la Ecuación (3.61) de la siguiente forma

$$g_{\alpha j}(x) = \exp \left\{ -\beta U_{\alpha j}(x) + \sum_{m=1}^P \varrho_m \int h_{\alpha m}(t) c_{mj}(s) t dt d\phi d\xi \right\} \quad (3.62)$$

$j = 1, 2, \dots, P \quad \text{y} \quad \alpha \equiv P + 1$

donde las expresiones para la función de correlación directa, $c_{mj}(s)$, para un electrolito asimétrico en bulto son tomadas de los resultados obtenidos por Blum y Hiroike a través de la cerradura MSA. Estas expresiones son dadas por

$$c_{mj}(s) = \frac{e^2 \beta}{\varepsilon} d_{mj}(s) + c_{mj}^{hs}(s) - \beta \frac{z_m z_j e^2}{\varepsilon s} \quad (3.63)$$

y su forma explícita es dada en la sección 2.3.3. También, como en la Ec. (3.16), $U_{\alpha j}$ es el potencial de interacción directo cilindro-ion,

$$U_{\alpha j}(x) = -z_j e \frac{\sigma R}{\varepsilon} \{ \ln x - \ln L \} \quad (L \rightarrow \infty) \quad (3.64)$$

Si al término de la sumatoria en la Ec. (3.62) le llamamos I y en este sustituimos la Ec. (3.63), conseguimos la siguiente expresión

$$\begin{aligned} I &= \sum_{m=1}^P \varrho_m \int_0^\infty dt t h_{\alpha m}(t) \int_{-\pi}^\pi d\phi \int_{-\infty}^\infty d\xi \left\{ \frac{\beta e^2}{\varepsilon} d_{mj}(s) + c_{mj}^{hs}(s) - \beta \frac{z_m z_j e^2}{\varepsilon s} \right\} \\ &= \sum_{m=1}^P \varrho_m \int_0^\infty dt t h_{\alpha m}(t) \left\{ \frac{\beta e^2}{\varepsilon} D_{mj}(t, x) + K_{mj}(t, x) \right. \\ &\quad \left. - \beta \frac{z_m z_j e^2}{\varepsilon} \int_{-\pi}^\pi d\phi \int_{-\infty}^\infty d\xi \frac{1}{s} \right\} \end{aligned} \quad (3.65)$$

donde

$$D_{mj}(t, x) = \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} d\phi \int_{-\xi_{max}}^{\xi_{max}} d\xi d_{mj}(s) \quad (3.66)$$

donde

$$\xi_{max} = \sqrt{a_{mj}^2 - x_2 - t_2 + 2xt \cos \phi} \quad (3.67)$$

y

$$\phi_{max} = \arccos\left(\frac{x^2 + t^2 - a_{mj}^2}{2xt}\right) \quad (3.68)$$

También, análogamente escribimos

$$K_{mj}(t, x) = \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} d\phi \int_{-\xi_{max}}^{\xi_{max}} d\xi c_{mj}^{hs}(s) \quad (3.69)$$

Los límites de integración de las Ecs. (3.66) y (3.69) son debidos a que $d_{mj}(s)$ y $c_{mj}^{hs}(s)$ son diferentes de cero solamente cuando $s < a_{mj}$.

El último término de la Ec. (3.65) es igual al dado en la Ec. (3.14), y vale para $s > a_{mj}$. Ya en la Ec. (3.14) encontramos que

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{1}{s} = 4\pi \ln(2L) - 2\pi f(x, t) \quad (3.70)$$

Por otro lado, a partir de la condición de electroneutralidad local se llega a que

$$\sigma R = -e \sum_{m=1}^P z_m \varrho_m \int_0^{\infty} dt t g_{\alpha m}(t) \quad (3.71)$$

Usando la condición de electroneutralidad de bulto la Ec. (3.71) es igual a

$$\sigma R = -e \sum_{m=1}^P z_m \varrho_m \int_0^{\infty} dt t h_{\alpha m}(t) \quad (3.72)$$

Por lo tanto, sustituyendo las Ecs. (3.64) y (3.65) en la Ec. (3.62) y con la ayuda de (3.72), logramos expresar las ecuaciones HNC cilíndrica de la siguiente forma

$$g_{\alpha j}(x) = \exp \left\{ 4\pi\beta z_j e \frac{\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + \sum_{m=1}^P \varrho_m \int_0^{\infty} dt t h_{\alpha m}(t) \left[\frac{\beta e^2}{\varepsilon} D_{mj}(t, x) + K_{mj}(t, x) + 2\pi\beta \frac{z_m z_j e^2}{\varepsilon} f(x, t) \right] \right\} \quad (3.73)$$

$j = 1, 2, \dots, P \quad \text{y} \quad x > R + a_j/2$

Las ecuaciones anteriores son las *ecuaciones HNC de la doble capa cilíndrica de un electrolito asimétrico*.

Recordando que $h_{\alpha m}(t) = -1$ cuando $0 \leq t \leq R + a_m/2$, también se pueden expresar las Ecs. HNC de la doble capa cilíndrica como sigue

$$\begin{aligned}
g_{\alpha j}(x) = \exp \left\{ 4\pi\beta z_j e \frac{\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + \tilde{A}_j(x) + \sum_{m=1}^P \varrho_m \int_{R+a_m/2}^{\infty} dt t h_{\alpha m}(t) \left[\frac{\beta e^2}{\varepsilon} D_{mj}(t, x) \right. \right. \\
\left. \left. + K_{mj}(t, x) + 2\pi\beta \frac{z_m z_j e^2}{\varepsilon} f(x, t) \right] \right\} \\
j = 1, 2, \dots, P \quad y \quad x > R + a_j/2
\end{aligned} \tag{3.74}$$

donde

$$\tilde{A}_j(x) = \sum_{m=1}^P \varrho_m \int_0^{R+a_m/2} dt t \left\{ \frac{\beta e^2}{\varepsilon} D_{mj}(t, x) + K_{mj}(t, x) + 2\pi\beta \frac{z_m z_j e^2}{\varepsilon} f(x, t) \right\} \tag{3.75}$$

3.2.1 INTEGRACIÓN DE LOS KERNELES

A continuación se trata el caso especial en el que las especies iónicas son las de un electrolito de dos especies, simétrico en diámetro y en carga, y un contraion. La restricción sobre los diámetros es,

$$a \equiv a_j \leq a_c \tag{3.76}$$

donde a_j , $j = +, -$, es el diámetro de las especies del electrolito y a_c es el diámetro del contraion. También definimos $z_+ = -z_- \equiv z$ como la valencia del electrolito. Con ello, para el electrolito simplemente reescribimos la Ec. (3.74) como

$$\begin{aligned}
g_{\alpha \pm}(x) = \exp \left\{ \pm 4\pi\beta z e \frac{\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + \tilde{A}_{\pm}(x) + \sum_{m=+,-,c} \varrho_m \int_{R+a_m/2}^{\infty} dt t h_{\alpha m}(t) \times \right. \\
\left. \left[\frac{\beta e^2}{\varepsilon} D_{m\pm}(t, x) + K_{m\pm}(t, x) \pm 2\pi\beta \frac{z_m z_{\pm} e^2}{\varepsilon} f(x, t) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{3.77}$$

donde $x > R + a_{\pm}/2$. De igual manera para el contraion,

$$\begin{aligned}
g_{\alpha c}(x) = \exp \left\{ 4\pi\beta z_c e \frac{\sigma R}{\varepsilon} \ln(x) + \tilde{A}_c(x) + \sum_{m=+,-,c} \varrho_m \int_{R+a_m/2}^{\infty} dt t h_{\alpha m}(t) \times \right. \\
\left. \left[\frac{\beta e^2}{\varepsilon} D_{mc}(t, x) + K_{mc}(t, x) + 2\pi\beta \frac{z_m z_c e^2}{\varepsilon} f(x, t) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{3.78}$$

donde $x > R + a_c/2$. Las funciones de correlación directa de corto alcance que deben ser integradas en los kernels de las Ecs. (3.77) y (3.78) son: $c_{mj}^{sr}(s)$ y $c_{mj}^{hs}(s)$, con $m, j = +, -, c$. Entre ellas las funciones simétricas están dadas por $m = j$ y el resto son las asimétricas.

Dado que conocemos las expresiones de las funciones de correlación de corto alcance, Ecs. (2.43) y (2.54), a continuación procedemos a la integración de los kernels. Primero, el kernel dado por la Ec. (3.66) es

$$D_{mj}(t, x) = \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} d\phi \int_{-\xi_{max}}^{\xi_{max}} d\xi d_{mj}(s) \quad (3.79)$$

donde, de acuerdo con la Ec. (2.44),

$$d_{mj}(s) = \begin{cases} b_{mj}^{(1)} + \frac{z_m z_j}{s} & \text{para } 0 \leq s \leq \lambda_{mj} \\ \frac{b_{mj}^{(2)} + z_m z_j}{s} - b_{mj}^{(3)} + b_{mj}^{(4)} s + b_{mj}^{(5)} s^3 & \text{para } \lambda_{mj} \leq s \leq a_{mj} \\ 0 & \text{para } a_{mj} < s \end{cases} \quad (3.80)$$

donde $\lambda_{mj} = |a_m - a_j|/2$ y $b_{mj}^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, 5$, son constantes cuya forma explicita se encuentra en la sección 2.3.3.

Cuando $0 \leq s \leq \lambda_{mj}$ el rango de integración para ξ es $-\xi_{\lambda, max} \leq \xi \leq \xi_{\lambda, max}$, donde

$$\xi_{\lambda, max} = \sqrt{\lambda_{mj}^2 - x^2 - t^2 + 2xt \cos \phi} \quad (3.81)$$

La integral de la Ec. (3.12) nos permite encontrar que

$$\begin{aligned} \int_{-\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{\lambda, max}} d\xi d_{mj}(s) &= 2b_{mj}^{(1)} \sqrt{\lambda_{mj}^2 - x^2 - t^2 + 2xt \cos \phi} \\ &\quad + 4z_m z_j \ln \left\{ \frac{\lambda_{mj} + \sqrt{\lambda_{mj}^2 - x^2 - t^2 + 2xt \cos \phi}}{\sqrt{x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi}} \right\} \end{aligned} \quad (3.82)$$

Cuando $\lambda_{mj} \leq s \leq a_{mj}$ debemos integrar ξ en $\xi_{\lambda, max} \leq |\xi| \leq a_{mj}$. La integral que debemos resolver es

$$\begin{aligned} \int_{\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi d_{mj}(s) &= \int_{\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi \left\{ \frac{b_{mj}^{(2)} + z_m z_j}{\sqrt{\xi^2 + x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi}} + b_{mj}^{(4)} \sqrt{\xi^2 + x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi} \right. \\ &\quad \left. - b_{mj}^{(3)} + b_{mj}^{(5)} [\xi^2 + x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi]^{3/2} \right\} \end{aligned} \quad (3.83)$$

Por lo que utilizamos los resultados siguientes

$$\int d\xi \sqrt{\xi^2 + a^2} = \frac{1}{2} \xi \sqrt{\xi^2 + a^2} + \frac{1}{2} a^2 \ln \left(\xi + \sqrt{\xi^2 + a^2} \right) \quad (3.84)$$

y

$$\int d\xi (\xi^2 + a^2)^{3/2} = \frac{1}{4} \xi (\xi^2 + a^2)^{3/2} + \frac{3}{8} a^2 \xi \sqrt{\xi^2 + a^2} + \frac{3}{8} a^4 \ln \left(\xi + \sqrt{\xi^2 + a^2} \right) \quad (3.85)$$

La solución que se obtiene es

$$\begin{aligned}
\int_{\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi d_{mj}(s) &= 4 \left(b_{mj}^{(2)} + z_m z_j \right) \ln \left(\frac{a_{mj} + \xi_{max}}{\lambda_{mj} + \xi_{\lambda, max}} \right) - 2b_{mj}^{(3)} \{ \xi_{max} - \xi_{\lambda, max} \} \\
&+ 2b_{mj}^{(4)} \left\{ \frac{a_{mj}}{2} \xi_{max} - \frac{\lambda_{mj}}{2} \xi_{\lambda, max} + \frac{a^2}{2} \ln \left(\frac{a_{mj} + \xi_{max}}{\lambda_{mj} + \xi_{\lambda, max}} \right) \right\} \\
&+ 2b_{mj}^{(5)} \left\{ \frac{a_{mj}^3}{4} \xi_{max} - \frac{\lambda_{mj}^3}{4} \xi_{\lambda, max} + \frac{3a^2}{8} a_{mj} \xi_{max} - \frac{3a^2}{8} \lambda_{mj} \xi_{\lambda, max} \right. \\
&\left. + \frac{3a^4}{8} \ln \left(\frac{a_{mj} + \xi_{max}}{\lambda_{mj} + \xi_{\lambda, max}} \right) \right\} \quad (3.86)
\end{aligned}$$

Por otro lado, a continuación procedemos a integrar el kernel de la Ec. (3.69),

$$K_{mj}(t, x) = \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} d\phi \int_{-\xi_{max}}^{\xi_{max}} d\xi c_{mj}^{hs}(s) \quad (3.87)$$

la función de correlación $c_{mj}^{hs}(s)$, Ec. (2.54), para partículas de diferentes tamaños es dada por

$$c_{mj}^{hs}(s) = \begin{cases} -A_m & \text{para } s \leq \lambda_{mj} \\ -A_m - \frac{[\alpha^2 + 4\lambda_{mj}\delta x^3 + \delta x^4]}{s} & \text{para } \lambda_{mj} < s \leq a_{mj} \\ 0 & \text{para } a_{mj} < s \end{cases} \quad (3.88)$$

donde $x \equiv s - \lambda_{mj}$. Según la definición previa, cuando $\lambda_{mj} < s \leq a_{mj}$ también podemos expresar $c_{mj}^{hs}(s)$ de la siguiente forma

$$c_{mj}^{hs}(s) = -A_m + (3\delta\lambda_{mj}^4 - \alpha\lambda_{mj}^2) s^{-1} + (2\alpha\lambda_{mj} - 8\delta\lambda_{mj}^3) + (6\delta\lambda_{mj}^2 - \alpha) s + \delta s^3 \quad (3.89)$$

Primero, cuando $0 \leq s \leq \lambda_{mj}$ es directo obtener

$$\int_{-\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{\lambda, max}} d\xi c_{mj}^{hs}(s) = -2A_m \sqrt{\lambda^2 - x^2 - t^2 + 2xt \cos \phi} = -2A_m \xi_{\lambda, max} \quad (3.90)$$

Ahora, cuando $\lambda_{mj} < s \leq a_{mj}$ la integral para ξ que debemos resolver es

$$\begin{aligned}
\int_{-\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi c_{mj}^{hs}(s) &= \int_{-\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi \left\{ -A_m + (3\delta\lambda_{mj}^4 - \alpha\lambda_{mj}^2) s^{-1} + (2\alpha\lambda_{mj} - 8\delta\lambda_{mj}^3) \right. \\
&\left. + (6\delta\lambda_{mj}^2 - \alpha) s + \delta s^3 \right\} \quad (3.91)
\end{aligned}$$

donde, como sabemos, $\sqrt{\xi^2 + x^2 + t^2 - 2xt \cos \phi}$. Si comparamos la Ec. (3.91) con la Ec. (3.83) vemos que son básicamente la misma integral salvo los factores constanstes. Por lo tanto la solución es como sigue

$$\begin{aligned}
\int_{\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi c_{mj}^{hs}(s) &= 4(3\delta\lambda_{mj}^4 - \alpha\lambda_{mj}^2) \ln\left(\frac{a_{mj} + \xi_{max}}{\lambda_{mj} + \xi_{\lambda, max}}\right) + [2(2\alpha\lambda_{mj} - 8\delta\lambda_{mj}^3) - A_m] \times \\
&\quad \{\xi_{max} - \xi_{\lambda, max}\} + 2(6\delta\lambda_{mj}^2 - \alpha) \left\{ \frac{a_{mj}}{2}\xi_{max} - \frac{\lambda_{mj}}{2}\xi_{\lambda, max} \right. \\
&\quad \left. + \frac{a^2}{2} \ln\left(\frac{a_{mj} + \xi_{max}}{\lambda_{mj} + \xi_{\lambda, max}}\right) \right\} + 2\delta \left\{ \frac{a_{mj}^3}{4}\xi_{max} - \frac{\lambda_{mj}^3}{4}\xi_{\lambda, max} + \frac{3a^2}{8}a_{mj}\xi_{max} \right. \\
&\quad \left. - \frac{3a^2}{8}\lambda_{mj}\xi_{\lambda, max} + \frac{3a^4}{8} \ln\left(\frac{a_{mj} + \xi_{max}}{\lambda_{mj} + \xi_{\lambda, max}}\right) \right\} \quad (3.92)
\end{aligned}$$

Finalmente, la integral sobre la variable angular ϕ no se puede realizar exactamente. Sin embargo, para los fines prácticos que perseguimos, las soluciones son encontradas a través de métodos numéricos. Por lo tanto, en la tesis estamos limitados a escribir los kernels como la integral de la variable ϕ . Para ello, definimos las soluciones de las integrales (3.86) y (3.92) como

$$\int_{\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi d_{mj}(s) \equiv \tilde{d}(t, x, \phi) \quad (3.93)$$

$$\int_{\xi_{\lambda, max}}^{\xi_{max}} d\xi c_{mj}^{hs}(s) \equiv \tilde{c}(t, x, \phi) \quad (3.94)$$

Con estas definiciones conseguimos escribir los kernels para dos de las especies, m y j asimétricas, de la siguiente forma

$$D_{mj}(t, x) = \begin{cases} 2 \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} \left\{ b_{mj}^{(1)} \xi_{\lambda, max} + z_m z_j \ln\left(\frac{\lambda_{mj} + \xi_{\lambda, max}}{\lambda_{mj} - \xi_{\lambda, max}}\right) \right\} & \text{para } 0 \leq s \leq \lambda_{mj} \\ 2 \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} \tilde{d}(t, x, \phi) & \text{para } \lambda_{mj} < s \leq a_{mj} \\ 0 & \text{para } a_{mj} < s \end{cases} \quad (3.95)$$

y

$$K_{mj}(t, x) = \begin{cases} -2A_m \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} \xi_{\lambda, max} & \text{para } 0 \leq s \leq \lambda_{mj} \\ 2 \int_{-\phi_{max}}^{\phi_{max}} \tilde{c}(t, x, \phi) & \text{para } \lambda_{mj} < s \leq a_{mj} \\ 0 & \text{para } a_{mj} < s \end{cases} \quad (3.96)$$

Para terminar mencionamos que las Ecs. (3.95) y (3.96) se reducen al caso simétrico, ecuaciones de Waismann y Lebowitz, cuando $\lambda_{mj} = a_{mj}$.

Capítulo 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA TEORÍA HNC/MSA APLICADA AL ENTORNO ELECTROLÍTICO DEL ADN

En el capítulo anterior se derivó la ecuación de la doble capa eléctrica para una partícula coloidal cilíndrica inmersa en un electrolito asimétrico, Ec. (3.74). En este Capítulo se dan y discuten soluciones de esta ecuación, las cuales se obtuvieron usando el método de elemento finito (ver Apéndice C). En la aplicación de este método necesitamos dar como entrada los valores de los parámetros que aparecen en la Ec. (3.74). Para ello hemos tomado como sistema de interés el entorno electrolítico del ADN (este sistema ya fue descrito en la sección 0.3), cuyo modelo simplificado es el de un cilindro duro e infinito con una densidad de carga superficial constante, σ , más el modelo primitivo aplicado al electrolito. A partir de este modelo tomamos los siguientes valores de los parámetros¹:

densidad de carga superficial del ADN (σ)	-0.150 C/m^2
radio del ADN (R)	10 \AA
diámetro de las poliaminas (a_c)	8 \AA
diámetro del Cl (a_-)	4 \AA
temperatura (T)	$298.0^\circ K$
permitividad del agua a $298^\circ K$ (ϵ)	78.5
valencias ($z_i, i=c,-$)	$z_- = -1$ y $z_c = 2, 3$ y 4

También debemos dar los valores de las concentraciones en bulto del electrolito. Estos valores los encontramos en la Tabla 4.1, en la cual vemos que estamos considerando el entorno del ADN con únicamente dos especies iónicas: Cl^- y un tipo de poliamina. Además, por motivos de comparación y predicción teórica tenemos los siguientes casos de interés: 1) $z_c = 1$, así el entorno del cilindro tiene un electrolito 1:1 (con el diámetro del catión y del anión igual a $a_c (= 8\text{\AA})$ y $a_- (= 4\text{\AA})$, respectivamente), y 2) $\sigma = 0.150$ y $\pm 0.30 \text{ C/m}^2$, con un electrolito $z_c : 1$ (donde $z_c = 1, 2, 3$ ó 4) en el entorno del cilindro. Por lo tanto, dados los cuatro valores diferentes de σ y los cuatro tipos de electrolitos, tenemos dieciséis casos para analizar.

¹Usaremos z_c y z_- para referirnos a las valencias del catión (poliaminas $z_c = 2, 3$ ó 4 , y catión con $z_c = 1$) y del Cl^- , respectivamente.

tipo de poliamina	concentración poliamina (M)	concentración del Cl^- (M)
<i>putresina</i> ²⁺	0.00026	0.00052
	0.018	0.036
	0.03	0.06
	0.16	0.32
	0.4	0.8
<i>espermidina</i> ³⁺	0.00026	0.00078
	0.018	0.054
	0.03	0.09
	0.16	0.48
	0.4	1.2
<i>espermina</i> ⁴⁺	0.00026	0.00104
	0.018	0.072
	0.03	0.12
	0.16	0.64
	0.4	1.6
$z_c = 1$	0.00026	0.00026
	0.018	0.018
	0.03	0.03
	0.16	0.16
	0.4	0.4

Tabla 4.1: La concentración de las poliaminas fueron tomadas de la referencia [21] [ahí se investiga el diagrama de fases (condensación, mesocrystal y redisolución) de la molécula de ADN inmersa en una solución con $NaCl$ y *espermina*⁴⁺]. La concentración del Cl^- es dada a partir del principio de electroneutralidad de bulto. El caso del catión con $z_c = 1$ y $a_c = 8\text{\AA}$, no corresponde a una poliamina, pero lo incluimos para analizar el comportamiento del electrolito al variar z_c .

Las soluciones $g(r)$'s de la Ec. (3.74) para el electrolito $z_c : 1$ son graficadas en las Figs. 4.1(a)-4.14(b). En cada una de las figuras² se muestran las gráficas de una especie iónica al variar su concentración y mantener fijo el valor de σ . Las Figs. 4.1(a)-4.4(b) corresponden al modelo del ADN, i. e., $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$, mientras que las Figs. 4.5(a)-4.8(b), 4.9(a)-4.12(b) y 4.13(a)-4.14(b) son para el cilindro con $\sigma = -0.30, 0.150$ y 0.30C/m^2 , respectivamente. A continuación se hace un análisis de estas figuras.

Primero recordamos que dentro del cilindro $g_i(r) = 0$ ($i = c, -$) y que $g_i(r) \rightarrow 1$ cuando $r \rightarrow \infty$. En nuestras gráficas en general se tiene que el valor de $g_i(r)$ en el contacto ($r = R + a_c/2$ para los cationes y $r = R + a_-/2$ para el Cl^{-1}), está en acuerdo con la tendencia de la superficie a atraer los contraiones (esto no siempre es el caso como se muestra en [22] y [23]). Otra característica general de los valores de contacto de $g_i(r)$ en cada una de nuestras figuras, es que su valor va decayendo para los contraiones conforme se incrementa su concentración de bulto. Sin embargo, esto no significa que al incrementar la concentración haya menos contraiones sobre la superficie. Recordemos que

$$\varrho_i(r) = \varrho_i g_i(r) \quad (r \geq R + a_i/2 \quad \text{y} \quad i = c, -) \quad (4.1)$$

da la concentración local. A partir de esto, en la Tabla 4.2 vemos que sobre el ADN el

²Cada par de figuras adyacentes corresponden a un electrolito $z_c : 1$, con $z_c = 1, 2, 3$ ó 4 .

σ (C/m ²)	electrolito $z_+ : 1$	ϱ_c (M)	$g_c(R + a_c/2)$	$\varrho_c(R + a_c/2)$ (M)
-0.150	1:1 ($z_c = 1$ y <i>Cl</i>)	0.00026	8085	2.1021
		0.018	128	2.304
		0.03	79	2.37
		0.16	18	2.88
		0.4	9	3.6
	2:1 (<i>putresina</i> y <i>Cl</i>)	0.00026	11885.5	3.09023
		0.018	176.6	3.1788
		0.03	107.15	3.2145
		0.16	23.1	3.696
		0.4	11.75	4.7
	3:1 (<i>espermidina</i> y <i>Cl</i>)	0.00026	13596	3.535
		0.018	198.1	3.5658
		0.03	120.3	3.609
		0.16	25.865	4.1348
		0.4	13.35	5.34
	4:1 (<i>espermina</i> y <i>Cl</i>)	0.00026	14489	3.76714
		0.018	210.2	3.7836
		0.03	127.6	3.828
		0.16	27.75	4.44
		0.4	14.57	5.828

Tabla 4.2: Concentración superficial de poliaminas y cationes con $z_c = 1$ sobre la molécula de ADN, última columna.

σ (C/m ²)	electrolito $z_+ : 1$	ϱ_- (M)	$g_-(R + a_-/2)$	$\varrho_-(R + a_-/2)$ (M)
-0.150	1:1 ($z_c = 1$ y <i>Cl</i>)	0.00026	0	0
		0.018	0.0015	0.000027
		0.03	0.0025	0.000075
		0.16	0.012	0.00192
		0.4	0.0312	0.01248
	2:1 (<i>putresina</i> y <i>Cl</i>)	0.00052	0.004	0.00000208
		0.036	0.0272	0.0009792
		0.06	0.0344	0.002064
		0.32	0.0348	0.011136
		0.8	0.0812	0.06496
	3:1 (<i>espermidina</i> y <i>Cl</i>)	0.00078	0.0221	0.000017238
		0.054	0.0805	0.004347
		0.09	0.0944	0.008496
		0.48	0.173	0.08304
		1.2	0.286	0.3432
	4:1 (<i>espermina</i> y <i>Cl</i>)	0.00104	0.055	0.0000572
		0.072	0.141	0.010152
		0.12	0.159	0.01908
		0.64	0.2595	0.16608
		1.6	0.4115	0.6584

Tabla 4.3: Concentración superficial de Cl^- sobre la molécula de ADN, última columna.

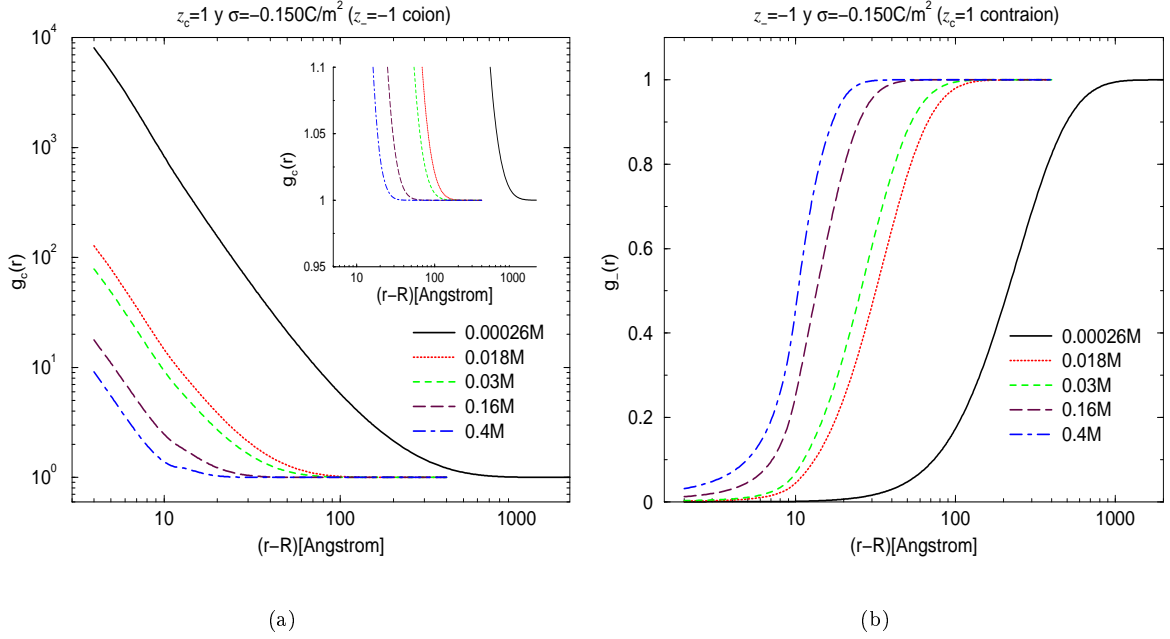


Figura 4.1: $g_i(r)$ para un electrolito 1:1 cuando $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra la ausencia de oscilaciones de $g_c(r)$.

valor de $\varrho_c(R + a_c/2)$ es mayor para los casos en que $g_c(R + a_c/2)$ tiene los valores más pequeños. Para las gráficas de los coiones se tiene un incremento del valor $g_i(R + a_i/2)$ [o de $\varrho_i(R + a_i/2)$, ver ejemplo en la Tabla 4.3], al aumentar la concentración de bulto. Por lo tanto, en general tenemos que al incrementar la cantidad de contraiones también aumenta la cantidad de coiones sobre la superficie del cilindro. Esto es, para el ADN, el incremento de la concentración de bulto del electrolito $z_c : 1$ ($z_c = 2, 3$ ó 4) aumenta la cantidad de poliaminas y Cl^{-1} sobre la superficie del ADN. Después de estas características generales de nuestras figuras procedemos a analizar las particularidades de cada una de ellas.

[Figs. 4.1(a) y 4.1(b)] $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$ y electrolito 1:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para el catión $z_c = 1$ y el Cl^{-} en la Tabla 4.1. La Fig. 4.1(b) muestra que para el caso de más baja concentración, $0.00026M$, $\varrho_-(r) \approx 0$ para $R + a_-/2 \leq r \leq 11\text{\AA}$. Mientras tanto $g_c(r)$, Fig. 4.1(a), en esta región alcanza valores superiores a 800 (o $\varrho_c(r) \geq 0.208M$ para $R + a_c/2 \leq r < 11\text{\AA}$). En este caso de baja concentración de bulto el espesor de la doble capa eléctrica es de aproximadamente 1000\AA . En general, en las figuras tenemos que el decaimiento de $g_c(r)$, e incremento de $g_-(r)$, es monótonico para cada valor de ϱ_i considerado. También, podemos observar que el espesor de la doble capa eléctrica va disminuyendo al incrementar la concentración de bulto del electrolito, encontrando que cuando $\varrho_c = 0.4M$ el espesor de la doble capa eléctrica ha decaído a 13\AA . Otra característica de la Fig. 4.1(b) es que el incremento de ϱ_- aumenta el

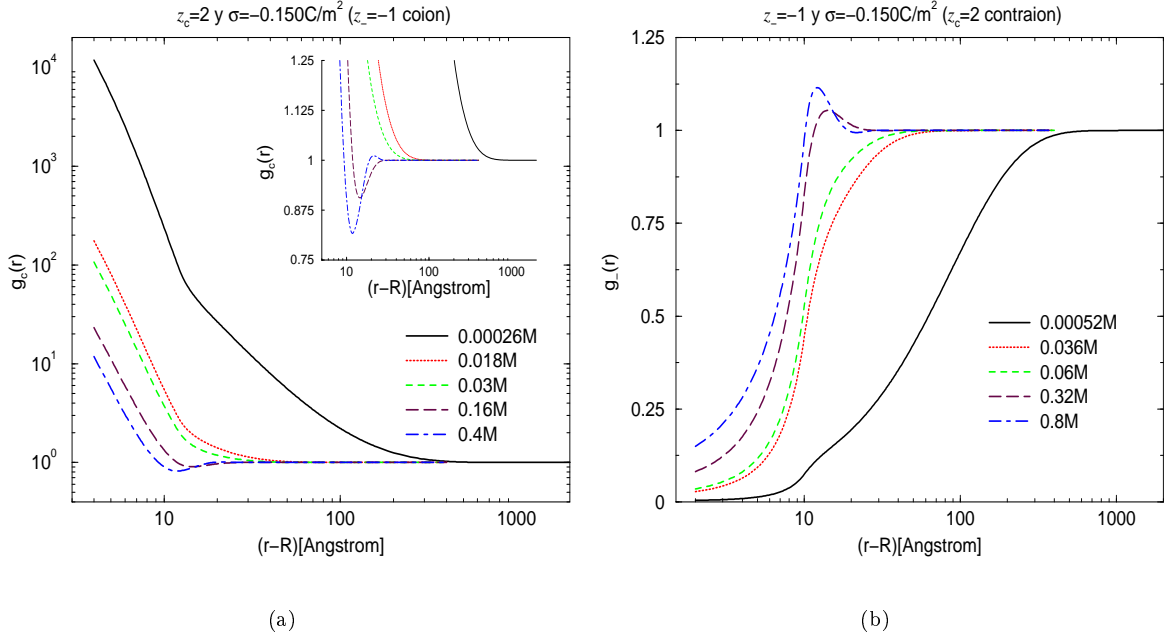


Figura 4.2: $g_i(r)$ para un electrolito 2:1 cuando $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_c(r)$.

valor de $g_-(R + a_-/2)$ y reduce la región en la que $\varrho_-(r) \approx 0$. La monotonía observada se refiere al hecho que cualquier región de la doble capa eléctrica tiene una carga con el mismo signo del contraion. Por otro lado, el espesor de la doble capa eléctrica es una medida del alcance del campo eléctrico del cilindro más el del electrolito, por lo que entre más alta sea la concentración de bulto del electrolito tenemos que a distancias más cortas se apantalla el campo eléctrico del cilindro y se alcanza la región donde la concentración es homogénea.

[Figs. 4.2(a) y 4.2(b)] $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$ y electrolito 2:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *putresina*²⁺ y el Cl^- en la Tabla 4.1. Para este electrolito la $g_c(r)$ no es monótona cuando $\varrho_c = 0.16$ y $0.4M$ y lo mismo ocurre para $g_-(r)$ cuando $\varrho_- = 0.32$ y $0.8M$. Los otros valores de ϱ_i corresponden a $g_i(r)$'s monótonas cuyo significado es como explicamos para el electrolito 1:1 y $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$. También, sólo a concentración baja, $\varrho_- = 0.00052M$, el valor de $g_-(R + a_-/2) \approx 0$, ver Fig. 4.2(b). Las oscilaciones de $g_c(r)$ cuando $\varrho_c = 0.16$ y $0.4M$ se pueden apreciar en el recuadro de la Fig. 4.2(a). Ahí vemos que $g_c(r)$ tiene un mínimo cuando $\varrho_c = 0.16M$ y un máximo cuando $\varrho_c = 0.4M$. Además, la región donde es mínima la probabilidad de encontrar un contraion es la misma región para encontrar un coion con mayor probabilidad, ver Figs. 4.2(a) y 4.2(b). Por ello, las oscilaciones de estas gráficas muestran la presencia de cambio e inversión de carga. Nuevamente, al subir la concentración de bulto del electrolito el espesor de la doble capa eléctrica disminuye.

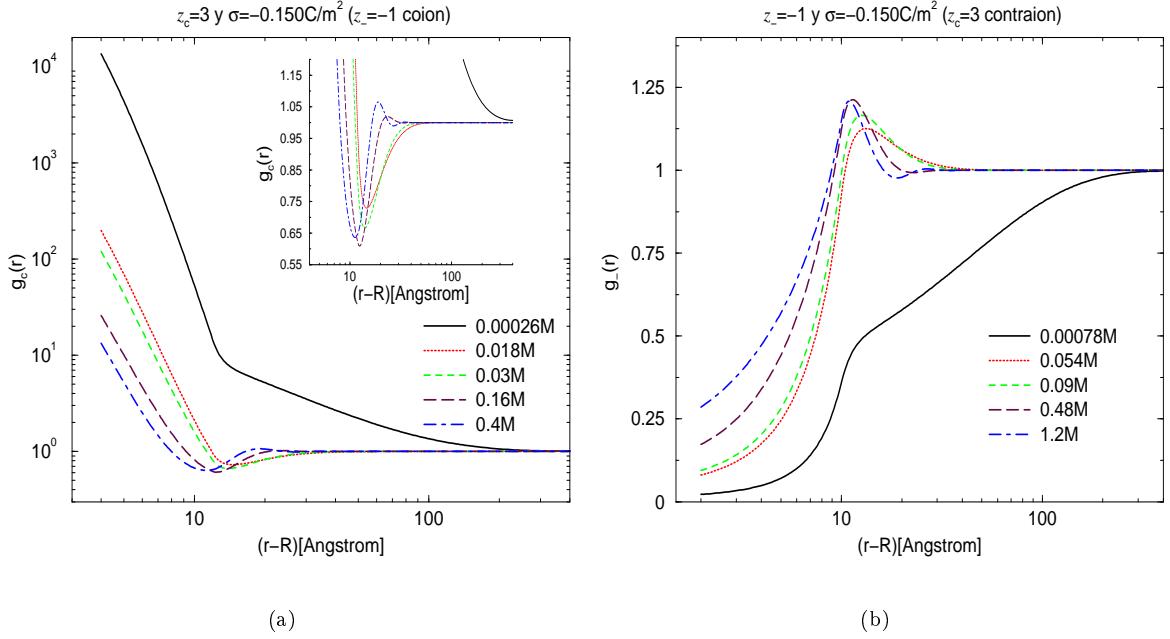


Figura 4.3: $g_i(r)$ para un electrolito 3:1 cuando $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_c(r)$.

[Figs. 4.3(a) y 4.3(b)] $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$ y electrolito 3:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *espermidina*³⁺ y el *Cl*⁻ en la Tabla 4.1. Para este electrolito se hace evidente el hecho que el aumento del valor de la valencia z_c , también, disminuye el espesor de la doble capa eléctrica y contribuye a las oscilaciones de $g_i(r)$. En las Figs. 4.3(a) y 4.3(b) ocho de las gráficas oscilan, solamente no hay oscilaciones para la más baja concentración de bulto del electrolito, $\varrho_c = 0.00026M$ y $\varrho_- = 0.00078M$. De hecho, las oscilaciones cuando $\varrho_- = 0.054, 0.09, 0.48$ y $1.2M$, ver Fig. 4.3(b), muestran la presencia de inversión de la carga de la doble capa eléctrica del electrolito 3:1. Además, el valor de las oscilaciones, ver recuadro en la Fig. 4.3(a), alcanza valores mayores que para el electrolito 2:1 y $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$. También, podemos observar en el recuadro una tendencia de $g_c(r)$ a tener más oscilaciones al aumentar ϱ_c , p. ej., $g_c(r)$ tiene un mínimo cuando $\varrho_c = 0.03M$, tiene un mínimo y un máximo cuando $\varrho_c = 0.16M$ y tiene dos mínimos y un máximo cuando $\varrho_c = 0.4M$. La profundidad del primer mínimo de $g_c(r)$, o la altura del primer máximo de $g_-(r)$, no es mayor para la gráfica con concentración más alta. En el recuadro se aprecia que la profundidad del mínimo de $g_c(r)$ cuando $\varrho_c = 0.4M$ es menor que la profundidad del primer mínimo de $g_c(r)$ cuando $\varrho_c = 0.16M$. Sin embargo, el valor r en el cual se presenta el primer mínimo para $g_c(r)$, o primer máximo para $g_-(r)$, es menor conforme se incrementa la concentración de bulto, lo cual se puede ver en cada figura. También para este electrolito se hace evidente que el valor de $g_-(R + a_-/2)$ lleva a una

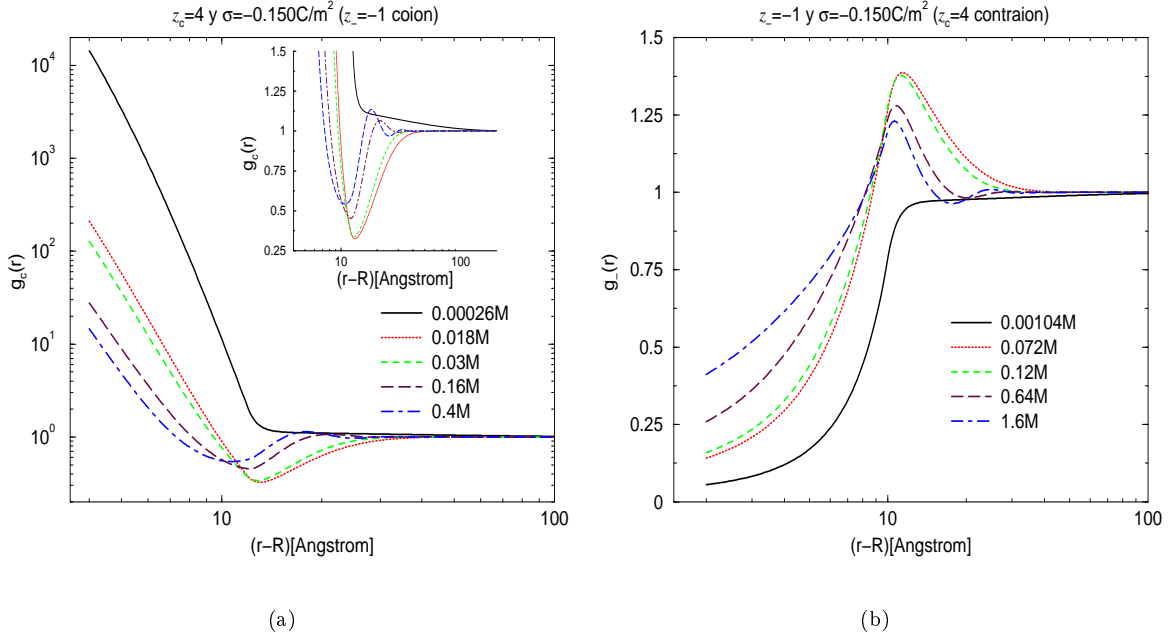


Figura 4.4: $g_i(r)$ para un electrolito 4:1 cuando $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_c(r)$.

mayor concentrar de Cl^{-1} sobre la superficie del cilindro que en los casos cuando $z_c = 1$ y 2 .

[Figs. 4.4(a) y 4.4(b)] $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$ y electrolito 4:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *espermina*⁴⁺ y el Cl^{-} en la Tabla 4.1. Este electrolito también tiene gráficas monotónicas cuando $\varrho_c = 0.00026M$ y $\varrho_- = 0.00104M$. Estas gráficas, como podemos ver en las Figs. 4.4(a) y 4.4(b), tienden a nos ser monotónicas con un pequeño incremento de la concentración de bulto. Así, un alto valor de la valencia z_c podría hacer oscilar $g_i(r)$ para una baja concentración de bulto. Los restantes valores de ϱ_i considerados tienen una característica bien apreciada en cada figura: la profundidad del primer mínimo de una gráfica $g_c(r)$ y la altura del primer máximo de una gráfica $g_-(r)$ es menor conforme el valor de ϱ_i se incrementa. Una característica similar se da para el primer máximo de una gráfica $g_c(r)$ y el primer mínimo de una gráfica $g_-(r)$, solo que en este caso entre mayor sea ϱ_i mayor es el máximo y menor es el mínimo. De la comparación de los primeros, digamos, mínimos de $g_c(r)$ del electrolito 4:1, 3:1 y 2:1 con $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$, tenemos que el valor del mínimo no siempre crece al aumentar la concentración de bulto. Este hecho, es mejor apreciado para valores más grandes de z_c y esta característica debe ser análoga para la altura de los primeros máximos de $g_c(r)$, o la profundidad de los primeros mínimos de $g_-(r)$. Por otro lado, para este electrolito podemos apreciar en la Fig. 4.4(b) que sobre la superficie del cilindro hay muchos iones de cloro [ver los valores de contacto de $g_-(R + a_-/2)$] para las más altas concentraciones

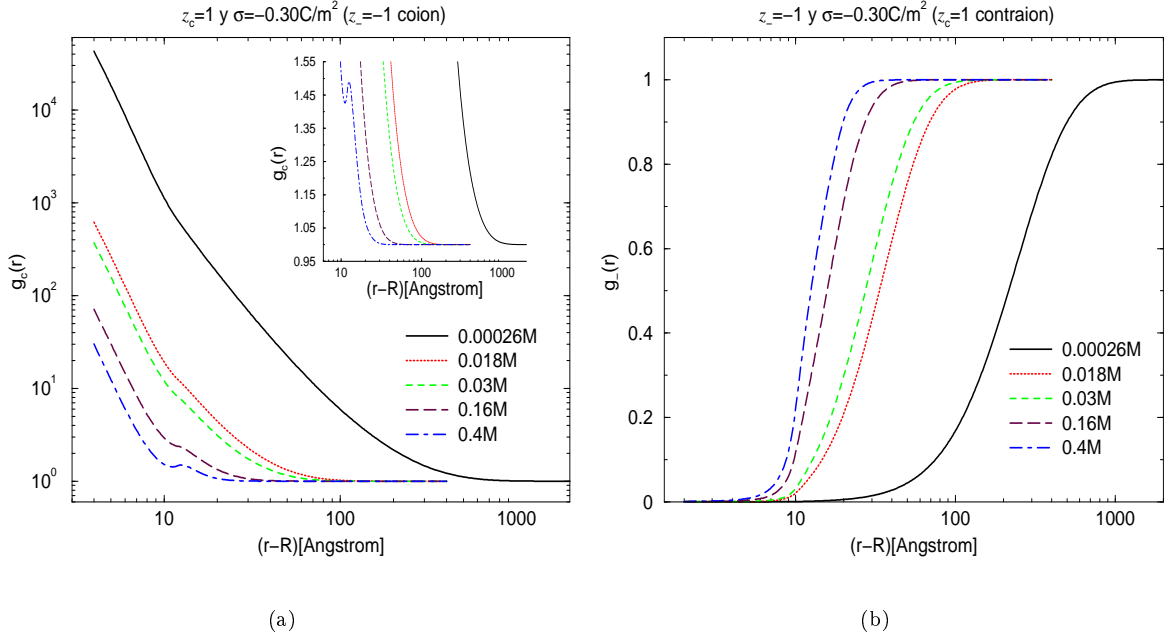


Figura 4.5: $g_i(r)$ para un electrolito 1:1 cuando $\sigma = -0.30\text{C/m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra el valor de la oscilación de $g_c(r)$ cuando $\varrho_c = 0.4M$.

de bulto.³ Mientras que la cantidad de contraiones sobre la superficie del cilindro, dada por $g_c(R + a_c/2)$, es del mismo orden que en el caso cuando $z_c = 2$ ó 3 .

[Figs. 4.5(a) y 4.5(b)] $\sigma = -0.30\text{C/m}^2$ y electrolito 1:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para el catión $z_c = 1$ y el Cl^- en la Tabla 4.1. Este caso sería similar al del electrolito 1:1 y $\sigma = -0.150\text{C/m}^2$ a no ser que la gráfica $g_c(r)$, correspondiente a $\varrho_c = 0.4M$, no es monótonica y su oscilación no se da alrededor del valor $g_c(r) = 1$ como es usual. Este hecho es interesante debido a que si $g_c(r)$ oscila cuando $\varrho_c = \varrho$, usualmente también esperamos que la gráfica $g_-(r)$ oscile cuando $\varrho_- = -z_c\varrho/z_-$. Sin embargo, en este caso la gráfica $g_-(r)$ no oscila cuando $\varrho = 0.4M$, como se puede ver en la Fig. 4.5(b). La explicación se da al considerar que los contraiones tienden a apantallar la carga superficial del cilindro. Debido al alto valor de σ ($= -0.30\text{C/m}^2$) y la baja valencia $z_c = 1$ la primer capa de contraiones no alcanza a cancelar el efecto del campo eléctrico del cilindro, por lo que es necesario una segunda capa de contraiones para apantallar dicha carga σ . Esta segunda capa, ver recuadro de la Fig. 4.5(a), se encuentra a una distancia de aproximadamente 10\AA . Por otro lado, si comparamos con el electrolito 1:1 y $\sigma_- = -0.150\text{C/m}^2$, se aprecia la diferencia de los valores $g_i(R + a_i/2)$. Para este

³Este hecho parece sugerir que la magnitud del cambio de carga disminuye con el aumento de la concentración de bulto, sin embargo, eso no está ocurriendo. En la referencia [24] se prueba el hecho que entre más alta sea la concentración del electrolito también es mayor el cambio de carga.

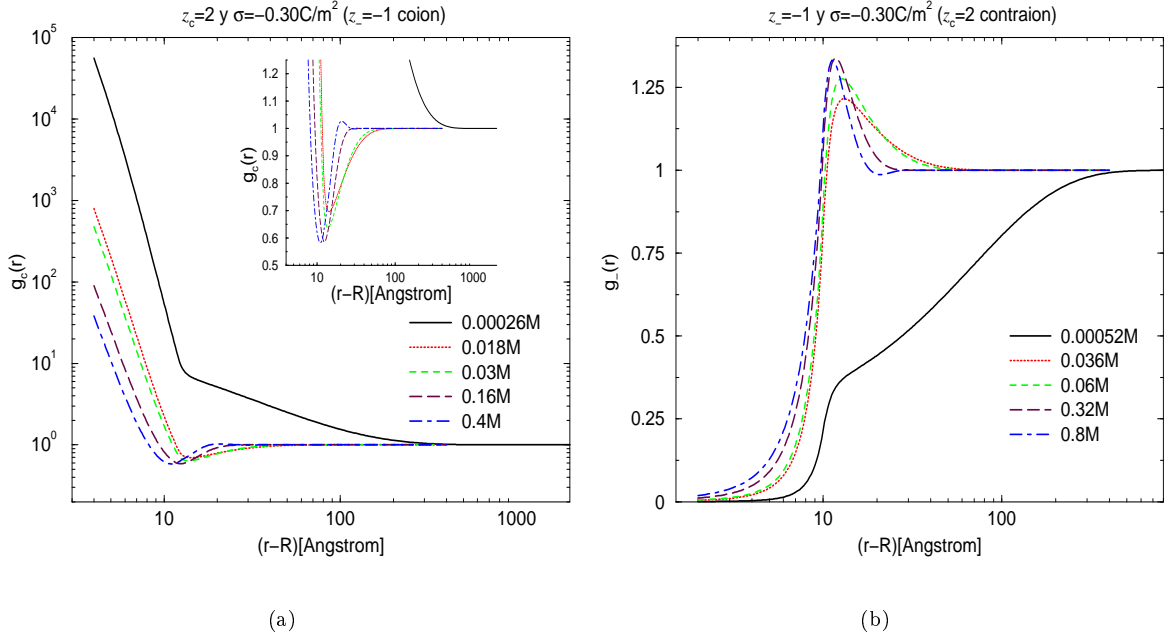


Figura 4.6: $g_i(r)$ para un electrolito 2:1 cuando $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_c(r)$.

electrolito los valores $g_c(R + a_c/2)$ son más grandes, ver Fig. 4.5(a), en comparación con los de la Fig. 4.1(a). Para este electrolito el espesor de la doble capa eléctrica es como el espesor de la doble capa eléctrica del electrolito 1:1 y $\sigma = 0.150\text{C}/\text{m}^2$: desde 13\AA cuando $\varrho_c = 0.4M$ hasta aproximadamente 1000\AA cuando $\varrho_i = 0.00026M$. También, notemos que $g_-(r) \approx 0$ en la región $R + a_-/2 \leq r \leq 7\text{\AA}$ para todos los valores de ϱ_- analizados [de este hecho damos una explicación en las Figs. 4.9(a) y 4.9(b)], ver Fig. 4.5(b).

[**Figs. 4.6(a) y 4.6(b)**] $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$ y electrolito 2:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *putresina*²⁺ y el Cl^- en la Tabla 4.1. Para este electrolito los valores de contacto $g_c(R + a_c/2)$ y $g_-(R + a_-/2)$ son mayores que los del electrolito 1:1 y $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$. También, no todas las gráficas $g_-(r)$ tienen valores casi nulos en la proximidad del contanto $R + a_-/2$, p. ej., ver la gráfica para $\varrho_- = 0.8M$ en la Fig. 4.6(b). Por otro lado, podemos ver en las Figs. 4.6(a) y 4.6(b), la presencia de los efectos de cambio e inversión de carga de la doble capa eléctrica, esto excepto para las gráficas $g_c(r)$ y $g_-(r)$ correspondientes a $\varrho_c = 0.18M$ y $\varrho_- = 0.36M$. También, al comparar este caso con el del electrolito 3:1 y $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$, notamos una mayor influencia de σ en los efectos de cambio e inversión de carga, los cuales en este caso se presentan a más baja concentración de bulto. Así, la inhomogeneidad del fluido es muy influenciada por la interacción eléctrica cilindro-ion. Finalmente, el valor de la profundidad del primer mínimo de una gráfica $g_c(r)$ y la altura del primer máximo de una gráfica $g_-(r)$, es may-

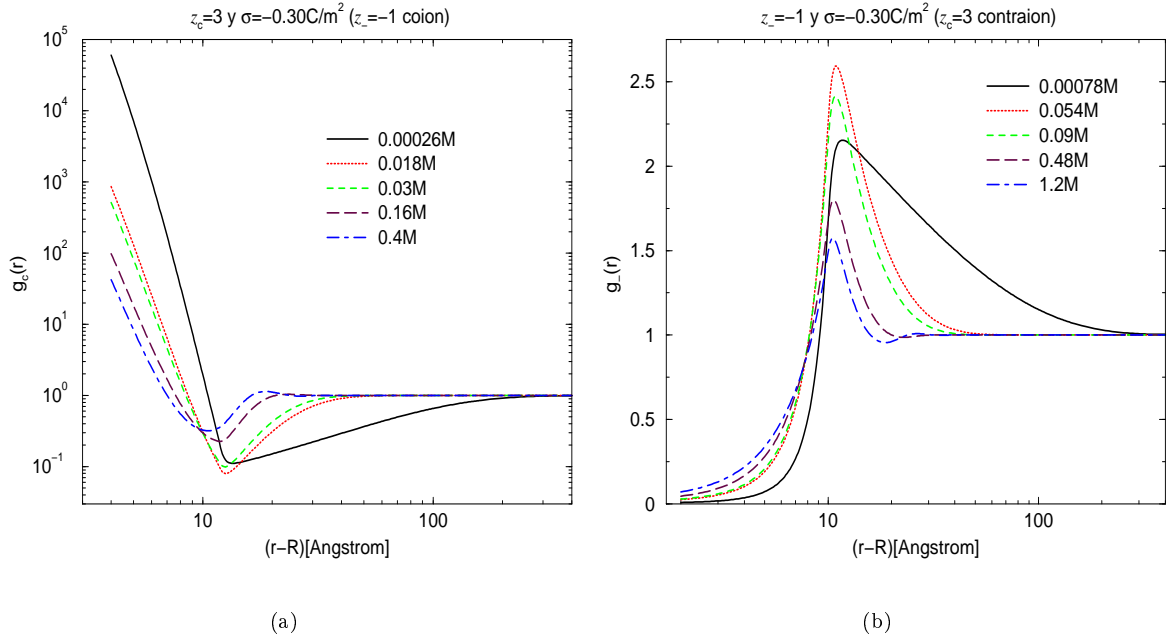


Figura 4.7: $g_i(r)$ para un electrolito 3:1 cuando $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_c(r)$.

or conforme se incrementa la concentración de bulto. Sin embargo, observamos que las gráficas $g_c(r)$ para las dos más altas concentraciones, $\varrho_c = 0.16M$ y $\varrho_c = 0.4M$, tiene sus primeros mínimos casi a la misma profundidad. Por lo que podemos esperar que para $\varrho > 0.4M$ la profundidad del primer mínimo de $g_c(r)$ comience a decaer (algo análogo ocurre para los primeros máximos de $g_-(r)$).

[**Figs. 4.7(a) y 4.7(b)**] $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$ y electrolito 3:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *espermidina*³⁺ y el *Cl*⁻ en la Tabla 4.1. En este caso todas las gráficas oscilan y sus valores $g_i(R + a_i/2)$ son del mismo orden que en el caso del electrolito 2:1 y $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$. Los valores de estas oscilaciones los podemos apreciar sin la necesidad de recuadros. Como vimos para el electrolito 3:1 y $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$ el valor de los mínimos de $g_c(r)$ (o los máximos de $g_-(r)$) no siempre incrementan (o disminuyen) con el aumento de la concentración de bulto. Esto también se ve para el primer mínimo de $g_c(r)$, Fig. 4.7(a), y el primer máximo de $g_-(r)$, Fig. 4.7(b). Sin embargo, ahora es clara la influencia del valor de σ en el aumento de la probabilidad de encontrar primeros vecinos [notese que en el caso del electrolito 3:1 y $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$ (Figs. 4.3(a) y 4.3(b)), son menores la magnitud de las oscilaciones de $g_i(r)$ que en este caso]. Es interesante hacer notar, nuevamente, que para las concentraciones más altas se tiene un mayor número de oscilaciones y que el espesor de la doble capa eléctrica decae al aumentar el valor de z_c . También, al compara este caso con el del electrolito 3:1 y $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$, podemos

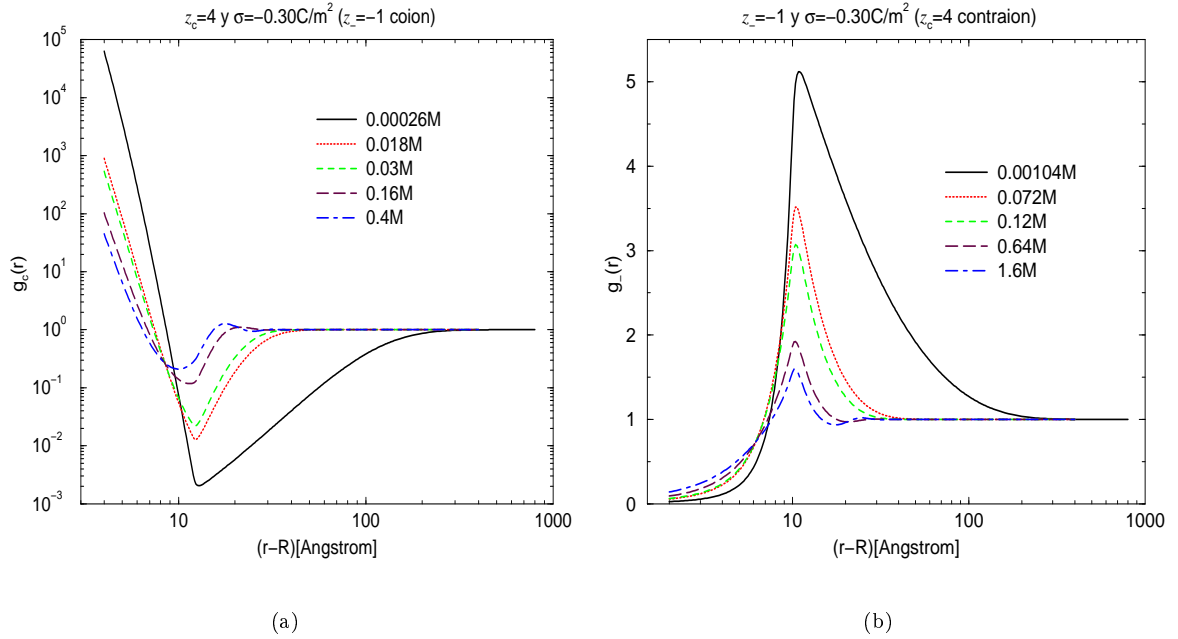


Figura 4.8: $g_i(r)$ para un electrolito 4:1 cuando $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (a) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_c(r)$.

apreciar, en las Figs. 4.7(a) y 4.3(a) y 4.7(b) y 4.3(b), que el espesor de la doble capa eléctrica es del mismo orden para ambos casos, teniendo, así, que el incremento del valor de σ prácticamente no influye en el espesor de la doble capa eléctrica.

[Figs. 4.8(a) y 4.8(b)] $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$ y electrolito 4:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *espermina*⁴⁺ y el *Cl*⁻ en la Tabla 4.1. En este caso se reafirma la influencia del valor de σ en el aumento de la probabilidad de encontrar primeros vecinos. En este caso las oscilaciones de $g_c(r)$ y $g_-(r)$ son de mayor magnitud que las de los electrolitos 3:1, 2:1 y 1:1 y $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$. Lo anterior es más claro para una baja concentración de bulto, $\varrho_c = 0.4M$ y $\varrho_- = 0.00104M$. Nuevamente tenemos que el valor de $g_i(R + a_i/2)$ es del mismo orden que cuando $z_c = 2$ ó 3. Por ello la cantidad de contraiones sobre el cilindro es aproximadamente igual para los tres electrolitos referidos. Sin embargo, en este caso z_c es más grande lo que lleva a un aumento de la cantidad de carga sobre la superficie del cilindro. De ahí, tenemos un cambio de carga de mayor magnitud que induce una inversión de carga más apreciable, como se puede ver al comparar este caso con el del electrolito 3:1 y $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$. Por otro lado, recordemos que al incrementar la concentración de bulto del electrolito también se incrementa $\varrho_c(R + a_c/2)$, como ejemplificamos en la Tabla 4.3. En la Fig. 4.8(b) lo mismo ocurre para el primer máximo de $g_-(r)$, p. ej., $\varrho_- (\approx 10\text{\AA}) \approx 0.00052M$ cuando $\varrho_- = 0.00104M$ y $\varrho_- (\approx 10\text{\AA}) \approx 2.4M$ cuando $\varrho_- = 1.6M$ (una situación similar se encuentra para el con-

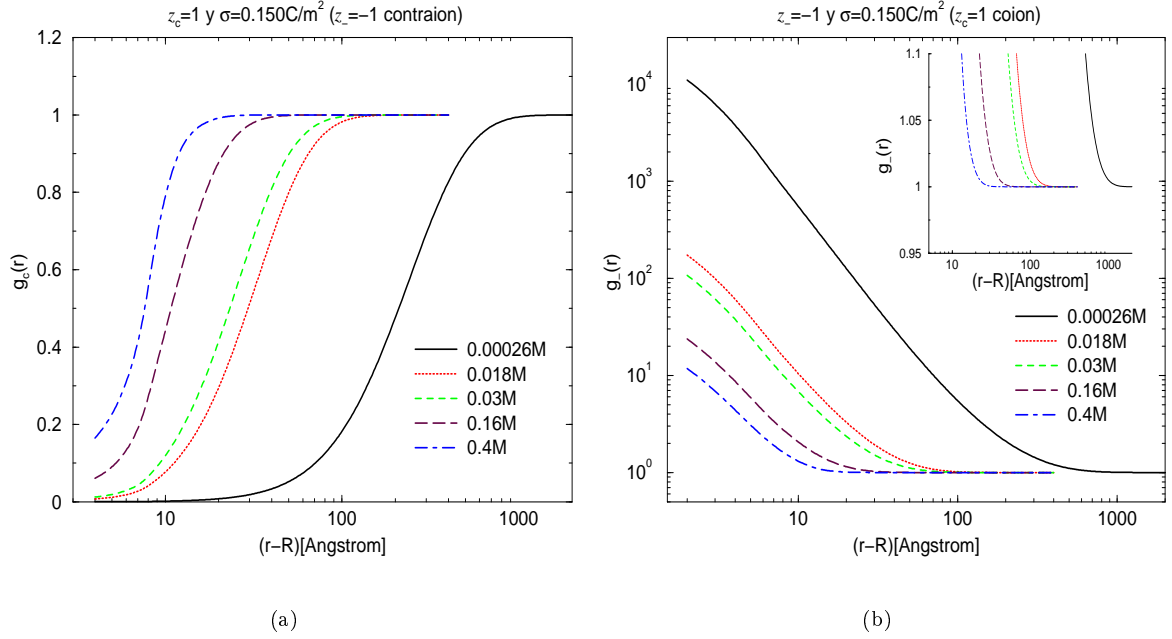


Figura 4.9: $g_i(r)$ para un electrolito 1:1 cuando $\sigma = 0.150\text{C}/\text{m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (b) es una ampliación que muestra la ausencia de oscilaciones de $g_-(r)$.

traion). Una observación interesante se puede hacer del hecho que el valor de $g_-(r)$ sea mayor, en la región $10\text{\AA} < r < 500\text{\AA}$, conforme la concentración de bulto sea más bajas: recordemos que el potencial de fuerza media es dado por $w(r) = -kT \ln g(r)$, por lo que el trabajo necesario para llevar un coion del infinito a una distancia $r > 10\text{\AA}$ es mayor para las concentraciones de más bajo valor (para llevar el coion a una distancia $r < 10\text{\AA}$ hay regiones donde se intersectan $g_-(r)$'s correspondientes a diferentes valores de ϱ_- , por ello, para llevar un coion hasta el punto de intersección de esas gráficas necesitamos hacer un trabajo igual en ambos casos).

[Figs. 4.9(a) y 4.9(b)] $\sigma = 0.150\text{C}/\text{m}^2$ y electrolito 1:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para el catión $z_c = 1$ y el Cl^- en la Tabla 4.1. Nuevamente, el incremento de la concentración de bulto aumenta la cantidad de contraiones y coiones sobre la superficie del cilindro. Sin embargo, de la comparación de las gráficas del electrolito 1:1 para $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$ y $0.150\text{C}/\text{m}^2$, nos damos cuenta del efecto de la asimetría de los tamaños iónicos. De la comparación se resalta el hecho que en este caso el incremento de la concentración de bulto aumenta el valor $\varrho_i(R + a_i/2)$ en mayor cantidad que cuando $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$ (para el modelo primitivo restringido las gráficas en ambos casos son iguales, sólo se cambian las del coion por las del contraion y viceversa). Debido a que el Cl^- tiene un diámetro $a_- = a_c/2$, éste se puede aproximar más que un cation a la superficie del cilindro y, también por ello, cuando el cation juega el papel de contraion,

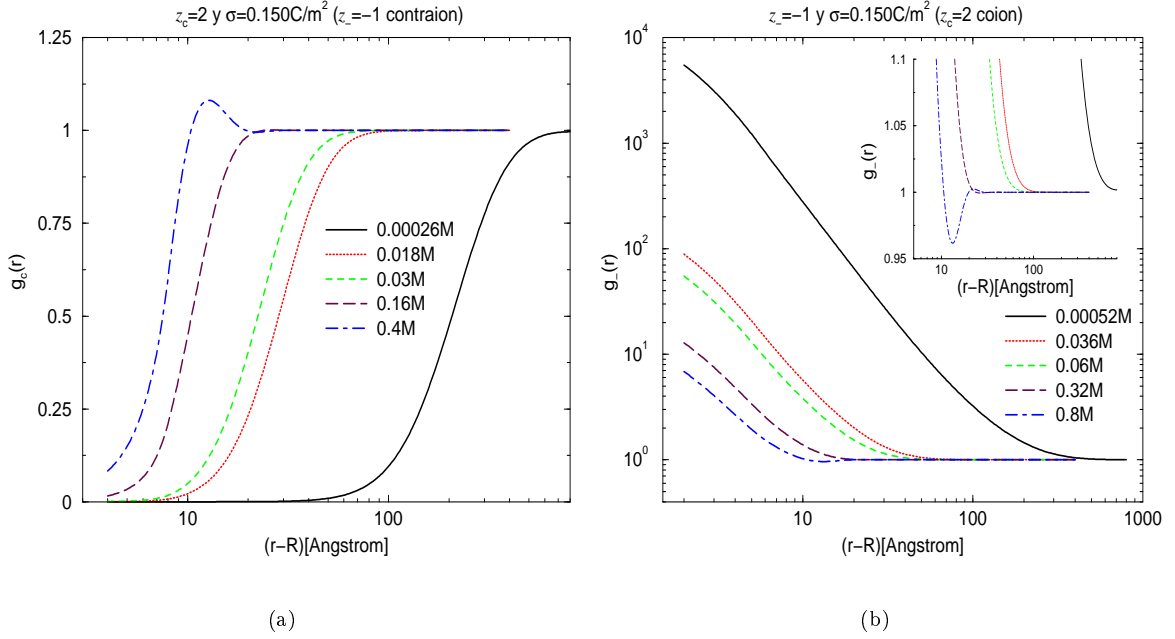


Figura 4.10: $g_i(r)$ para un electrolito 2:1 cuando $\sigma = 0.150\text{C}/\text{m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (b) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_-(r)$.

$\sigma < 0$, son posibles las configuraciones en las que hay Cl^- entre el cilindro y los cationes pegados al cilindro. A partir de lo anterior damos la explicación de la diferencia entre las Figs. 4.9 y 4.1. Al incrementar la concentración de bulto hay más espacio accesible al contraion sobre el cilindro cuando $\sigma = 0.150\text{C}/\text{m}^2$ que en caso contrario. Esto permite que el Cl^- apantalle σ con más facilidad y, por ello⁴, al aumentar la concentración de bulto los cationes ocupan parte de los huecos dejados por el Cl^- sobre el cilindro. Ahora, cuando $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$ los cationes están preferentemente sobre el cilindro, pero su tamaño deja menos huecos que en este caso [recordemos que para el electrolito 1:1 y $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$ tenemos un caso donde fue necesaria una segunda capa de cationes para apantallar σ y $g_-(r) \approx 0$ cerca del contacto, como se muestra en la Fig. 4.5(b)]. Por ello, en este caso tenemos una mayor concentración de Cl^- y cation con $z_c = 1$ sobre el cilindro.

[Figs. 4.10(a) y 4.10(b)] $\sigma = 0.150\text{C}/\text{m}^2$ y electrolito 2:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *putresina*²⁺ y el Cl^- en la Tabla 4.1. En este caso se presentan otros efectos interesantes de la asimetría de carga y de tamaño. Primero, recordamos que al mantener fijo un valor negativos de σ y comparar las gráficas con diferentes valencias z_c , hemos visto que ha mayor valencia corresponde un mayor valor $g_i(R + a_i/2)$ para una misma concentración de bulto. Pero, cuando mantenemos fijo un valor positivo de σ y comparamos las gráficas con diferente valencia z_c y una misma con-

⁴En este caso no hay cambio e inversión de carga solamente apantallamiento de σ .

centración de bulto ocurre lo contrario [de la comparación de las Figs. 4.9(a) y 4.10(a), o 4.9(b) y 4.10(b), vemos que los valores de contacto $g_i(R + a_i/2)$ tienen menor valor cuando $z_c = 2$ con respecto al caso en que $z_c = 1$]. Esto, sólo indica una disminución de poliaminas sobre el cilindro, mientras que el Cl^- si está aumentando su concentración $\varrho_-(R + a_-/2) [= \varrho_-g_-(R + a_-/2)]$ en esta comparación. Por otro lado, para este electrolito tenemos cambio e inversión de carga cuando la concentración es alta, p. ej., cuando $\varrho_- = 0.48$ y $1.2M$ [ver Fig. 4.10(b)]. También, notamos que la cantidad de Cl^- necesaria para apantallar σ es la misma que en el caso del electrolito 1:1 y $\sigma = 0.150C/m^2$ (al igual que en los casos siguientes), así, la concentraciones de bulto del Cl^- , que incrementa al aumentar la valencia z_c , es el principal factor para que se presenten los efectos de cambio e inversión de carga.⁵.

[Figs. 4.11(a) y 4.11(b)] $\sigma = 0.150C/m^2$ y electrolito 3:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *espermidina*³⁺ y el Cl^- en la Tabla 4.1. Continuando con las comparaciones ahora vemos los comportamientos de las Figs. 3 y 11. Es claro notar que las gráficas $g_i(r)$, cuando $\sigma = -0.150C/m^2$ [Fig. 3], tienen un mayor cambio e inversión de carga si comparamos con el presente caso [Fig. 11]. Esto se puede explicar al comparar las Figs. 10, 11 y 12, donde apreciamos que sus gráficas cambian muy poco. Por otro lado, cuando $\sigma = -0.150C/m^2$, podemos ver el cambio significativo que tienen las gráficas de las Fig. 2, 3 y 4. Por ello, aquí tenemos otro de los efectos de la asimetría de tamaño. El efecto referido es que el Cl^- sobrecompensa, o neutraliza, paulatinamente la carga σ con el incremento del valor de z_c y/o la concentración de bulto. Este hecho, sugiere que la fuerza eléctrica de los cationes, que en este caso no pueden estar más próximos al cilindro que el Cl^- , atenúa el pegado del Cl^- al cilindro debido a la interacción eléctrica cation- Cl^- . Por ello, en este caso las gráficas $g_i(r)$ exhiben menos oscilaciones que las del caso tratado en la Fig. 3.

[Figs. 4.12(a) y 4.12(b)] $\sigma = 0.150C/m^2$ y electrolito 4:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *espermina*⁴⁺ y el Cl^- en la Tabla 4.1. La última diferencia que analizamos entre las gráficas con $\sigma = -0.150C/m^2$ y $0.150C/m^2$, tiene que ver con la interacción electrostática entre el cilindro y los coiones. De la comparación de las Figs. 4.12(a), 4.11(a), 4.10(a) y 4.9(a), notamos que la región donde $g_c(r) \approx 0$ cuando $\varrho_c = 0.00026M$, incrementa con el aumento del valor de z_c (aun así el espesor de la doble capa eléctrica decae con el incremento del valor de z_c). El entendimiento de este hecho tiene que ver básicamente con la interacción electrostática entre los coiones y el cilindro, pero sin olvidarnos del grado de apantallamiento de la carga superficial σ [del análisis hecho en las Figs. 4.11(a) y 4.11(b), obtuvimos que aun cuando z_c tenga un valor alto el Cl^- apantalla paulatinamente la carga superficial $\sigma > 0$, esto en comparación con la tendencia a oscilar de $g_c(r)$ y $g_-(r)$, apreciablemente mayor cuando $\sigma < 0$, p. ej., comparar Figs. 4.12(a) y 4.4(a)]. Por ello, cuando $\sigma (> 0)$ no está apantallado, tenemos una mayor repulsión cation-cilindro al aumentar el valor de z_c . Esto explica el incremento de la re-

⁵Otro factor importante para que ocurra cambio e inversión de carga es la variación del diámetro de partícula que nosotros mantenemos constante. Por otro lado, cuando teníamos $\sigma < 0$, vimos que la interacción cilindro-cation contribuyó significativamente a dichos efectos.

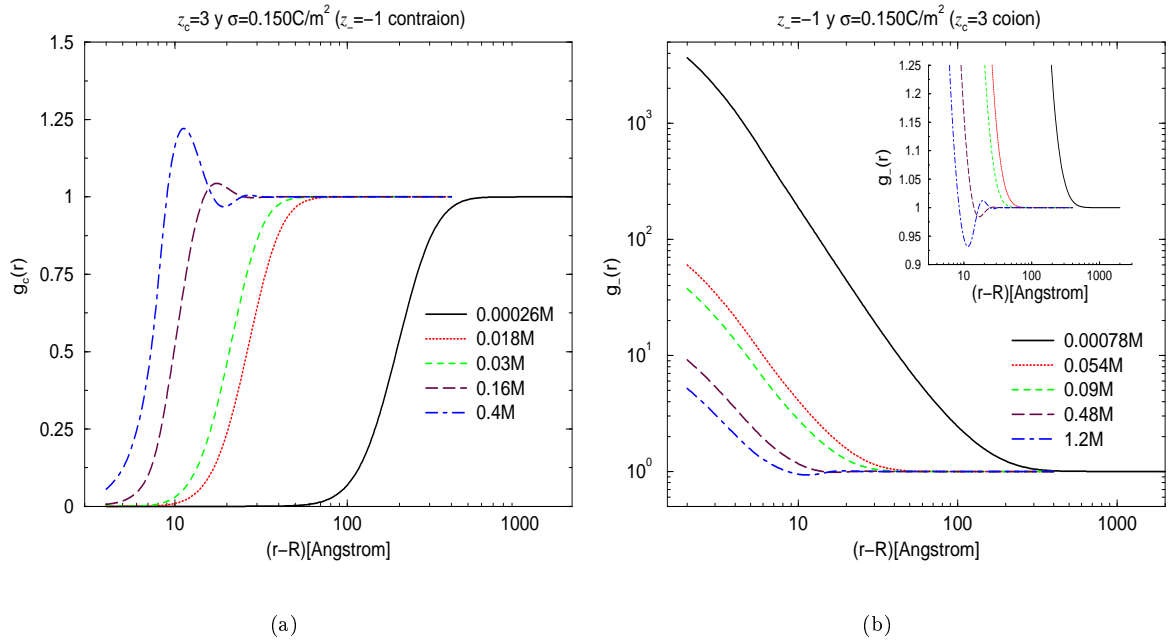


Figura 4.11: $g_i(r)$ para un electrolito 3:1 cuando $\sigma = 0.150\text{C/m}^2$.

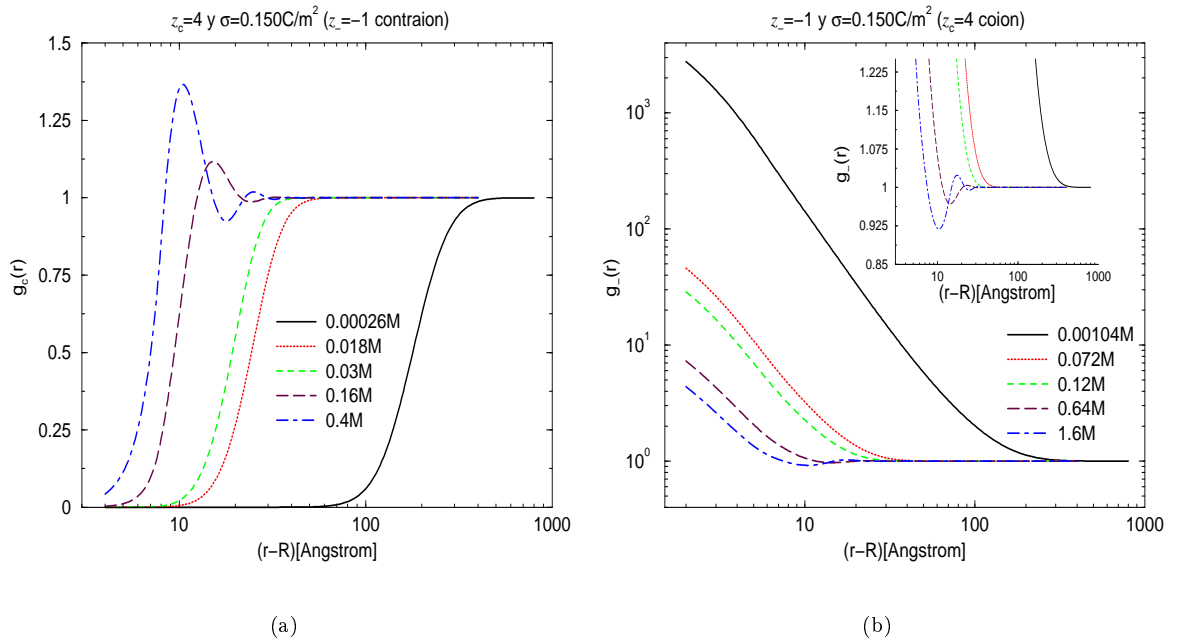


Figura 4.12: $g_i(r)$ para un electrolito 4:1 cuando $\sigma = 0.150\text{C/m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de q_i que se indica en su figura. El recuadro en (b) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_-(r)$ [los mismos comentarios también son para la Fig. 11].

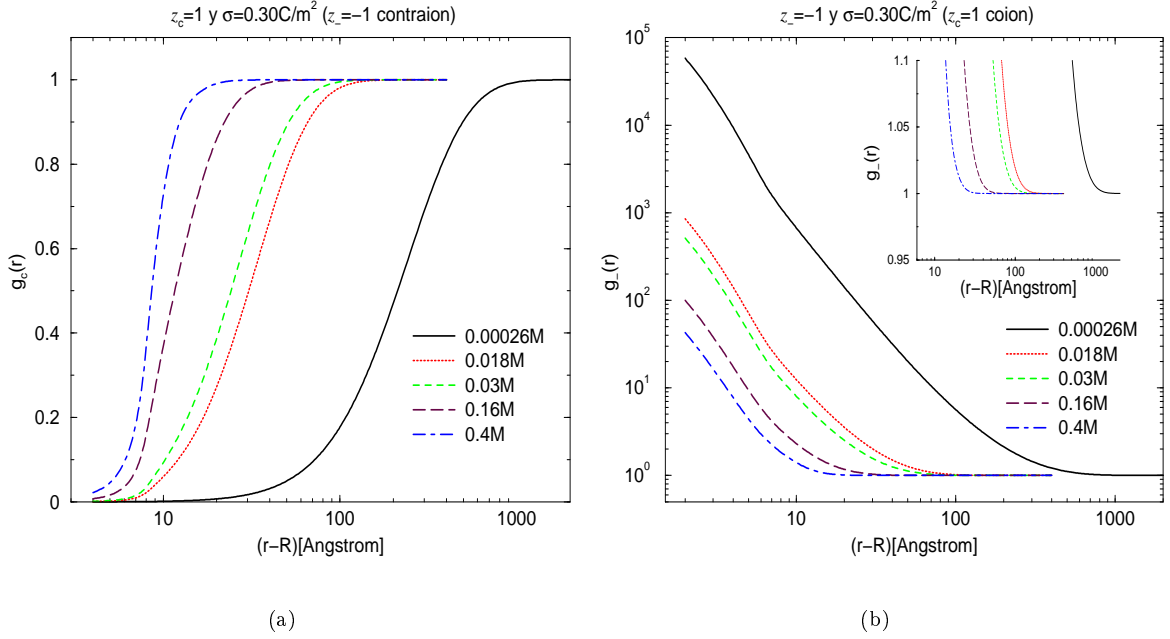


Figura 4.13: $g_i(r)$ para un electrolito 1:1 cuando $\sigma = 0.30\text{C}/\text{m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (b) es una ampliación que muestra la ausencia de oscilaciones de $g_-(r)$.

gión donde $g_c(r) \approx 0$, cuando $\varrho_c = 0.00026M$, y el hecho que disminuya la concentración de los cationes sobre el cilindro al aumentar el valor de z_c . Esto es más claro conforme z_c toma valores más grandes. También, como es de esperar, cuando el Cl^- va apantallando a σ con el aumento de la concentración los cationes comienzan a estar más cerca del cilindro, ver que en la Fig. 4.12(a) aparecen cationes vecinos próximos al cilindro para $\varrho_c = 0.16$ y $0.4 M$.

[Figs. 4.13(a) y 4.13(b)] $\sigma = 0.30\text{C}/\text{m}^2$ y electrolito 1:1. Los valores de la concentración de bulto son los dados para el catión $z_c = 1$ y el Cl^- en la Tabla 4.1. Ahora hacemos una comparación del presente caso con el del electrolito 1:1 y $\sigma = 0.150\text{C}/\text{m}^2$. Es de notar que los valores de contacto $g_c(R + a_c/2)$ son menores en este caso [lo mismo se observa al comparar el electrolito 1:1 para $\sigma = -0.150\text{C}/\text{m}^2$ y $\sigma = -0.30\text{C}/\text{m}^2$, una mayor cantidad de carga σ disminuye el valor de $g_-(R + a_-/2)$]. Esto es debido a que cuando σ aumenta de valor se necesitan más contraiones para su apantallamiento. Por lo tanto se disminuye el volumen accesible a los coiones. Esta tendencia se mantiene para cualquier par de figuras correspondientes a un electrolito $z_c:1$ y cargas superficial $\sigma (= \pm 0.150\text{C}/\text{m}^2)$ y 2σ .

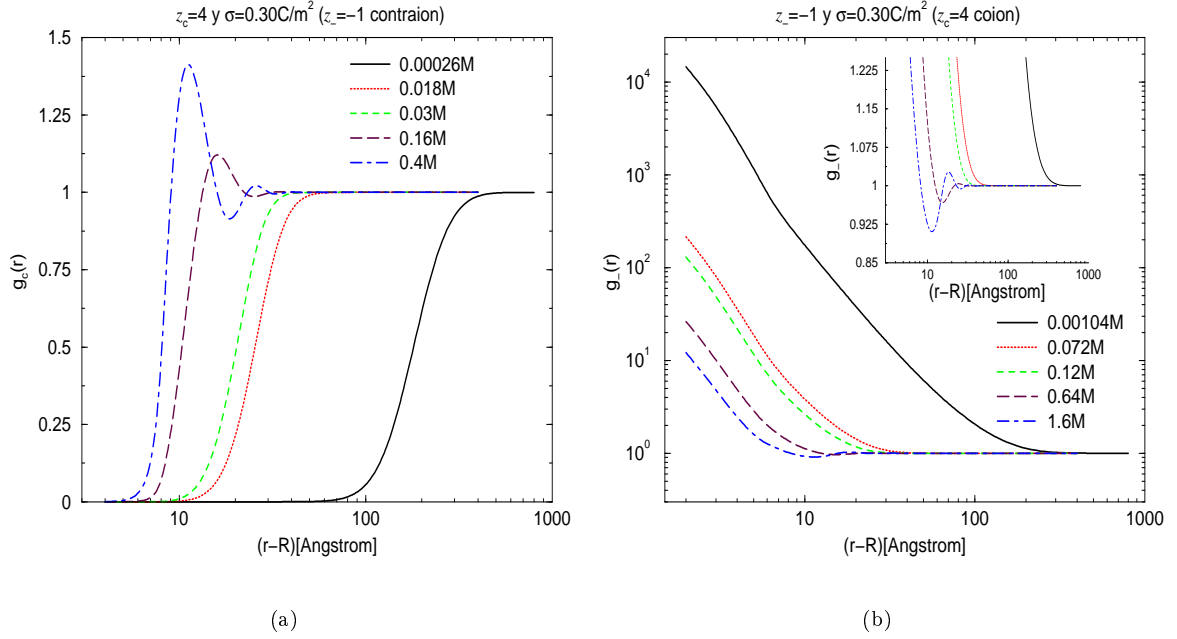


Figura 4.14: $g_i(r)$ para un electrolito 4:1 cuando $\sigma = 0.30\text{C/m}^2$. A cada gráfica $g_i(r)$ le corresponde un valor de ϱ_i que se indica en su figura. El recuadro en (b) es una ampliación que muestra el valor de las oscilaciones de $g_-(r)$.

[**Figs. 4.14(a) y 4.14(b)**] $\sigma = 0.30\text{C/m}^2$ y electrolito 4:1 (y otros resultados). Los valores de la concentración de bulto son los dados para la *espermina*⁴⁺ y el *Cl*⁻ en la Tabla 4.1. Veamos la similitud de las gráficas de estas figuras con las gráficas de la Fig. 12, siendo aun sus valores similares. De hecho, también las gráficas (que no incluimos en la tesis) del electrolito 2:1 y 3:1 son similares para ambos valores considerados de σ , 0.150C/m^2 y 0.30C/m^2 . Por ello, este resultado nos ilustra la poca influencia que tiene el aumento del valor de σ sobre los efectos de cambio e inversión de carga (recordamos que cuando el cation juega el papel de contraion, el incremento del valor de σ tiene una influencia apreciable sobre dichos efectos).

Las últimas características que damos de las gráficas son sobre el espesor de la doble capa eléctrica. La longitud de Debye⁶, κ^{-1} , nos da una buena estimación del espesor de la doble capa eléctrica de acuerdo con la teoría de Debye-Hückel. Para un electrolito 1:1 con una concentración de bulto de $\varrho_c = \varrho_- = 0.00026\text{M}$ tenemos que $\kappa^{-1} = 188.6\text{\AA}$. Este valor de κ^{-1} podemos decir que concuerda con los resultados HNC/MSA de la Fig. 4.15. Sin embargo, para un electrolito 4:1 con una concentración de bulto de $\varrho_c = 0.4\text{M}$ y $\varrho_- = 1.6\text{M}$ se tiene que $\kappa^{-1} = 1.52\text{\AA}$. Este espesor de la doble capa eléctrica es muy

⁶Recordamos que $\kappa^2 = \frac{4\pi\beta e^2}{\epsilon} \sum_{i=1}^N z_i^2 \varrho_i$, donde e es el valor absoluto de la carga del electrón, i ($= 1, 2, \dots, N$) son las especies iónicas, $\beta = (kT)^{-1}$ y ϵ es la permitividad del solvente.

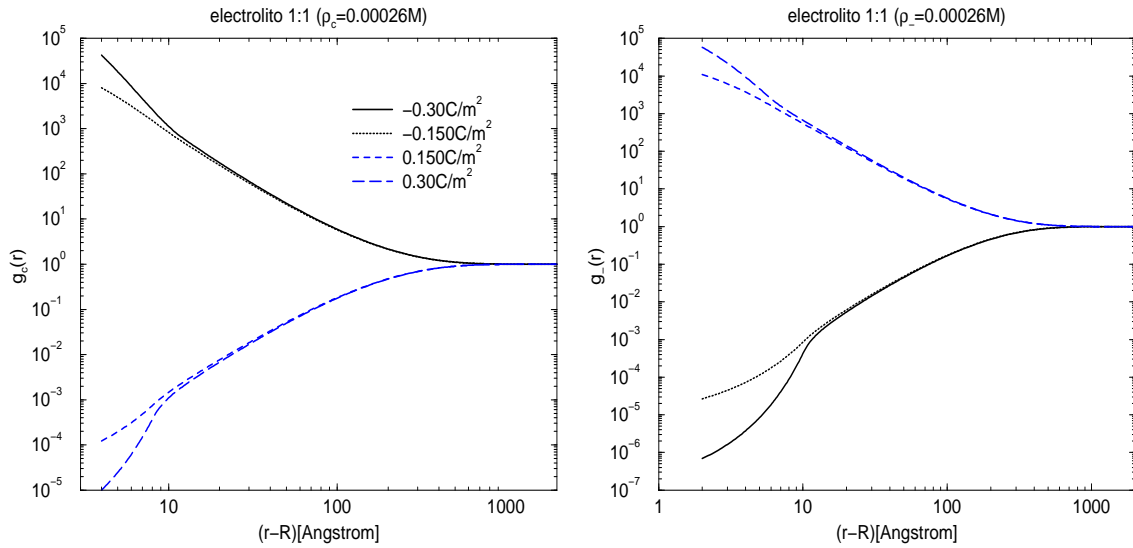


Figura 4.15: Gráficas $g_i(r)$'s de un electrolito 1:1 al mantener fija la concentración de bulto, $\rho_c = \rho_- = 0.00026M$, y tomar algunos valores de σ (± 0.150 y $\pm 0.30C/m^2$).

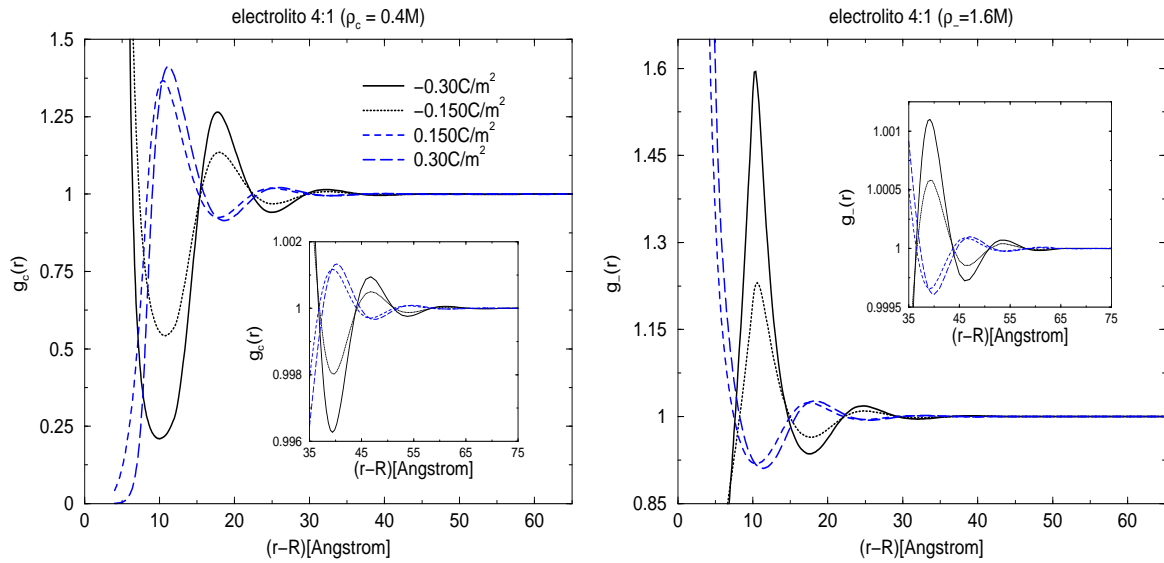


Figura 4.16: Gráficas $g_i(r)$'s de un electrolito 4:1 al mantener fija la concentración de bulto, $\rho_c = 0.4M$ y $\rho_- = 1.6M$, y tomar algunos valores de σ (± 0.150 y $\pm 0.30C/m^2$). Los recuadros son una ampliación que muestra la región a partir de la cual $g_i(r) \rightarrow 1$ para todo r .

diferente del valor arrojado por la teoría HNC/MSA, ver Fig. 4.16, el cual es de aproximadamente 55\AA . Como esperabamos, de acuerdo con la teoría de Debye-Hückel, κ^{-1} da un valor correcto de la doble capa eléctrica sólo cuando la concentración del electrolito es baja. Finalmente, una característica sorprendente de las gráficas $g_c(r)$ y $g_-(r)$ es que independientemente del valor de σ el espesor de su doble capa eléctrica es el mismo al mantener fija la concentración de bulto. Este hecho se puede apreciar en la Fig. 4.15, donde vemos que las gráficas $g_i(r)$ ($i = c, -$), del electrolito 1:1 con su concentración de bulto fija, tienen la misma r a partir de cual $g_i(r) \rightarrow 1$. Como se ilustra en la Fig. 4.16 lo mismo ocurre para el electrolito 4:1.

CONCLUSIONES

En el análisis de resultados se corroboraron comportamientos característicos de la función de distribución radial, como por ejemplo: la monotonía de $g_i(r)$ para un electrolito 1:1 a baja concentración de bulto, la reducción del espesor de la doble capa eléctrica al aumentar la concentración de bulto y/o el valor de la valencia y la presencia de cambio e inversión de carga con el aumento de la concentración de bulto. Adicionalmente, efectos interesantes debidos a la asimetría han sido observados y explicados. De hecho, estos efectos de acuerdo con su explicación física podrían ser similares sobre otra superficie cargada que no sea cilíndrica.

Las conclusiones a las que hemos llegado, basados en el comportamiento repetitivo observado en $g_i(r)$, son:

1. Hemos encontrado que la variación del valor de σ no influye sobre el espesor de la doble capa eléctrica (manteniendo fijos el resto de los parámetros).
2. La longitud de Debye nos da una estimación del espesor de la doble capa eléctrica de un coloide sólo cuando la concentración de bulto del electrolito es baja.
3. El incremento de la concentración de bulto del electrolito conlleva al cambio de carga, con lo cual a la $g(r)$ del coion le aparece un máximo. Este máximo se encuentra más cerca del cilindro si continuamos aumentando la concentración de bulto.
4. El efecto de sobrecargado de la doble capa eléctrica sólo se observa en caso que el contraion tenga mayor diámetro que el coion.
5. Si el contraion tiene menor diámetro que el coion es más difícil observar los efectos de cambio e inversión de carga que en el caso contrario, debido a que aumenta el volumen accesible del contraion.
6. Conforme mayor sea la valencia del contraion, si éste tiene mayor diámetro que el coion, se requiere de una menor concentración de bulto para observar el sobrecompensación de la carga σ . Si además se incrementa el valor de σ la sobrecompensación ocurre aun a más baja concentración de bulto. Sin embargo, cuando el contraion tiene menor diámetro que el coion hemos encontrado que la variación del valor de σ casi no afecta su sobrecompensación.
7. Al variar la valencia del cation z_c hemos distinguido dos características sobre el valor de $\varrho_i(R + a_i/2)$. La primera es cuando $\sigma < 0$, encontramos que la concentración del Cl^- (en este caso el coion) incrementa al aumentar el valor de z_c y mantener fija

la concentración de cationes. La segunda se da para $\sigma > 0$, ocurre que los cationes (que en este caso son los coiones) disminuyen su cantidad sobre el cilindro al variar su valencia y dejar fija su concentración de bulto.

8. Para valores altos de la concentración de bulto y de $\sigma (< 0)$ y baja valencia del contraion (p. ej., $\varrho_c = \varrho_- = 0.4M$, $\sigma = -0.30C/m^2$ y $z_c = 1$), si el contraion tiene mayor diámetro que el coion, junto a la primer capa de contraiones adherida al cilindro podríamos encontrar una segunda capa de contraiones [como en la Fig. 4.5(a)].

De lo anterior, puntualizamos que las poliaminas y el Cl^- sobrecompensan más fácilmente la carga superficial de una molécula aniónica que de una catiónica. El ADN es una molécula aniónica para la cual hemos encontrado algunos perfiles de concentración de acuerdo con la teoría HNC/MSA (Figs. 4.1(a)-4.2(b)), que ayudan a ilustrar la influencia notoria de los cationes polivalentes en los efectos de la doble capa eléctrica.

Apéndice A

ECUACIÓN DEL VIRIAL PARA UNA MEZCLA BINARIA DE GASES

Al considerar moléculas monoatómicas constituyendo una mezcla binaria de gases su ecuación del virial es como sigue

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(x_1, T)\rho^2 + \dots \quad (\text{A.1})$$

donde $\rho = \rho_1 + \rho_2$ y

$$B_2(x_1, T) = x_1^2 B_{20}(T) + x_1(1 - x_1)B_{11}(T) + (1 - x_1^2)^2 B_{02}(T) \quad (\text{A.2})$$

donde x_1 es la fracción de moles de la componente 1.

A continuación obtenemos la Ec. (A.1) a través de métodos elementales de la mecánica estadística. Para ello consideramos que en la mezcla hay N_1 y N_2 moléculas del gas de la especie 1 y 2, respectivamente. El Hamiltoniano de este sistema es dado por

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = H_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) + H_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) + H_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{A.3})$$

donde

$$H_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\mathbf{p}_{1i}^2}{2m_1} + \sum_{\langle i,j \rangle} u_{ij} , \quad (\text{A.4})$$

$$H_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{\mathbf{p}_{2i}^2}{2m_2} + \sum_{\langle i,j \rangle} v_{ij} \quad (\text{A.5})$$

$$H_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\langle i,j \rangle} w_{ij} \quad (\text{A.6})$$

donde $\sum_{\langle i,j \rangle} u_{ij}$ representa las interacciones entre las partículas de la especie 1, $\sum_{\langle i,j \rangle} v_{ij}$ representa las interacciones entre las partículas de la especie 2 y $\sum_{\langle i,j \rangle} w_{ij}$ representa las interacciones entre las partículas de la especie 1 con las de la especie 2. Aquí $\mathbf{r}_i (\equiv \mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{iN_i})$ designa la posiciones de las moléculas del gas de la especie $i (= 1, 2)$, y \mathbf{p}_1

y \mathbf{p}_2 denotan, análogamente a \mathbf{r}_i , los momentos de las moléculas del gas de la especie 1 y 2, respectivamente.

Usando el hecho que la integral sobre los momentos de las partículas de la especie 1 es igual a

$$\int \frac{d\mathbf{p}_1}{h^{3N_1}} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\mathbf{p}_{1i}^2}{2m_1} \right\} = \left[\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{1/2} \right]^{3N_1} \equiv \frac{1}{\Lambda_1^{3N_1}} \quad (\text{A.7})$$

estamos en condiciones de escribir la ecuación de partición canónica de la siguiente forma

$$\begin{aligned} Q(N_1, N_2, V, T) &= \int \frac{d\mathbf{r}_1}{h^{3N_1} N_1!} \frac{d\mathbf{r}_2}{h^{3N_2} N_2!} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 e^{-\beta H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)} \\ &= \frac{\tilde{Z}_{N_1 N_2}}{N_1! \Lambda_1^{3N_1} N_2! \Lambda_2^{3N_2}} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

donde

$$\tilde{Z}_{N_1 N_2} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \exp \left\{ -\beta \left(\sum_{\langle i,j \rangle} u_{ij} + \sum_{\langle l,n \rangle} v_{ln} + \sum_{\langle r,s \rangle} w_{rs} \right) \right\} \quad (\text{A.9})$$

Ahora, la función de partición del ensemble grand canónico para la mezcla de gases es

$$\begin{aligned} \Xi(\mu_1, \mu_2, V, T) &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \lambda_1^{N_1} \lambda_2^{N_2} Q(N_1, N_2, V, T) \\ &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{\lambda_1^{N_1}}{N_1! \Lambda_1^{3N_1}} \frac{\lambda_2^{N_2}}{N_2! \Lambda_2^{3N_2}} \tilde{Z}_{N_1 N_2} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde μ_i es el potencial químico y $\lambda_i = e^{\beta\mu_i}$, con $i = 1, 2$. La función de distribución que aparece en la función de partición grand canónica nos permite conocer el número promedio de partículas $\langle n \rangle$ del sistema. Esto es,

$$\langle N_1 + N_2 \rangle \equiv \langle n \rangle = \frac{1}{\Xi} \left[\sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} (N_1 + N_2) \frac{\lambda_1^{N_1}}{N_1! \Lambda_1^{3N_1}} \frac{\lambda_2^{N_2}}{N_2! \Lambda_2^{3N_2}} \tilde{Z}_{N_1 N_2} \right] \quad (\text{A.11})$$

Notamos que al derivar Ξ con respecto a λ_i obtenemos la Ec. (A.11) salvo por el factor λ_i . Así, la Ec. (A.11) es equivalente a

$$\langle n \rangle = \lambda_1 \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_1} + \lambda_2 \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_2} \quad (\text{A.12})$$

Tomando el límite de gas ideal debemos considerar que la interacción entre partículas es despreciable. Entonces,

$$\tilde{Z}_{N_1 N_2} = Z_{N_1}(V, T) Z_{N_2}(V, T) = V^{N_1} V^{N_2} \quad (\text{A.13})$$

Por otro lado, dado que la presión tiende a cero se sigue que también $\lambda_i \rightarrow 0$ en el límite de gas ideal¹. Con esto en mente conseguimos que

$$\lim_{\lambda_i \rightarrow 0} \frac{\langle n \rangle}{V} \approx \frac{\langle N_1 \rangle_{id}}{V} + \frac{\langle N_2 \rangle_{id}}{V} \quad (i = 1, 2) \quad (\text{A.14})$$

donde $\langle N_i \rangle$ denota

$$\langle N_i \rangle \equiv \lambda_i \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left\{ \ln \left(\sum_{N_i=0}^{\infty} \lambda_i^{N_i} Q_{N_i}(V, T) \right) \right\} \quad (\text{A.15})$$

de la Ec. (A.13) y la Ec. (1.4) tenemos que $Q_{N_i}(V, T) = V^{N_i} / (N_i! \Lambda_i^{3N_i})$ y usando el desarrollo de la exponencial en su serie de Taylor llegamos a que

$$\lim_{\lambda_i \rightarrow 0} \frac{\langle n \rangle}{V} \approx \frac{\lambda_1}{\Lambda_1^3} + \frac{\lambda_2}{\Lambda_2^3} \equiv z_1 + z_2 \quad (\text{A.16})$$

donde z_i es llamada la *actividad* de las moléculas de la especie i . Así, podemos escribir la Ec. (A.10) de la siguiente forma

$$\Xi(\mu_1, \mu_2, V, T) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{\tilde{Z}_{N_1 N_2}}{N_1! N_2!} z_1^{N_1} z_2^{N_2} \quad (\text{A.17})$$

Si $N_1 = N_2 = 0$ el sistema tiene un solo estado con energía nula con lo que $\tilde{Z} = 1$ y entonces la Ec. (A.18) se puede ver como sigue

$$\Xi(\mu_1, \mu_2, V, T) = 1 + \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \text{"} \frac{\tilde{Z}_{N_1 N_2}}{N_1! N_2!} z_1^{N_1} z_2^{N_2} \quad (\text{A.18})$$

donde el doble primado significa que no debemos considerar \tilde{Z}_{00} .

Ahora, conocemos la relación termodinámica para la presión,

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi \quad (\text{A.19})$$

para la cual hacemos la suposición que puede ser desarrollada en una serie de potencias de z_1 y z_2 de acuerdo con la expresión

$$\frac{pV}{kT} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \text{"} b_{ij} z_1^i z_2^j \quad (\text{A.20})$$

Por lo que reescribimos la Ec. (A.19) de manera equivalente a

¹Para un gas $\mu = \mu^0 + kT \ln(p)$ a partir de lo cual notamos que cuando la fugacidad se iguala con esta.

$$\Xi = e^{pV/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^n}{n!} \left(\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} b_{ij} z_1^i z_2^j \right)^n \quad (\text{A.21})$$

Despues de hacer un poco de algebra en el desarrollo de Taylor de la Ec. (A.21) conseguimos llegar a lo siguiente

$$\begin{aligned} \Xi &= 1 + V \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} b_{ij} z_1^i z_2^j + \frac{V^2}{2} \left(\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} b_{ij} z_1^i z_2^j \right)^2 + \dots \\ &= 1 + z_1 (Vb_{10}) + z_2 (Vb_{01}) + z_1 z_2 (Vb_{11} + V^2 b_{10} b_{01}) + z_1^2 \left(Vb_{20} + \frac{V^2}{2} b_{10}^2 \right) \\ &\quad + z_2^2 \left(Vb_{02} + \frac{V^2}{2} b_{01}^2 \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Al igualar los coeficientes de las potencias de z_1 y z_2 de las Ecs. (A.22) y (A.18) conseguimos, hasta segundo orden, las siguientes igualdades

$$Vb_{10} = \tilde{Z}_{10} \quad (\text{A.23})$$

$$Vb_{01} = \tilde{Z}_{01} \quad (\text{A.24})$$

$$Vb_{11} + V^2 b_{10} b_{01} = \tilde{Z}_{11} \quad (\text{A.25})$$

$$Vb_{20} + \frac{V^2}{2} b_{10}^2 = \frac{\tilde{Z}_{20}}{2} \quad (\text{A.26})$$

$$Vb_{02} + \frac{V^2}{2} b_{01}^2 = \frac{\tilde{Z}_{02}}{2} \quad (\text{A.27})$$

Antes de proceder a despejar las b_{ij} 's recordamos el significado de $\tilde{Z}_{N_1 N_2}$ definida en la Ec. (A.9). Análogamente a la la Ec. (1.5), $\tilde{Z}_{N_1 N_2}$ es la integral de configuración para una mezcla binaria de gases. Es sencillo ver a partir de su definición que \tilde{Z}_{10} tiene que ver con una partícula de la especie 1 que no interactúa con ninguna partícula, \tilde{Z}_{11} tiene que ver con una partícula de la especie 1 interactuando con una partícula de la especie 2, \tilde{Z}_{20} tiene que ver con dos partículas de la especie 1 en interacción mutua, ... Es directo obtener que $\tilde{Z}_{10} = \tilde{Z}_{01} = V$, lo que nos lleva a que las b_{ij} 's son como sigue

$$b_{10} = b_{01} = 1 \quad (\text{A.28})$$

$$b_{11} = \frac{1}{V} (\tilde{Z}_{11} - V^2) = \frac{1}{V} \int \int (e^{-\beta w_{11}} - 1) d\mathbf{r}_{11} d\mathbf{r}_{21} \quad (\text{A.29})$$

$$b_{20} = \frac{1}{2V} (\tilde{Z}_{20} - V^2) = \frac{1}{2V} \int \int (e^{-\beta u_{11}} - 1) d\mathbf{r}_{11} d\mathbf{r}_{12} \quad (\text{A.30})$$

$$b_{02} = \frac{1}{2V} (\tilde{Z}_{02} - V^2) = \frac{1}{2V} \int \int (e^{-\beta v_{11}} - 1) d\mathbf{r}_{21} d\mathbf{r}_{22} \quad (\text{A.31})$$

en las Ecs. para las b_{ij} 's se debe considerar que $V \rightarrow 0$.

Ahora procedemos a encontrar una expresión para la densidad. Sustituyendo la Ec. (A.19) en la Ec. (A.12) se puede mostrar que

$$\rho = \frac{\langle n \rangle}{V} = \frac{z_1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial z_1} \right)_{V,T} + \frac{z_2}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial z_2} \right)_{V,T} \quad (\text{A.32})$$

donde el primer y el segundo término del lado derecho dan la densidad con la que contribuye la especie 1 y 2 a la densidad total de la mezcla, respectivamente. Si en la Ec. (A.32) sustituimos la Ec. (A.20) es director obtener la densidad en términos de las actividades. Esto es,

$$\rho = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} {}'' i b_{ij} z_1^i z_2^j + \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} {}'' j b_{ij} z_1^i z_2^j \quad (\text{A.33})$$

También la contribución de cada especie a la densidad total puede ser determinada por su fracción molar en la mezcla. Si x_1 es la fracción molar de las moléculas de la especie 1 tenemos que

$$\rho = \underbrace{x_1 \rho}_{\equiv \rho_1} + \underbrace{(1 - x_1) \rho}_{\equiv \rho_2} \quad (\text{A.34})$$

donde ρ_1 y ρ_2 son las densidades de cada especie molecular en la mezcla. Por lo tanto hemos conseguido llegar al siguiente sistema de ecuaciones,

$$\rho = \frac{1}{x_1} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} {}'' i b_{ij} z_1^i z_2^j \quad (\text{A.35})$$

y

$$\rho = \frac{1}{1 - x_1} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} {}'' j b_{ij} z_1^i z_2^j \quad (\text{A.36})$$

Recordemos que la Ec. (A.20) está dada en términos de los z_i 's. Nuestro objetivo es llegar a una expresión para la presión en términos de la densidad. El método que usamos para ello, es hacer una inversión de las Ecuaciones (A.35) y (A.36). Esto se hace al suponer que

$$z_1 = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \rho^i \quad \text{y} \quad z_2 = \sum_{j=1}^{\infty} b_j \rho^j \quad (\text{A.37})$$

para despues sustituirlo en las Ecs. (A.35) y (A.36). Al realizar dicho procedimiento obtenemos

$$\rho = \frac{1}{x_1} \{ \rho(a_1) + \rho^2(a_2 + a_1 b_1 b_{11} + 2a_1^2 b_{20}) + \dots \} \quad (\text{A.38})$$

y

$$\rho = \frac{1}{1-x_1} \{ \rho(b_1) + \rho^2(b_2 + b_1 a_1 b_{11} + 2b_1^2 b_{02}) + \dots \} \quad (\text{A.39})$$

al igualar las potencias de ρ en la Ec. (A.38) obtenemos a que $a_1 = x_1$ y $a_2 = -(b_1 b_{11} x_1 + 2b_{20} x_1^2)$. Haciendo lo mismo para la Ec. (A.39) obtenemos que $b_1 = 1 - x_1$ y $b_2 = -[b_{11} x_1(1 - x_1) + 2b_{20} x_1^2]$. Estas expresiones nos permiten escribir las actividades z_1 y z_2 como

$$z_1 = x_1 \rho - [b_{11} x_1(1 - x_1) + 2b_{20} x_1^2] \rho^2 + \dots \quad (\text{A.40})$$

$$z_2 = (1 - x_1) \rho - [b_{11} x_1(1 - x_1) + 2b_{02}(1 - x_1)^2] \rho^2 + \dots \quad (\text{A.41})$$

Sustituyendo las Ecs. (A.40) y (A.41) en (A.20) obtenemos la siguiente expresión para la presión en términos de las fracciones molares

$$\frac{p}{kT} = \rho + \{ -b_{20} x_1^2 - b_{02}(1 - x_1)^2 - b_{11} x_1(1 - x_1) \} \rho^2 + \dots \quad (\text{A.42})$$

del hecho que $\rho_1 = x_1 \rho$ y $\rho_2 = (1 - x_1) \rho$ también podemos expresar la presión de la siguiente forma,

$$\frac{p}{kT} = \rho_1 + \rho_2 - b_{20} \rho_1^2 - b_{11} \rho_1 \rho_2 - b_{02} \rho_2^2 + \dots \quad (\text{A.43})$$

Así, si queremos una expresión con coeficientes viriales semejante a

$$\frac{p}{kT} = \rho_1 + \rho_2 + B_{20}(T) \rho_1^2 + B_{11}(T) \rho_1 \rho_2 + B_{02}(T) \rho_2^2 + \dots \quad (\text{A.44})$$

a partir de la Ec. (A.43) son directas las siguientes relaciones

$$B_{11}(T) = -b_{11} \quad (\text{A.45})$$

$$B_{20}(T) = -b_{20} \quad (\text{A.46})$$

$$B_{02}(T) = -b_{02} \quad (\text{A.47})$$

cuya forma explícita de las expresiones anteriores son dadas en las Ecs. (A.29), (A.30) y (A.31). Finalmente, de forma equivalente podemos escribir la Ec. (A.42) como

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(x_1, T) \rho^2 + \dots \quad (\text{A.48})$$

donde

$$B_2(x_1, T) = B_{20}(T) x_1^2 + B_{11}(T) x_1(1 - x_1) + B_{02}(T) (1 - x_1)^2 \quad (\text{A.49})$$

A.1 LA ECUACIÓN DEL VIRIAL PARA UN GAS REAL

Con un procedimiento análogo al hecho previamente se puede demostrar la ecuación del virial para un gas ideal. Aprovechando la demostración hecha anteriormente, ahora basta tomar la fracción molar $x_1 = 1$ en la Ec. (A.48) y así el gas de la especie 2 no entra en consideración. Entonces,

$$\frac{p}{kT} = \rho_1 + B_2(T)\rho_1^2 + \dots \quad (\text{A.50})$$

donde

$$B_2(T) = B_{20}(T) = \frac{1}{2V} \int \int (e^{-\beta u_{11}} - 1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{A.51})$$

Dicho sea de paso, si se hace la demostración como en el Apéndice A debemos encontrar que $\tilde{Z}_{N_1 0} (= Z_{N_1})$ es la integral de configuración, y el siguiente desarrollo para la actividad

$$z = \rho - 2b_2\rho^2 + (-3b_3 + 8b_2^2)\rho^3 + \dots \quad (\text{A.52})$$

donde

$$b_2 = \frac{1}{2!V} (Z_2 - V^2) = \frac{1}{2V} \int \int (e^{-\beta u_{11}} - 1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{A.53})$$

y

$$b_3 = \frac{1}{3!V} (Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) = \frac{1}{3!V} \int \int \int (e^{-\beta U_3} - 3e^{-\beta U_2} + 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \quad (\text{A.54})$$

z , b_2 y b_3 corresponden a z_1 , b_{20} y b_{30} , respectivamente, en la Ec. (A.40).

A.2 SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL Y EL POTENCIAL 6-12 DE LENNARD-JONES

Podemos encontrar los valores del segundo coeficiente del virial a partir de su expresión,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty \underbrace{[e^{-\beta u(r)} - 1]}_{\equiv f(r)} r^2 dr \quad (\text{A.55})$$

y del conocimiento del potencial de interacción entre dos moléculas del líquido o gas. La función $e^{-\beta u(r)} - 1$ usualmente es denotada por $f(r)$ y se le conoce como la *función f de mayer*. Entre los potenciales de interacción más conocidos se encuentran el potencial de esfera dura y el *potencial 6-12 de Lennard-Jones*. En este caso nosotros usamos el potencial 6-12 de Lennard-Jones,

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \quad (\text{A.56})$$

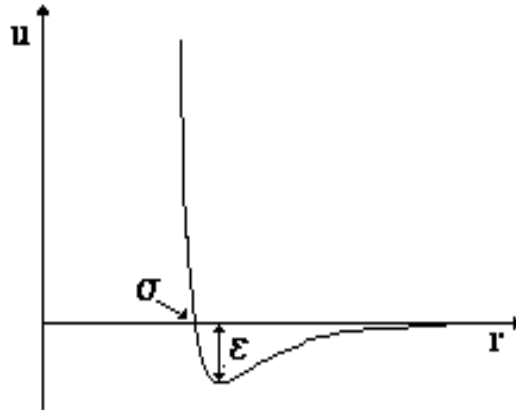


Figura A.1: Potencial 6-12 de Lennard-Jones.

donde σ es la distancia a la cual $u(r) = 0$ y ϵ es la profundidad del pozo de potencial (ver Figura A.1). Los valores de σ y ϵ son valores característicos para cada tipo de moléculas. En la Tabla A.1² se encuentran los valores de σ y ϵ para algunas especies moleculares.

Al usar el potencial 6-12 de Lennard-Jones resulta la integral siguiente,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty [e^{-4\epsilon\beta\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right\}} - 1] r^2 dr \quad (\text{A.57})$$

A continuación la resolvemos para el argón a 0°C . En la Tabla A.1 observamos que $\sigma = 3.504\text{\AA}$ y $(\epsilon/k) = 117.7^\circ\text{K}$ son los valores de los parámetros de la Ec. (A.57) que debemos usar para el argón. La integral de la Ec. (A.57) no se puede resolver exactamente, por lo que usamos algún software, como maple³, para solucionar esta. El

sustancia	σ (Å)	ϵ/k ($^\circ\text{K}$)
argón	3.504	117.7
kriptón	3.827	164.0
metano	3.783	148.9
xenón	4.099	222.3
tetrafluormetano	4.744	151.5
neopentano	7.445	232.5
nitrógeno	3.745	95.2
dióxido de carbono	4.328	198.2
<i>n</i> -pentano	8.497	219.5
benceno	8.569	242.7

Tabla A.1: Parámetros del potencial 6-12 de Lennard-Jones determinados a partir del segundo coeficiente de virial.

²fuentes: A. E. Sherwood and J. M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.*, **41**, p. 429, 1964.

³usando maple se puede teclear:

[> T1 = (273.15/117.7);
 [> y := (3.504);

valor que se obtiene al resolver la Ec. (A.57) numéricamente, para $T = 273.15^\circ K$, es

$$B_2(T) = -36.72583259 \text{ \AA}$$

Como ejemplo encontramos la densidad del argón al variar su presión y mantener constante $T (= 273.15^\circ K)$. Esto lo hacemos con la ayuda de la Tabla 1.1 y su columna correspondiente a la expresión

$$p/\rho kT = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \dots(\text{los demás})$$

Dado que podemos conocer $B_2(273.15^\circ K)$ tomamos los valores que corresponden a $B_2\rho$ en la Tabla 1.1. Por lo que, a través de un simple despeje, encontraremos las siguientes densidades

p (atm)	$B_2(273.15^\circ K)\rho$	ρ (mol/lit)
10	-0.00648	0.2929
100	-0.06754	3.0533
1000	-0.38404	17.361

[> B2 := evalf(int((-2)*(pi)*(exp((-4/T1)*((y/x)^(12) - (y/x)^(6))) - 1)*x^2, x = 0..400));
 donde $y = \sigma$ y $T1 = kT/\epsilon$ en la Ec. (A.57)

Apéndice B

ALGUNAS SOLUCIONES A LA ECUACIÓN DE POISSON-BOLTZMANN

En este Apéndice se encuentra la forma de las soluciones a la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB),

$$\nabla^2(\phi_1(\mathbf{r})) = 0 \quad r < a \quad (\text{B.1})$$

$$= -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{s=1}^2 q_s \varrho_s e^{-\beta q_s \phi_1(\mathbf{r})} \quad r > a \quad (\text{B.2})$$

en los casos especificados.

B.1 LA ECUACIÓN DE DEBYE-HÜCKEL

Al linealizar la Ec. (B.2), ver sección 1.9, obtuvimos la ec. de Debye-Hückel,

$$\nabla^2 \phi_1(\mathbf{r}) = 0 \quad r < a \quad (\text{B.3})$$

$$= \kappa^2 \phi_1(\mathbf{r}) \quad r > a \quad (\text{B.4})$$

Cuando el potencial $\phi_1(\mathbf{r})$ tiene simetría esférica, tenemos que la ec. de Debye-Hückel es de la siguiente forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_1}{dr} \right) = 0 \quad r < a \quad (\text{B.5})$$

$$= \kappa^2 \phi_1(r) \quad r > a \quad (\text{B.6})$$

Para encontrar la solución a las ecs. anteriores, adicionalmente, requerimos las condiciones de frontera. En este caso son las siguientes,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_1(r) \rightarrow 0, \quad \lim_{r \rightarrow a^-} \phi_1(r) = \lim_{r \rightarrow a^+} \phi_1(r) \quad \text{y} \quad \lim_{r \rightarrow a^-} \frac{\partial \phi_1(r)}{\partial r} = \lim_{r \rightarrow a^+} \frac{\partial \phi_1(r)}{\partial r}$$

La solución de la Ec. (B.5) es directa ya que $r^2 (d\phi_1/dr)$ es igual a una constante, lo cual se integra fácilmente para obtener que

$$\phi_1(r) = \frac{A_1}{r} + B_1 \quad r < a \quad (\text{B.8})$$

donde A_1 y B_1 son constantes de integración.

La solución general a la Ecuación (B.6) es dada por (ver la siguiente sección),

$$\phi_1(r) = \frac{A_2 e^{-\kappa r}}{r} + \frac{B_2 e^{\kappa r}}{r} \quad r > a \quad (\text{B.9})$$

donde A_2 y B_2 son constantes de integración.

Una de las condiciones de frontera es que $\phi_1(r)$ se anule cuando $r \rightarrow \infty$. De acuerdo con esto $B_2 = 0$, por lo que,

$$\phi_1(r) = \frac{A_1}{r} e^{-\kappa r} \quad r > a \quad (\text{B.10})$$

Usamos la forma integral de la ley de Gauss ($-\int_S \nabla \phi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} dA = 4\pi q/\varepsilon$, donde \mathbf{n} es un vector normal al elemento de área dA en la superficie S del volumen V), en la superficie de una esfera de radio a , encontramos que

$$-4\pi a^2 \left. \frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right|_{r=a} = \frac{4\pi}{\varepsilon} q \quad (\text{B.11})$$

donde $\phi_1(r)$ es dado por la Ec. (B.8), así obtenemos que $A_1 = q/\varepsilon$. Entonces,

$$\phi_1(r) = \frac{q}{\varepsilon r} + B_1 \quad r < a \quad (\text{B.12})$$

La condición que pide que la componente normal del campo eléctrico sea continua a través de la superficie $r = a$, nos lleva a que,

$$A_2 = \frac{e^{\kappa a}}{\varepsilon(1 + \kappa a)} \quad (\text{B.13})$$

Por último aplicamos la condición que el potencial $\phi_1(r)$ sea continuo a través de la superficie $r = a$, para hallar que,

$$B_1 = -\frac{q\kappa}{\varepsilon(1 + \kappa a)} \quad (\text{B.14})$$

Por lo tanto, sustituyendo los valores encontrados para las constantes en la Ecs. (B.8) y (B.9) llegamos a la solución de la ec. de Debye-Hückel,

$$\begin{aligned} \phi_1(r) &= \frac{q}{\varepsilon r} - \frac{q\kappa}{\varepsilon(1 + \kappa a)} \quad r < a \\ &= \frac{q e^{-\kappa(r-a)}}{\varepsilon r(1 + \kappa a)} \quad r > a \end{aligned}$$

B.2 LA ECUACIÓN LINEAL DE POISSON-BOLTZMANN CON SIMETRÍA ESFÉRICA

La ecuación lineal de Poisson-Boltzmann con simetría esférica es

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_1(r)}{dr} \right) = \kappa^2 \phi_1(r) \quad (\text{B.15})$$

la cual es directo escribir de la siguiente forma

$$r^2 \frac{d^2 \phi_1}{dr^2} + 2r \frac{d\phi_1}{dr} - \kappa^2 r^2 \phi_1 = 0 \quad (\text{B.16})$$

de donde observamos que el punto $r = 0$ es un punto regular, o un punto no singular. Por lo cual, proponemos como solución general de la Ec. (B.16) la siguiente sumatoria

$$\phi_1(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+c} \quad (\text{B.17})$$

la cual al sustituir en la Ec. (B.16) nos lleva a que,

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n (n+c)(n+c-1) r^{n+c} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n (n+c) r^{n+c} - \kappa^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+c+2} = 0 \quad (\text{B.18})$$

Las dos primeras sumatorias las dividimos en tres partes, los términos para $n = 1$ y $n = 2$ y la sumatoria de los restantes términos, para llegar a lo siguiente,

$$\begin{aligned} c(c+1)a_0 r^c + (c+2)(c+1)a_1 r^{c+1} + \underbrace{\sum_{n=2}^{\infty} \{(n+c)(n+c-1) + 2(n+c)\} a_n r^{n+c}}_{=\sum_{m=0}^{\infty} (m+c+3)(m+c+2)a_{m+2} r^{m+c+2}} \\ - \kappa^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+c+2} = 0 \end{aligned}$$

La igualdad en la primer sumatoria se da tomando $n = m+2$. Como m es una variable muda, escribimos n por m para conseguir que la expresión (B.18) se vea como sigue

$$c(c+1)a_0 r^c + (c+2)(c+1)a_1 r^{c+1} + \sum_{n=0}^{\infty} \{(n+c+3)(n+c+2)a_{n+2} - \kappa^2 a_n\} r^{n+c+2} = 0 \quad (\text{B.19})$$

Para que se de la igualdad en la Ec. (B.19) los coeficientes del polinomio en r deben ser nulos. Estos es,

$$a_0 c(c+1) = 0 \quad (\text{B.20})$$

$$a_1 (c+2)(c+1) = 0 \quad (\text{B.21})$$

$$(n+c+3)(n+c+2)a_{n+2} - \kappa^2 a_n = 0 \quad \text{para } n = 3, 4, 5, \dots \quad (\text{B.22})$$

La Ec. (B.22) que depende de los valores de a_0 y a_1 es una ecuación iterativa de acuerdo con su expresión siguiente,

$$a_{n+2} = \frac{\kappa^2}{(n+c+3)(n+c+2)} a_n \quad \text{para } n = 3, 4, 5, \dots \quad (\text{B.23})$$

La solución no trivial se da cuando a_0 y a_1 no son nulos a la vez, las opciones que tenemos para ello son

$$\begin{aligned} a_0 &\neq 0 && \text{si } c \neq -1 \\ a_1 &\neq 0 && \text{si } c \neq (-1, -2) \end{aligned}$$

Si elegimos $c = -2$ tenemos que $a_0 = 0$ y $a_1 \neq 0$, a partir de lo cual, $a_2 = a_4 = \dots = a_0 = 0$ y $a_3 = \frac{\kappa^2 a_1}{2!}$, $a_5 = \frac{\kappa^4 a_1}{4!}$, ... Por lo que la solución de la Ec. (B.15) es como sigue

$$\phi_1(r) = \frac{a_1}{r^2} \sum_{n=1,3,\dots} \frac{\kappa^{n-1}}{(n-1)!} r^n \quad (\text{B.24})$$

eligiendo $n = 2m + 1$ la solución la podemos expresar como sigue,

$$\phi_1(r) = \frac{a_1}{r} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\kappa r)^{2m}}{(2m)!} = \frac{a_1}{r} \cosh(\kappa r) \quad (\text{B.25})$$

$$= \frac{a_1}{2r} (e^{\kappa r} + e^{-\kappa r}) \quad (\text{B.26})$$

En el caso que $c = -1$ tenemos que $a_0 \neq 0$ y $a_1 \neq 0$, con lo que

$$a_n = \frac{\kappa^n}{n!} a_0 \quad \text{para } n = 2, 4, \dots \quad (\text{B.27})$$

$$a_n = \frac{\kappa^{n-1}}{n!} a_1 \quad \text{para } n = 3, 5, \dots \quad (\text{B.28})$$

A partir de lo cual obtenemos la solución de la Ec. (B.15),

$$\begin{aligned} \phi_1(r) &= \frac{a_0}{r} \sum_{n=0,2,\dots} \frac{(\kappa r)^n}{(n)!} + \frac{a_1}{r} \sum_{n=1,3,\dots} \frac{(\kappa)^{n-1}}{(n)!} r^n \\ &= \frac{a_0}{r} \cosh(\kappa r) + \frac{a_1}{\kappa r} \sinh(\kappa r) \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

$$= \left(\frac{\kappa a_0 + a_1}{2\kappa} \right) \frac{e^{\kappa r}}{r} + \left(\frac{\kappa a_0 - a_1}{2\kappa} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{B.30})$$

De acuerdo con las Ecs. (B.25) y (B.29), y las Ecs. (B.26) y (B.30), la solución general a la ec. Lineal de Poisson Boltzmann en coordenadas esféricas es

$$\phi_1(r) = A_1 \frac{\cosh(\kappa r)}{r} + B_1 \frac{\sinh(\kappa r)}{r}$$

o también puede ser,

$$\phi_1(r) = A_2 \frac{e^{\kappa r}}{r} + B_2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

donde A_1 , B_1 , A_2 y B_2 son constantes que dependen de las condiciones de frontera.

B.3 LA ECUACIÓN NO LINEAL DE POISSON-BOLTZMANN UNIDIMENSIONAL

Para un electrolito de dos especies cuyas cargas son q_+ y q_- para los cationes y aniones, respectivamente, y con $q_+ = -q_- = q$, la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann unidimensional es,

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{s=+,-} q_s \varrho_s e^{-\beta q_s \phi(x)} \quad (\text{B.33})$$

A partir del principio de electroneutralidad, $q_+ \varrho_+ + q_- \varrho_- = 0$, tenemos que $\varrho_+ = \varrho_- \equiv \varrho$. Con lo cual

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{8\pi q \varrho}{\varepsilon} \left(\frac{e^{-\beta q \phi} - e^{\beta q \phi}}{2} \right) = \frac{8\pi q \varrho}{\varepsilon} \sinh(\beta q \phi) \quad (\text{B.34})$$

De la definición dada en al Ec. (1.58) obtenemos que $\kappa^2 = \frac{8\pi\beta}{\varepsilon} q^2 \varrho$ y definiendo adicionalmente $\phi^*(x) \equiv \beta q \phi(x)$, escribimos la Ec. (B.34) como sigue

$$\frac{d^2\phi^*}{d\xi^2} = \sinh \phi^* \quad (\text{B.35})$$

donde, también hemos definido, $\xi \equiv \kappa x$.

Usando la identidad,

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\phi^*}{dx} \right)^2 = \left(\frac{d\phi^*}{dx} \right) \left(\frac{d^2\phi^*}{dx^2} \right) \quad (\text{B.36})$$

se puede integrar la Ec. (B.35). La integral es

$$\int_x^\infty \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\phi^*}{d\xi} \right)^2 d\xi = 2 \int_x^\infty \frac{d}{d\xi} \cosh \phi^* d\xi \quad (\text{B.37})$$

y con las condiciones $\phi \rightarrow 0$ y $\frac{d\phi}{dx} \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \infty$ y la identidad $\cosh \phi^* - 1 = 2 \sinh(\phi^*/2)$, llegamos al siguiente resultado

$$\frac{d\phi^*}{d\xi} = \pm 2 \sinh \left(\frac{\phi^*}{2} \right) \quad (\text{B.38})$$

Imponiendo la condición $\phi(0) = \phi_o (= \text{const.})$ procedemos a resolver la integral resultante de la Ec. (B.38),

$$\int_0^x \frac{d\phi^*}{\sinh(\phi^*/2)} = \pm 2 \int_0^x d\xi \quad (\text{B.39})$$

La integral del lado izquierdo la resolvemos con el método de fracciones parciales. Esto es, usando el cambio de variable $u = e^{\phi^*/2}$ y la igualdad $(u^2-1)^{-1} = \frac{1}{2}[(u-1)^{-1} - (u+1)^{-1}]$ llegamos a que

$$\int \frac{d\phi^*}{\sinh(\phi^*/2)} = 2^2 \int \frac{1}{u^2-1} du = 2 \ln \left\{ \frac{e^{\phi^*/2} - 1}{e^{\phi^*/2} + 1} \right\} + (\text{constante}) \quad (\text{B.40})$$

la cual evaluamos en la Ec. (B.39) para después despejar $e^{\phi^*/2}$ y obtener la solución siguiente

$$e^{\phi^*/2} = \frac{e^{\phi_0^*/2} + 1 + (e^{\phi_0^*/2} - 1)e^{\pm\xi}}{e^{\phi_0^*/2} + 1 - (e^{\phi_0^*/2} - 1)e^{\pm\xi}} \quad (\text{B.41})$$

Si elegimos el signo menos la solución es conocida como la *ecuación de Gouy-Chapman*.

Apéndice C

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO A ECUACIONES INTEGRALES

La solución de la ecuación integral 3.74 requiere del uso de métodos numéricos debido a la imposibilidad para obtener resultados analíticos. El Método de Elemento Finito (MEF) lo usamos para resolver la ecuación integral mencionada (aunque también se puede usar para resolver ecuaciones diferenciales). El procedimiento es como a continuación se muestra.

Sea la función $f(x)$, definida sobre el intervalo $a \leq x \leq b$, la cual satisface una ecuación integral de la siguiente forma:

$$f(x) = \exp \left\{ M(x) + \int_a^b f(y)c(x, y)dy \right\} - 1 \quad (C.1)$$

En el MEF se propone dividir el dominio de la función en N intervalos finitos y se hace un desarrollo de la función en una base conveniente

$$f(x) = \sum_{k=1}^N w_k \phi_k(x), \quad a \leq x \leq b \quad (C.2)$$

donde el conjunto $\{\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_N(x)\}$ es una base definida sobre la base de la función y $\{w_1, w_2, \dots, w_N\}$ son los coeficientes del desarrollo de la función en su dominio.

Sustituyendo la Ec. (C.2) en la Ec. (C.1) se obtiene

$$\sum_{k=1}^N w_k \phi_k(x) = \exp \left\{ M(x) + \int_a^b \left(\sum_{k=1}^N w_k \phi_k(y) \right) c(x, y)dy \right\} - 1 \quad (C.3)$$

Si definimos

$$C_k(x) = \int_a^b \phi_k(y)c(x, y)dy \quad (C.4)$$

la Ec. (C.3) se ve como sigue

$$\sum_{k=1}^N w_k \phi_k(x) = \exp \left\{ M(x) + \sum_{k=1}^N w_k C_k(x) \right\} - 1 \quad (C.5)$$

C.1 LAS FUNCIONES BASE

La idea central del MEF es que las funciones base estén definidas por pedazos sobre subregiones del espacio llamados elementos finitos y que sobre cada subdominio la función tome una forma muy sencilla, como son los polinomios de los primeros ordenes. Para construir las funciones base primero se divide el dominio de la función en cierto número finito de elementos de longitud arbitraria. A los puntos de la partición se les denomina nodos y al conjunto de elementos y puntos nodales que constituyen el dominio del problema aproximado se les conoce como malla del elemento finito. Las funciones base se generan bajo los siguientes criterios:

1. Las funciones base se generan a través de funciones sencillas definidas en los pedazos de la malla.
2. Las funciones base se generan de tal forma que los coeficientes w_k [que definen la solución aproximada de $f(x)$], coincidan con los valores de la solución exacta en los nodos de la malla.

En este trabajo se han seleccionado polinomios cuadráticos como funciones base para cada elemento y se ha definido un punto auxiliar dentro del elemento en cuestión. Se define la coordenada local para un elemento finito como

$$\xi = \frac{2x - x_I - x_D}{x_I - x_D}, \quad \text{de aquí que } -1 \leq \xi \leq 1 \quad (\text{C.6})$$

donde x_I y x_D representan las posiciones de los nodos izquierdos y derecho respectivamente que delimitan al elemento en cuestión. Las funciones base para cada elemento de la malla se seleccionan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2}\xi(\xi - 1) \\ \phi_2 &= 1 - \xi^2 \\ \phi_3 &= \frac{1}{2}\xi(\xi + 1) \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

La versión de colocación del MEF propone que las funciones de peso de la Ecuación (C.5) sean exactamente el valor de la función en dicho punto, de tal forma que al evaluar la Ec. (C.7) en dicho punto se obtiene

$$w_k = \exp \left\{ M(x_k) + \sum_{n=1}^N w_n C_n(x_k) \right\} - 1 \equiv \exp \left\{ M_k + \sum_{n=1}^N w_n C_{kn} \right\} - 1 \quad (\text{C.8})$$

donde se ha definido $C_n(x_k) \equiv C_{kn}$.

Como el valor en el nodo de las funciones base evaluadas en un nodo x_k esta dado por

$$\phi_n(x_k) = \delta_{nk} \quad (\text{C.9})$$

donde δ_{nk} es la delta de Kronecker. Así, con el MEF se ha reducido el problema de una ecuación integral a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales:

$$\begin{aligned}
f_1(w_1, w_2, \dots, w_N) &= w_1 - \exp \{M_1 + C_{11}w_1 + C_{12}w_2 + \dots \cdot C_{1N}w_N\} + 1 = 0 \\
f_2(w_1, w_2, \dots, w_N) &= w_2 - \exp \{M_2 + C_{21}w_1 + C_{22}w_2 + \dots \cdot C_{2N}w_N\} + 1 = 0 \\
&\vdots \\
f_N(w_1, w_2, \dots, w_N) &= w_N - \exp \{M_N + C_{N1}w_1 + C_{N2}w_2 + \dots \cdot C_{NN}w_N\} + 1 = 0
\end{aligned}$$

Para encontrar la solución de este sistema de ecuaciones algebraicas aplicamos el método iterativo de Newton para un sistema de ecuaciones, que se escriben de la como sigue

$$w_k^{(n+1)} = w_k^{(n)} - \sum_{i=1}^N A_{ki} f_i(w_1^{(n)}, w_2^{(n)}, \dots, w_N^{(n)}) \quad (\text{C.10})$$

donde A_{ik} son las componentes de la matriz inversa del Jacobiano. Estas componentes, para nuestro sistema de ecuaciones, están dadas por

$$J_{ij} = \frac{\partial f_i(w_1^{(n)}, w_2^{(n)}, \dots, w_N^{(n)})}{\partial w_j^{(n)}} = \delta_{ij} - C_{ij} \exp \left\{ M_i + \sum_{n=1}^N C_{in} w_n \right\} \quad (\text{C.11})$$

A partir de lo cual

$$A_{ij} = [\mathbf{J}^{-1}]_{ij} \quad (\text{C.12})$$

Bibliografía

- [1] Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, publishers, New York, (1976).
- [2] J. G. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, sexta edición, academic press, Gran Bretaña, (2003).
- [3] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover, United States of America, (1999).
- [4] Eliezer Braun, *Arquitectura de sólidos y líquidos*, segunda edición, Fondo de Cultura Económica, México, (1997).
- [5] R. G. Endres, D. L. Cox and R. R. P. Singh, *Colloquium: The quest for high-conductance DNA*, Reviews of the Modern Physics, **76**, 195 (2004).
- [6] Nadrian C. Seeman, *DNA nanotechnology*, Materials Today, january 2003, p. 24.
- [7] J. A. Barker and D, Henderson, *What is "liquid"? Understanding the states of matter*, Reviews of Modern Physics, **48** (4), 587 (1976).
- [8] J. K. Percus, *Approximation Methods In Classical Statistical Mechanics*, Physical Review Letters, **8** (11), 462 (1962).
- [9] Craig A. Tracy & Harold Widom, *On Exact Solutions to the Cylindrical Poisson-Boltzmann Equation with Applications to Polyelectrolytes*, Physica A, **244**, 402 (1997).
- [10] Marcelo Lozada-Cassou, *Hypernetted Chain Theory for the Distribution of Ions around a Cylindrical Electrode*, J. Phys. Chem., **87**, 3729 (1983).
- [11] Manuel Quesada-Pérez, Enrique González-Tovar, Alberto Martín-Molina, Marcelo Lozada-Cassou, and Roque Hidalgo-Álvarez, *Overcharging in Colloids: Beyond the Poisson-Boltzmann Approach*, Chem. Phys. Chem., **4**, 234 (2003).
- [12] M. S. Wertheim, *Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres*, Physical Review Letters, **10** (8), 321 (1963).
- [13] Everett Thiele, *Equation of state for Hard Spheres*, The Journal Of Chemical Physics, **39** (2), 474 (1963).

- [14] J. L. Lebowitz, *Exact Solution of Generalized Percus-Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres*, Physical Review, **133** (4A), A895 (1964).
- [15] Kasuo Hiroike, *Ornstein-Zernike Relation for a Fluid Mixture with Direct Correlation Functions of Finite Range*, Journal of the Physical Society of Japan, **27** (6), 1415 (1969).
- [16] Eduardo Waisman and J. L. Lebowitz, *Exact Solution of an Integral Equation for the Structure of a Primitive Model of Electrolytes*, J. Chem. Phys., **52**, 4307 (1970).
- [17] Eduardo Waisman and J. L. Lebowitz, *Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres I. Method of Solution*, J. Phys. Chem., **56** (6), 3086 (1972).
- [18] Eduardo Waisman and J. L. Lebowitz, *Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres II. Results*, J. Phys. Chem., **56** (6), 3093 (1972).
- [19] L. Blum, *Mean spherical model for asymmetric electrolytes I. Method of solution*, Molecular Physics, **30** (5), 1529 (1975)
- [20] Kasuo Hiroike, *Supplement to Blum's theory for asymmetric electrolytes*, Molecular Physics, **33** (4), 1195 (1977).
- [21] E. Allahyarov, H. Löwen, G. Gompper, *DNA-condensation, redissolution and mesocrystals induced by tetravalent counterions*, Europhysics Letters, **68** (6), 894 (2004).
- [22] Felipe Jiménez-Ángeles and Marcelo Lozada-Cassou, *A Model Macroion Solution Next to a Charged Wall: Overcharging, Charge Reversal, and Charged Inversion by Macroions*, J. Phys. Chem. B, **108**, 7286 (2004).
- [23] Felipe Jiménez-Ángeles and Marcelo Lozada-Cassou, *Simple Model For Semipermeable Membrane: Donnan Equilibrium*, J. Phys. Chem. B, **108**, 1719 (2004).
- [24] Felipe Jiménez-Ángeles and Marcelo Lozada-Cassou, *Model macroions solution next to charged wall: many body correlations vs the charge on the wall*, in press. (cond-matt/0105043).
- [25] Alexander P. Lyubartsev and Lars Nordenskiöld, *Monte Carlo Simulation Study of DNA Polyelectrolyte Properties in the Presence of Multivalent Polyamine Ions*, J. Phys. Chem., **101**, 4335 (1997).