



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas

Cálculo teórico de propiedades termostáticas y de transporte
para fluidos clásicos tipo Yukawa

Tesis que presenta

M. en C. Juan Montes Pérez

Como requisito parcial para la obtención del grado de

DOCTOR EN CIENCIAS
(Física Aplicada)

Asesor:

Dr. José Noé Felipe Herrera Pacheco

Puebla Pue.
Febrero de 2014



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Cálculo teórico de propiedades termostáticas y de transporte
para fluidos clásicos tipo Yukawa

Tesis que presenta

M. en C. Juan Montes Pérez

Como requisito parcial para la obtención del grado de

DOCTOR EN CIENCIAS
(Física Aplicada)

Asesor:

Dr. José Noé Felipe Herrera Pacheco

Puebla Pue.
Febrero de 2014

Título: Cálculo teórico de propiedades termostáticas y de transporte para fluidos clásicos tipo Yukawa

Estudiante: M. EN C. JUAN MONTES PÉREZ

COMITÉ

Dr. Ivanovich Poltev Valery
Presidente

Dra. Minerva González Melchor
Secretario

Dr. Olegario Alarcón Waess
Vocal

Dr. José Luis Carrillo Estrada
Vocal

Dr. José Eladio Flores Mena
Vocal

Dr. Fernando Rojas Rodríguez
Vocal

Dr. José Noé Felipe Herrera Pacheco
Asesor

Índice general

Resumen	IX
Introducción	XI
1. Teoría de fluidos clásicos en estado estacionario	1
1.1. Modelo para un electrólito y modelos de potencial	1
1.2. Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) y la Aproximación Esférica Media	2
1.3. Solución a la ecuación de OZ con cerradura multi-Yukawa	3
1.4. Ecuación del parámetro Γ para un sistema con interacción de un Yukawa ($M=1$), caso general	5
1.5. Ecuación del parámetro Γ , caso explícitamente soluble	7
1.6. Solución analítica a las ecuaciones del parámetro Γ	8
1.7. Métodos aproximados	9
1.7.1. Método Iterativo (IM)	9
1.7.2. Método de Henderson-Blum-Noworyta (HBN)	10
1.7.3. Ecuación de estado de Duh-Mier-y-Teran (DMT)	11
1.7.4. Método del diámetro efectivo para el caso asimétrico	12
1.8. Propiedades Termostáticas	13
2. Termostática de un fluido tipo Yukawa	15
2.1. Resultados	15
2.2. Aplicación a un sistema real	16
3. Fluidos tipo Yukawa fuera de equilibrio	21
3.1. Funciones de correlación dependientes del tiempo	21
3.1.1. Ecuación de Green-Kubo	22
3.1.2. Ecuación para la conductividad	24
3.2. Tipos de transportes de carga eléctrica	30
3.2.1. Migración	30
3.2.2. Difusión	31
3.2.3. Convección	31
4. Teoría de transporte para un fluido tipo Yukawa electroneutro	33
4.1. Ecuaciones que gobiernan los fenómenos de conducción	33
4.2. Derivación del término de relajación apantallado $\delta \vec{J}_i^{\text{rel}}$	39
4.3. Término hidrodinámico para un electrólito apantallado	43

4.4. Ecuaciones para la conductividad equivalente y el coeficiente de auto difusión . .	45
4.5. Ecuación del diámetro efectivo y método para el cálculo del parámetro z del potencial de Yukawa	45
5. Conductancia y auto-difusión para algunos electrólitos (Aplicaciones)	47
6. Conclusiones	55
A. Solución a la ecuación diferencial de $g'_{ij}(\vec{r})$	1
B. Cálculo de la transformada de Laplace de $rg_{ij}^{\circ}(r)$	5

Índice de figuras

2.1.	Factor de compresibilidad de un fluido de esferas duras con interacción tipo Yukawa en función de la densidad reducida $\rho^* = \rho\sigma^3$. Los puntos son resultados obtenidos por simulación usando el método de Monte Carlo [30].	15
2.2.	Energía interna de exceso, la curva HBN obtenida de la expansión de la energía interna tomada hasta quinto orden.	16
2.3.	Presión reducida para una mezcla binaria 1-1 equimolar electroneutra.	17
2.4.	Factor de compresibilidad para Kr a 297 K en función de la fracción de empaquetamiento.	17
2.5.	Factor de compresibilidad para Kr a 297 K en función de la densidad de número. Los datos experimentales son tomados de Teitsma y Egelstaff [31].	18
2.6.	Energía de exceso para Kr a 297 K en función de la densidad de número, los datos experimentales fueron tomados de Teitsma y Egelstaff [31].	18
4.1.	Modelo para un electrólito. La corona que rodea a cada ion representa el efecto de solvatación.	34
4.2.	Esquema gráfico de la fuerza de relajación.	35
4.3.	Esquema gráfico de la velocidad del ion j en la vecindad de un ion i cuando el sistema se encuentra sometido a un campo eléctrico uniforme \vec{E}	36
4.4.	Esquema gráfico de la velocidad inducida sobre un ión i debido a un ión j	44
5.1.	Gráfico de la conductividad equivalente de una solución acuosa de NaCl. En la leyenda la línea continua negra es obtenido de la ecuación (4.63) ($M-H$), la línea punteada (azul) corresponde a la teoría de Bernard <i>et al.</i> [59] ($B-K-T-B$) y los puntos son los datos experimentales que son tomados de la referencia [45].	47
5.2.	Gráfico de la conductividad equivalente de una solución acuosa de KBr en función de la concentración molar obtenido de la ecuación (4.63). La leyenda es la misma que se usó en la figura 5.1.	48
5.3.	Gráfico de la conductividad equivalente en función de la concentración molar para una solución acuosa de KCl. La leyenda es la misma que se usó en las figuras 5.2 y 5.1, los datos experimentales son tomados de la referencia [54].	49
5.4.	Gráfico de la conductividad equivalente en función de la concentración molar para una solución acuosa de $MgCl_2$. La leyenda es la misma que se usó en las figuras 5.2 y 5.1, los datos experimentales son tomados de la referencia [55].	49
5.5.	Gráfico de la conductividad equivalente en función de la concentración molar para una solución acuosa de $CaCl_2$. La leyenda es la misma que se usó en las figuras 5.2 y 5.1, los datos experimentales son tomados de la referencia [55].	50

5.6. Gráfico del coeficiente de auto-difusión para el ion Na_+ en función de la concentración molar. La línea continua ($M-H$) es obtenida mediante la ecuación (4.64), y los datos experimentales son obtenidos de Lobo [53]	50
5.7. El sistema es una solución acuosa de LiCl. La leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6	51
5.8. Coeficiente de auto-difusión para el ion K_+ , de una solución acuosa KCl. La leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6.	51
5.9. El sistema es una solución acuosa de KBr, la leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6.	52
5.10. El sistema es una solución acuosa de $MgCl_2$, la leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6.	52

Agradecimientos

Al profesor: Dr. J. Noé F. Herrera Pacheco por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo y por su asesoría en la elaboración de mis tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado. Además le agradezco su consejo, enseñanza, tiempo y paciencia que me brindó durante mi formación académica.

A mis padres: Anita Pérez Rosales y Juan Montes Escárcega por su apoyo y consejo. A mis hermanas por su comprensión y motivación durante mis estudios. Toda mi admiración y respeto hacia ellos.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios, que ayudaron al mejoramiento de este trabajo de tesis.

A las personas que estuvieron cercanas a mi persona durante mis estudios de postgrado; L. Amaro Rosas.

Resumen

En este trabajo estudiamos de forma teórica las propiedades termostáticas y de transporte de electrólitos, el modelo del sistema considera que las partículas que conforman el fluido son esferas duras (HS's) con carga eléctrica, y el solvente, en este caso agua, es considerado como un medio continuo, el sistema es electroneutro globalmente. El estudio teórico es mediante la "Aproximación Esférica Media" (MSA) y el modelo de potencial usado, está formado por una contribución de esfera dura más un potencial coulombiano apantallado o de tipo Yukawa (HSY).

Se muestra que existe una ecuación analítica explícita para el "parámetro acumulativo o de escalamiento" de sistemas con y sin carga eléctrica en las partículas que conforman el fluido con interacción HSY, los resultados obtenidos son aplicados al estudio del factor de compresibilidad de un sistema mono-disperso, los cuales concuerdan bien con los previamente calculados por métodos de Monte Carlo y con otras teorías que utilizan diferentes aproximaciones. Cuando las partículas tienen carga eléctrica sobre su superficie, la descripción se realiza mediante la cantidad de la energía interna de exceso de un sistema binario equimolar electroneutro, los cuales concuerdan satisfactoriamente lo predicho por otras teorías. Además, aplicamos los resultados al estudio de algunas propiedades termostáticas del Kr en estado gaseoso y los comparamos con resultados experimentales y con teóricos, que usan diferentes aproximaciones para el cálculo del parámetro acumulativo; los resultados concuerdan bien con los reportados [30, 31, 32].

Cuando el sistema se encuentra fuera del equilibrio, debido a la presencia de un campo eléctrico externo débil, entonces lo estudiamos mediante la teoría de Fuoss-Onsager (FO) junto con la MSA. Para trabajar con mezclas se hace uso de un diámetro efectivo, los resultados teóricos obtenidos son usados para predecir la conductividad de los electrólitos simétricos ó 1-1; NaCl, KBr y KCl. Además usamos nuestros resultados para predecir el comportamiento de una solución iónica de MgCl_2 y CaCl_2 . La predicción teórica puede ser ajustada hasta obtener un excelente acuerdo con el experimento, mediante el ajuste del parámetro de apantallamiento. Finalmente obtuvimos los coeficientes de auto-difusión de los siguientes iones en solución acuosa: Na^+ , Li^+ , K^+ , Br^- y Mg^{++} , obteniendo resultados satisfactorios respecto a los experimentales. Los resultados obtenidos muestran que el modelo de potencial correcto es el tipo Yukawa, debido a que se considera el efecto de solvatación en los iones. Este trabajo es una contribución al estudio teórico de las propiedades estáticas de los fluidos iónicos y de los sistemas cuyo potencial inter-molecular es bien representado por uno tipo HSY.

Introducción

El estudio de los diferentes estados de agregación de la materia ha sido uno de los temas principales de investigación en física e ingeniería, en particular el estudio de los líquidos simples y complejos es una de las áreas de investigación en el siglo anterior, a pesar de la gran cantidad de fenómenos asociados con ellos [1, 2]. Como se sabe, el estudio de los líquidos se realiza principalmente por tres métodos: el teórico, el experimental y el de simulación por computadora [3]. En éste trabajo se estudiarán los líquidos simples con mecánica estadística, en el formalismo de la teoría de función de distribución radial y funciones de correlación no dependientes del tiempo [4]. Lo que sabemos es que el formalismo termodinámico está basado en leyes de conservación de la energía, masa y momento, en el método estadístico las funciones de correlación no dependientes y dependientes del tiempo, son funciones también del potencial de interacción molecular [5]. Existen diferentes modelos que representan de forma acertada varios fluidos, en éste trabajo se usará un modelo general de potencial efectivo, representado por una suma de términos, donde el primer término es un potencial de esfera dura y los términos restantes son una suma de potenciales tipo Yukawa. Este modelo de interacción intermolecular tiene la propiedad de que permite ajustar los parámetros de alcance y amplitud a fin de ser aplicados a diferentes sistemas, como gases nobles densos, electrólitos, metales líquidos, coloides, polímeros, proteínas en soluciones iónicas, entre otros. En el caso de los electrólitos, otros autores han realizado extensos trabajos para calcular las propiedades termostáticas usando el modelo primitivo [6]; sin embargo, este modelo considera que la interacción entre los iones es de forma directa, es decir, toda la información del solvente recae en el valor de la permitividad, sin considerar los efectos de solvatación de los iones. Con el objetivo de considerar; el efecto de solvatación, las interacciones ion-ion, solvente-ion, en este trabajo se propone que estos efectos deben ser considerados en el factor exponencial del potencial multi-Yukawa. Cuando se utiliza un potencial Yukawa, al estudio de las propiedades termostáticas de fluidos simples en equilibrio termodinámico, se obtiene que toda la termodinámica depende de un conjunto de parámetros que representan el modelo del sistema, en particular de un parámetro que es difícil de calcular, debido a que su ecuación es un polinomio de orden igual o mayor a cuatro [7]. En un esfuerzo por desarrollar métodos para su cálculo, muchos trabajos se han venido desarrollando a través de los años [8, 9, 10, 11, 12].

Un líquido o gas tiende a fluir bajo la acción de un esfuerzo de corte por pequeño que sea. Un fluido real es viscoso, ofrece una mayor o menor resistencia al desplazamiento relativo de sus capas, que se mueven a velocidad diferente, es decir, que se resiste a deformarse y a fluir. La viscosidad afecta a la relación que existe entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida. Las llamadas relaciones constitutivas, describen el comportamiento mecánico de un material de manera aproximada y bajo circunstancias particulares. La rama de la mecánica que estudia las relaciones constitutivas de los materiales es la reología (del griego reos que significa fluir), y es la ciencia que estudia la deformación y el flujo. Cuando un fluido iónico se somete a la acción de

un campo eléctrico débil se produce un flujo de cargas, de esta forma se tiene un sistema fuera de equilibrio, el cual es importante conocer sus propiedades dinámicas de conducción. En este trabajo de tesis nos ocupamos de calcular dichas propiedades usando una descripción clásica en base a la Mecánica Estadística. Donde el potencial de interacción entre las partículas cargadas es representado por un potencial tipo Yukawa y el sistema es considerado electroneutro de manera global.

En el primer capítulo se presenta el modelo del electrólito y el método teórico aquí usado para el estudio de sus propiedades termostáticas, es decir, daremos una introducción breve a la MSA y la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ). Se expondrá la solución a la ecuación de OZ con cerradura multi-Yukawa [14] así como el caso en que los términos Yukawa tienen amplitud factorizable [15]. Se presenta una relación simple de la ecuación del parámetro de escalamiento en el caso de un término tipo Yukawa para un fluido mono-disperso [16], y como una de las principales aportaciones de este trabajo, se muestra el método para obtener una solución totalmente analítica y explícita del parámetro de escalamiento Γ para dos casos particulares del sistema. Con el objetivo de tener teorías de referencia para poder comparar nuestros resultados, se presenta una recopilación de algunos de los métodos teóricos conocidos, que usan distintas aproximaciones [9, 10] para el estudio de las propiedades termostáticas; finalmente se desarrolla un método simple de hallar el parámetro de escalamiento mediante el uso de un diámetro efectivo para el caso de una mezcla asimétrica en diámetros y cargas.

En el segundo capítulo se presenta la comparación de nuestras predicciones y los resultados obtenidos mediante otros métodos aproximados, mencionados en el capítulo uno. Los sistemas estudiados son los mismos que los previamente abordados por las teorías de referencia; para obtener los resultados de las propiedades termostáticas hacemos uso de las ecuaciones analíticas explícitas del parámetro Γ presentadas en el capítulo 1 y observamos que en la mayoría se obtienen buenos resultados. Uno de los resultados importantes que se observan al obtener la curva de compresibilidad de un determinado sistema, se encuentra que la solución analítica para el polinomio que satisface el parámetro de escalamiento presenta discontinuidades en alguna región de la densidad reducida, esta discontinuidad se atribuye a una separación de fase, dicho fenómeno ha sido observado. Además se hace el estudio del Kr en estado gaseoso, y se comparan nuestros resultados con los datos obtenidos mediante experimentos [17].

Con el objetivo de considerar que existen otros métodos teóricos aplicados al estudio de las propiedades de transporte, por ejemplo la conductividad, en el capítulo tres se muestra el formalismo de funciones de correlación dependiente del tiempo, y se obtiene una expresión para la conductividad en términos de las funciones de correlación para sistemas formados por partículas con carga eléctrica inmersos en un medio, bajo la acción de un campo externo. Durante el desarrollo de la expresión se muestra la complejidad de la teoría. Además, se expondrán los diferentes tipos de transporte de carga en los fluidos simples, las ecuaciones obtenidas serán la base de la aproximación teórica desarrollada en el capítulo cuatro, que permite obtener expresiones para la conductividad de las soluciones iónicas, y que en cierta medida, es una de nuestras contribuciones en el estudio y comprensión de los sistemas iónicos.

En el capítulo cuatro se presenta la principal aportación de este trabajo de tesis, es decir, se presenta el desarrollo teórico de las expresiones halladas para la conducción y auto-difusión en electrólitos, bajo la acción de un campo eléctrico externo débil. Éste tipo de sistema es un fluido clásico y suponemos que el modelo de interacción entre ión-ión, solvente-ión, es el potencial de esfera dura más una suma de términos Yukawa (HSY). La base teórica para la obtención de las expresiones es la teoría de Fuoss-Onsager (FO). Al principio del capítulo expondremos las bases

de la teoría, y durante el desarrollo algebraico, se muestra la forma de introducir el parámetro de escalamiento en las ecuaciones de transporte, para finalmente obtener expresiones en función de cantidades características del sistema en equilibrio. El uso de un potencial tipo multi-Yukawa permite tener un parámetro libre ajustable (el inverso del alcance del potencial), y el método de elección de su valor numérico se presenta al final del capítulo.

En el capítulo cinco, se muestran los resultados obtenidos mediante el uso de la teoría aquí expuesta y ellos se comparan con resultados experimentales y/o con los obtenidos por medio de otras teorías. En la mayoría de los sistemas aquí estudiados, encontramos un buen acuerdo con los valores experimentales.

En el capítulo seis se dan las conclusiones principales de este trabajo de tesis. Además, de algunos tópicos no considerados en este trabajo y las posibilidades de investigación futuras.

En los apéndices A y B hemos incluido con detalle algunos cálculos no discutidos dentro de los capítulos, dichos apéndices tiene como objetivo, contener una descripción más completa del desarrollo teórico de este trabajo. Se presentan los artículos publicados, así como, la bibliografía revisada para la realización de este trabajo de tesis.

Capítulo 1

Teoría de fluidos clásicos en estado estacionario

Una solución iónica es un sistema formado de partículas de un electrólito disueltas a escala molecular en un solvente. En este capítulo discutiremos como estudiar un sistema de este tipo usando la técnica de la mecánica estadística clásica, cuando se encuentra en equilibrio termodinámico. Definiremos la ecuación de Ornstein-Zernike y su significado físico. En un trabajo anterior [6], se discute que mediante el uso de la ecuación de OZ junto con dos ecuaciones adicionales dadas por la MSA, es posible llegar a una relación que muestra que las cantidades que caracterizan cada una de las especies satisfacen una misma propiedad, a partir de esto se define el parámetro de acumulamiento o escalamiento dentro del modelo primitivo; sin embargo en este trabajo se hace uso de los resultados obtenidos por Blum y Høye [21], así como los obtenidos por Ginoza [15], para el caso de un modelo de potencial tipo esfera dura más una cola formada de una serie de términos tipo Yukawa con amplitud de interacción factorizable. Uno de los principales objetivos de este capítulo, es discutir y presentar una expresión analítica explícita para el cálculo del parámetro de escalamiento Γ , así como los métodos aproximados que se conocen para su cálculo. El interés de obtener una expresión para Γ se debe a que las propiedades termostáticas depende de dicho parámetro [7, 8, 18]. Se presentará en detalle el método para obtener la expresión analítica explícita para el caso de dos sistemas particulares y se presentan algunos de los métodos más comunes para su cálculo.

1.1. Modelo para un electrólito y modelos de potencial

Uno de los sistemas de estudio de este trabajo de tesis es un electrólito, también conocido como sistema iónico. Un sistema iónico está formado por una solución diluida acuosa de una mezcla de iones. El modelo que usaremos, considera que los iones con carga e_i son esferas duras de distintos diámetros σ_i , con carga en el centro de la esfera, el índice i denotará la especie $i = 1, \dots, m$ especies, cada especie tiene una densidad de número ρ_i ; la mezcla está inmersa en un medio continuo de constante dieléctrica ϵ , contenida en un volumen V a la temperatura T , el sistema

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.2. ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNIKE (OZ) Y LA APROXIMACIÓN ESFÉRICA
MEDIA

satisface la condición de electroneutralidad global dado por la siguiente ecuación:

$$\sum_i e_i \rho_i = 0,$$

otra importante condición es la electroneutralidad local dado por las reglas de suma de Stillinger-Lovett [36], aunque en las ecuaciones no es necesario hacer uso de ella; sin embargo, en los sistemas iónicos se debe satisfacer. Su interpretación es que la carga eléctrica total que rodea a un ion i debe ser opuesta a la del ion i , es decir:

$$\int_{\sigma_{ij}}^{\infty} \sum_j e_j \rho_j g_{ij}(r) 4 \pi r^2 dr = -e_i.$$

Considerando que los iones interactúan entre ellos y con el medio, se tendrá apantallamiento en la carga de cada ion y en consecuencia el potencial de interacción será bien representado por un potencial apantallado expresado por el potencial tipo multi-Yukawa. El potencial a usar en este tipo de sistemas es el potencial HS+MY dado por la siguiente ecuación general:

$$u_{ij} = u_{ij}^{HS} + u_{ij}^{MY} = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma_{ij} \\ -\sum_{n=1}^M \epsilon_{ij}^{(n)} \frac{\exp[-z_n(r-\sigma_{ij})/\sigma_{ij}]}{r} & r > \sigma_{ij}, \end{cases} \quad (1.1)$$

donde r es la distancia entre los centros de las esferas, M denota el número de términos Yukawa, z_n es el inverso del alcance, $\epsilon_{ij}^{(n)}$ representa la amplitud de interacción del potencial y $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ es un diámetro efectivo proporcional al diámetro molecular y éste depende del solvente, es decir, mismas especies pueden tener distintos tamaños en diferentes solventes debido al efecto de solvatación. El término exponencial en la ecuación (1.1), representa los efectos de solvatación e interacción ion-ion, solvente-ion, es decir, este modelo contiene la información esencial del electrólito y además incorpora una fuerza adicional asociada al efecto de solvatación.

1.2. Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) y la Aproximación Esférica Media

Con el objetivo de obtener las propiedades termostáticas de un fluido electroneutro tipo Yukawa, se define la función de correlación total, la cual es una medida de la influencia total del segundo ion sobre un primer ion, sin excluir a los restantes en la solución [4]. Esta función está relacionada con la función de distribución radial de forma directa. Ornstein y Zernike (1914) propusieron expresar esta función de correlación total en una parte directa más una convolución, de la siguiente manera:

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_l \rho_l \int d\vec{r}' c_{il}(r') h_{lj}(|\vec{r} - \vec{r}'|), \quad (1.2)$$

la función $c(r)$ es llamada función de correlación directa y el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior representa la influencia propagada directamente de un primer ion a un tercer ion, pasando su influencia sobre un segundo ion, directa o indirectamente a través de otros iones.

Por otra parte, la MSA es considerada como una aproximación linealizada de la HNC, bajo las siguientes hipótesis: suponiendo que la función de correlación total es pequeña comparada con la

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.3. SOLUCIÓN A LA ECUACIÓN DE OZ CON CERRADURA MULTI-YUKAWA

unidad para distancias entre pares de iones mayores que el promedio del diámetro de los iones y considerando que los iones no se traslapan se llega a dos condiciones importantes en la MSA para potenciales de esfera dura más la energía potencial de interacción del sistema fuera de la esfera dura, las cuales son:

$$\begin{aligned} h_{ij}(r) &= -1 \text{ para } r \leq \sigma_{ij}, \\ c_{ij}(r) &= -\beta u_{ij}(r) = \sum_n^M \frac{K_{ij}^{(n)}}{r} e^{z_n r / \sigma_{ij}} \text{ para } r > \sigma_{ij}, \end{aligned} \quad (1.3)$$

la primera relación de (1.3) es la condición de que las partículas no se traslapan y la segunda es conocida como “*relación de cerradura*”. Es posible observar de la ecuación anterior que en la MSA se considera el potencial de interacción entre partículas, así como la dimensión de los iones. Hasta el momento se conoce que la ecuación de OZ junto con las dos ecuaciones anteriores, proporcionan el análisis correcto del sistema de interés, solo que debemos usar algún método para resolver la ecuación. El método aquí usado es conocido como la factorización de Baxter [19].

Como se mencionó en un trabajo anterior [6], todas las propiedades termostáticas del sistema se encuentran en términos del parámetro de escalamiento Γ , esta cantidad es resultado de resolver la ecuación de OZ junto con las consideraciones dadas por la ecuación (1.3) mediante la factorización de Baxter y aplicando condiciones de simetría a una función de correlación factor o función de Baxter [20], ésto será presentado en las siguientes dos secciones.

1.3. Solución a la ecuación de OZ con cerradura multi-Yukawa

A partir de la ecuación de OZ (1.2) junto con la MSA (1.3) Blum y Høye resuelven la ecuación de OZ empleando el método de la factorización de Baxter [21]. El método consiste en tomar la transformada de Fourier a la ecuación de OZ y expresar $\tilde{c}_{ij}(k)$ en términos de la matriz de Baxter $\tilde{Q}_{ij}(k)$ [14, 19, 22, 23], se obtiene:

$$\delta_{ij} - \sqrt{\rho_i \rho_j} \tilde{c}_{ij}(k) = \sum_{t=1}^m \tilde{Q}_{it}(k) \tilde{Q}_{jt}(-k). \quad (1.4)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker y $\tilde{Q}_{jt}(-k)$ indica el complejo conjugado de los elementos $\tilde{Q}_{jt}(k)$. Los elementos de la matriz de Baxter en el espacio de fourier pueden ser calculados de la expresión:

$$\tilde{Q}_{ij}(k) = \delta_{ij} - \sqrt{\rho_i \rho_j} \int_{\lambda_{ji}}^{\infty} e^{-ikr} Q_{ij}(r) dr, \quad (1.5)$$

donde $\lambda_{ij} = (\sigma_i - \sigma_j)/2$. Los elementos de la matriz de Baxter en el espacio real son:

$$Q_{ij}(r) = Q_{ij}^0(r) + \sum_{n=1}^M D_{ij}^{(n)} e^{-z_n r}, \quad (1.6)$$

con:

$$Q_{ij}^0(r) = \frac{1}{2}(r - \sigma_{ij})(r - \lambda_{ij})A_j + (r - \sigma_{ij})B_j + \sum_{n=1}^M C_{ij}^{(n)}(e^{-z_n r} - e^{-z_n \sigma}), \quad \sigma_{ij} > r > \lambda_{ij}. \quad (1.7)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.3. SOLUCIÓN A LA ECUACIÓN DE OZ CON CERRADURA MULTI-YUKAWA

En el caso de amplitudes factorizables [15], es decir, cuando se satisface que:

$$K_{ij}^{(n)} = K^{(n)} d_i^{(n)} d_j^{(n)}, \quad (1.8)$$

los coeficientes de la matriz de Baxter tienen la forma [15]:

$$\begin{aligned} A_j &= A_j^{HS} + \frac{\pi}{\Delta} \sum_{n=1}^M P^{(n)} a_j^{(n)}, & \beta_j &= \beta_j^{HS} + \sum_{n=1}^M \Delta^{(n)} a_j^{(n)}, \\ C_{ij}^{(n)} &= \left(\delta_i^{(n)} - \frac{\hat{B}_i^{(n)}}{z_n} e^{-z_n \sigma_i} \right) a_j^{(n)} e^{z_n \sigma_{ij}}, & \delta_i^n &= d_i^{(n)} e^{-z_n \sigma_i/2}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

donde:

$$\begin{aligned} \hat{B}_i^{(n)} &= B_i^{(n)} e^{z_n \sigma_i}, & B_i^{(n)} &= 2\pi \sum_{j=1}^m \rho_j \tilde{g}_{ij}(z_n) d_j^{(n)}, & \tilde{g}_{ij}(s) &= \int_0^\infty dr r e^{-sr} (1 + h_{ij}(r)), \\ \Delta^{(n)} &= -\frac{2\pi}{\Delta z_n^2} \sum_{j=1}^m \rho_j \left[(\sigma_j z_n)^2 \Psi_1(\sigma_j z_n) \sigma_j \hat{B}_j^{(n)} + \left(1 + \frac{\sigma_j z_n}{2} \right) \delta_j^{(n)} \right], & (1.10) \\ P^{(n)} &= \left(\zeta_2 - \frac{\Delta z_n}{\pi} \right) \Delta^{(n)} + \sum_{j=1}^m \rho_j \sigma_j \left[\Phi_0(\sigma_j z_n) \sigma_j \hat{B}_j^{(n)} + \delta_j^{(n)} \right], \\ \Psi_1(x) &= \frac{[1 - x/2 - (1 - x/2)e^{-x}]}{x^3}, & \Phi_0(x) &= \frac{1 - e^{-x}}{x}, \\ \Delta &= 1 - \frac{\pi}{6} \sum_i^m \rho_i \sigma_i^3. \end{aligned}$$

Usando la condición de simetría en la matriz de Baxter se ha demostrado que existe una cantidad que no depende del tipo de iones en el sistema, con ésto es posible establecer que existen un conjunto de parámetros que satisfacen la siguiente expresión [8, 18]:

$$\Pi_j^{(n)} = - \sum_{m'=1}^M \Gamma_{nm'} X_j^{(m')}, \quad (1.11)$$

$\Gamma_{nm'}$ son los elementos de la matriz de escalamiento Γ y éstos pueden ser obtenidos por diferentes métodos, algunos de ellos serán discutidos en la sección 1.7. En la ecuación (1.11) se usaron las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} X_i^{(n)} &= \delta_i^{(n)} + \sigma_i \hat{B}_i^{(n)} \Phi_0(z_n \sigma_i) + \sigma_i \Delta^{(n)}, & (1.12) \\ \Pi_j^{(n)} &= \hat{B}_j^{(n)} + \left(1 + \frac{z_n \sigma_j}{2} \right) \Delta^{(n)} + \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_j \sum_l \rho_l \sigma_l X_l^{(n)}. \end{aligned}$$

El conjunto de ecuaciones (1.8)-(1.10) son ecuaciones halladas por Ginoza [15]. Donde la ecuación (1.11) nos da los parámetros característicos del sistema y como veremos más adelante, la termodinámica del sistema queda expresada en términos de dichos parámetros [7].

1.4. Ecuación del parámetro Γ para un sistema con interacción de un Yukawa ($M=1$), caso general

En el caso particular de un Yukawa ($M=1$), de la ecuación (1.11) se encuentra que:

$$\Pi_i = -\Gamma X_i. \quad (1.13)$$

Haciendo $n = 1$ en las ecuaciones (1.12), cancelando entre ellas el término $\hat{B}_i^{(n)}$ y sustituir el resultado en la ecuación (1.13), se obtiene la siguiente relación:

$$X_i + \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l X_l + \eta_i \Delta_N \left(\frac{\Delta z^2}{2\pi} \right) = \lambda_i, \quad (1.14)$$

donde se ha definido $\Delta^{(1)} \equiv \Delta_N$, y la siguiente identidad:

$$\psi_1(x)x^2 = \left(1 + \frac{x}{2}\right) \varphi_0(x) - 1. \quad (1.15)$$

En la ecuación (1.14), se definen:

$$\begin{aligned} \xi_i &= \frac{\left(\frac{\pi}{2\Delta}\right) \sigma_i^2 \varphi_0(z\sigma_i)}{1 + \varphi_0(z\sigma_i)\sigma_i\Gamma}, & \eta_i &= \frac{\left(\frac{2\pi}{\Delta z^2}\right) (z\sigma_i)^2 \psi_1(z\sigma_i)\sigma_i}{1 + \varphi_0(z\sigma_i)\sigma_i\Gamma}, \\ \lambda_i &= \frac{d_i e^{-z\sigma_i/2}}{1 + \varphi_0(z\sigma_i)\sigma_i\Gamma}, \end{aligned} \quad (1.16)$$

para el caso de un sistema cargado $d_i = e_i e^{z\sigma_i/2}$. Si resolvemos directamente la ecuación (1.14) para X_i se obtiene:

$$X_i = Z_i - \Delta_N Y_i, \quad (1.17)$$

donde:

$$Y_i = \eta_i - \xi_i \frac{\sum_l \rho_l \sigma_l \eta_l}{1 + \sum_l \rho_l \sigma_l \xi_l}, \quad Z_i = \lambda_i - \xi_i \frac{\sum_l \rho_l \sigma_l \eta_l}{1 + \sum_l \rho_l \sigma_l \xi_l}, \quad (1.18)$$

y la siguiente expresión para Γ hallada por Ginoza [15], satisface:

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma^2}{D} + \pi K + \frac{z\Gamma e^{z\sigma_j/2}}{D d_j} \left\{ [1 + \varphi_0(z\sigma_j)\sigma_j\Gamma] X_j + \frac{\pi}{2\Delta} \varphi_0(z\sigma_j)\sigma_j^2 \sum_l \rho_l \sigma_l X_l \right. \\ \left. - \frac{2\pi}{\Delta} \psi_1(z\sigma_j)\sigma_j^3 \sum_l \rho_l \left[1 + \frac{z\sigma_l}{2} + \sigma_l\Gamma + \frac{\pi\zeta_2\sigma_l}{2\Delta} \right] X_l \right\} = 0, \end{aligned} \quad (1.19)$$

donde:

$$D = \sum_l \rho_l X_l^2.$$

Usando la ecuación (1.13) junto con las ecuaciones (1.12) para $n = 1$ se obtiene:

$$\Pi_j = B_j e^{-z\sigma_j/2} + \left(1 + \frac{z\sigma_j}{2}\right) \Delta_N + \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_j \sum_l \rho_l \sigma_l X_l = -\Gamma X_j, \quad (1.20)$$

$$X_j = d_j e^{-z\sigma_j/2} + \sigma_j B_j e^{z\sigma_j/2} \varphi_0(z\sigma_j) + \sigma_j \Delta_N, \quad (1.21)$$

$$\Delta_N = -\frac{2\pi}{\Delta z^2} \sum_l \rho_l \left[(z\sigma_l)^2 \psi_1(z\sigma_l)\sigma_l B_l e^{z\sigma_l/2} + (1 + z\sigma_l/2) d_l e^{-z\sigma_l/2} \right]. \quad (1.22)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO

1.4. ECUACIÓN DEL PARÁMETRO Γ PARA UN SISTEMA CON INTERACCIÓN DE UN YUKAWA ($M=1$), CASO GENERAL

Relacionando las ecuaciones (1.20), (1.21), usando la identidad (1.15) y sustituyendo en la ecuación (1.22), se obtiene Δ_N en función de (X_l, Γ) ; dado por la siguiente expresión:

$$\Delta_N = -\frac{2\pi}{\Delta z^2} \sum_l \rho_l \left[1 + \frac{z\sigma_l}{2} + \sigma_l \Gamma + \frac{\pi \xi_2 \sigma_l}{2\Delta} \right] X_l, \quad (1.23)$$

y que puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\Delta_N = -\frac{2\pi}{\Delta z^2} \sum_l \rho_l I_l X_l, \quad (1.24)$$

donde, se ha definido:

$$I_l = 1 + \frac{z\sigma_l}{2} + \Gamma \sigma_l + \frac{\pi \xi_2 \sigma_l}{2\Delta}. \quad (1.25)$$

Sustituyendo la ecuación (1.23) en la última sumatoria de la ecuación (1.19) y usando la ecuación (1.21) junto con la identidad (1.15), se obtiene la siguiente ecuación [16]:

$$\Gamma^2 + \pi K D + z\Gamma = 0, \quad (1.26)$$

con $D = \sum_l \rho_l X_l^2$. La ecuación (1.26) es la ecuación fundamental para el cálculo de las propiedades termostáticas para el sistema de esferas duras con interacción de un Yukawa. Al intentar expresar esta ecuación en términos de cantidades conocidas es necesario encontrar una expresión para X_i , una alternativa es usar la expresión de la ecuación (1.17) junto con las expresiones de la ecuación (1.18) halladas por Ginoza, con la desventaja de que se obtiene una expresión sumamente complicada para Γ , una alternativa es la que presentamos a continuación. Usamos la ecuación (1.24) en la ecuación (1.14) para obtener:

$$X_i + \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l X_l - \eta_i \sum_l \rho_l I_l X_l = \lambda_i, \quad (1.27)$$

debido a que el conjunto de variables $\{\xi_i, \eta_i, \lambda_i, I_i\}$ no dependen de X_i , es posible resolver directamente la ecuación (1.27) usando la siguiente relación $X_i = \sum_l X_l \delta_{il}$. La expresión obtenida es factorizable y se puede despejar X_i para finalmente obtener:

$$X_i = \lambda_i + \frac{\eta_i \sum_l \rho_l I_l \lambda_l - \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l \lambda_l}{1 + \sum_l \xi_l \rho_l \sigma_l - \sum_l \eta_l \rho_l I_l}, \quad (1.28)$$

donde $\{\xi_i, \eta_i, \lambda_i, I_i\}$ están dados por las ecuaciones (1.16) y (1.25). De la ecuación (1.26) y (1.28) se tiene la ecuación para Γ dado por la siguiente ecuación:

$$\Gamma(\Gamma + z) = -\pi K \sum_i \rho_i \left(\lambda_i + \frac{\eta_i \sum_l \rho_l I_l \lambda_l - \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l \lambda_l}{1 + \sum_l \xi_l \rho_l \sigma_l - \sum_l \eta_l \rho_l I_l} \right)^2 \quad (1.29)$$

La ecuación anterior no es posible de resolver de forma analítica explícita, debido a que el conjunto de variables $\{\xi_i, \eta_i, \lambda_i, I_i\}$ dependen del parámetro de escalamiento Γ ; pero como veremos en la siguiente sección es posible de resolver explícitamente para dos casos particulares.

1.5. Ecuación del parámetro Γ , caso explícitamente soluble

En esta sección veremos dos casos donde la ecuación para el parámetro de escalamiento Γ es posible de resolver de forma explícita, con la limitante que en ambos casos se considera que el sistema está formado de esferas de mismo diámetro σ .

En el caso simple de una sola especie de mismo diámetro σ las ecuaciones (1.29), (1.16) y (1.25) toman la siguiente forma:

$$\Gamma(\Gamma + z) = -\pi K \rho \left(\frac{1}{(1 + \varphi_0(z\sigma)\sigma\Gamma)(1 + \xi\rho\sigma - \eta'\rho I)} \right)^2, \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\left(\frac{\pi}{2\Delta}\right)\sigma^2\varphi_0(z\sigma)}{1 + \varphi_0(z\sigma)\sigma\Gamma}, & \eta' &= \frac{\left(\frac{2\pi}{\Delta z^2}\right)(z\sigma)^2\psi_1(z\sigma)\sigma}{1 + \varphi_0(z\sigma)\sigma\Gamma}, \\ \lambda &= \frac{1}{1 + \varphi_0(z\sigma)\sigma\Gamma}, & I &= 1 + \frac{z\sigma}{2} + \Gamma\sigma + \frac{\pi\xi_2\sigma}{2\Delta}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

En la segunda ecuación de (1.31) se ha etiquetado η' para diferenciar de la fracción de empaquetamiento $\eta \equiv \pi\rho\sigma^3/6$. Desarrollando el denominador de la ecuación (1.30) y adimensionando las cantidades z y Γ con σ se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Gamma(\Gamma + z) = \frac{-\pi K \rho}{(\Phi_1\Gamma + \Phi_0)^2}, \quad (1.32)$$

donde:

$$\Phi_0 = 1 + \frac{3\eta}{\Delta}\phi_0(z) - \frac{12\eta}{\Delta}\psi_1(z) \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{3\eta}{\Delta} \right), \quad \Phi_1 = \varphi_0(z) - \frac{12\eta}{\Delta}\psi_1(z), \quad (1.33)$$

$\psi_1(z)$ fue definida por (1.15) y en este caso $\Delta = 1 - \eta$. El término del lado izquierdo de la igualdad en la ecuación (1.32) así como el numerador, no están adimensionados. Multiplicando ambos lados de la ecuación (1.32) por σ^2 y como $K = \beta\varepsilon\sigma$, se obtiene finalmente la siguiente ecuación para Γ :

$$\Gamma(\Gamma + z)(\Phi_1\Gamma + \Phi_0)^2 = -6\eta\beta\varepsilon. \quad (1.34)$$

Notemos que la ecuación anterior es una ecuación de cuarto orden para Γ y que puede ser resuelta por el método iterativo o alguna otra aproximación, por ejemplo: la aproximación de Henderson *et al.*, esta aproximación se basa en una expansión en el inverso de la temperatura de la energía libre de Helmholtz tomando un número finito de términos [9], posteriormente Duh y Mier-Y-Teran [10] realizaron la misma expansión pero tomando un número infinito de términos, los coeficientes se determinan de una relación de recurrencia. Ellos obtienen una expresión analítica explícita para Γ ; pero de forma extrapolada. Por otra parte, la solución de la ecuación (1.34) puede ser obtenida, del trabajo de Ginoza [24], de forma gráfica.

Un caso particular estudiado en este trabajo, consiste en suponer que el sistema está formado por esferas de mismo diámetro y que interactúan con diferente amplitud de interacción pero de igual alcance; su densidad por especie es ρ_i y que además el sistema es electroneutro globalmente.

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.6. SOLUCIÓN ANALÍTICA A LAS ECUACIONES DEL PARÁMETRO Γ

Bajo estas condiciones, las ecuaciones (1.16) y (1.25) toman la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{\left(\frac{\pi}{2\Delta}\right) \sigma^2 \varphi_0(z\sigma)}{1 + \varphi_0(z\sigma)\sigma\Gamma}, & \eta' &= \frac{\left(\frac{2\pi}{\Delta z^2}\right) (z\sigma)^2 \psi_1(z\sigma)\sigma}{1 + \varphi_0(z\sigma)\sigma\Gamma}, \\ \lambda_i &= \frac{z_i}{1 + \varphi_0(z\sigma)\sigma\Gamma}, & I &= 1 + \frac{z\sigma_l}{2} + \Gamma\sigma + \frac{\pi\xi_2\sigma}{2\Delta}.\end{aligned}\quad (1.35)$$

Aplicando la condición de electroneutralidad ($\sum_i \rho_i z_i = 0$) en los siguientes dos términos; $\sum_l \rho_l I_l \lambda_l$, $\sum_l \rho_l \sigma_l \lambda_l$, de la ecuación (1.29) y considerando las ecuaciones (1.35) se encuentra que:

$$\sum_l \rho_l I \lambda_l = 0, \quad \sum_l \rho_l \sigma \lambda_l = 0,$$

sustituyendo los dos resultados anteriores en la ecuación (1.29), adimensionando las variables z y Γ con σ , y definiendo el parámetro $x \equiv K/\sigma$, se obtiene la siguiente ecuación para el parámetro Γ :

$$\Gamma(\Gamma + z)(1 + \varphi_0(z)\Gamma)^2 = -6\eta x. \quad (1.36)$$

La ecuación (1.36) es una ecuación de cuarto orden para Γ y puede ser resuelta por diferentes métodos, por ejemplo; el método iterativo, el método de Duh y Mier-Y-Teran [11], que es una extensión del trabajo realizado en [10]. En la siguiente sección mostraremos de forma general la solución a una ecuación de cuarto orden y el resultado será aplicado a dos sistemas que satisfacen las condiciones establecidas en las ecuaciones (1.34) y (1.36).

1.6. Solución analítica a las ecuaciones del parámetro Γ

Esta sección contiene una de las aportaciones de este trabajo de tesis, ya que, se presenta la solución general analítica explícita a una ecuación de cuarto orden y el método usado en la elección de la raíz física a las ecuaciones (1.34) y (1.36).

De forma general, consideremos la siguiente ecuación de cuarto orden para el parámetro Γ , que tiene la forma general para las ecuaciones (1.34), (1.36):

$$\Gamma^4 + a\Gamma^3 + b\Gamma^2 + c\Gamma + d = 0. \quad (1.37)$$

La expresión anterior puede ser reducida a una ecuación cuadrática de la siguiente forma:

$$\Gamma^2 + \Gamma\left(\frac{a}{2} \pm e\right) + \frac{1}{2}Y \pm f = 0, \quad (1.38)$$

donde:

$$e = \sqrt{\frac{a^2}{4} - b + Y}, \quad f = \sqrt{-d + \frac{Y^2}{4}}. \quad (1.39)$$

En las ecuaciones (1.38), (1.39), Y es la solución de la siguiente ecuación cubica:

$$Y^3 - bY^2 + (ac - 4d)Y + 4bd - a^2d - c^2 = 0, \quad (1.40)$$

obtenida de (1.37). En general, el conjunto de ecuaciones (1.38)-(1.40), son solución a la ecuación (1.37). En el caso de la ecuación (1.38) se tendrán cuatro raíces, de las cuales dos de ellas son reales

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.7. MÉTODOS APROXIMADOS

y dos son imaginarias, las dos raíces imaginarias no son aceptables en el caso de fluidos clásicos ya que el sistema no se encuentra en una transición de fase, según las condiciones impuestas en el sistema. El criterio para elegir una raíz de las dos reales es mediante el trazo de la curva espinodal y de la solución cuando el discriminante es igual a cero. La solución real que se encuentre por debajo de éstas dos curvas será la solución física, este criterio fue usado por Cummings [25]. Usando estos resultados en la ecuación (1.34), se obtiene que la solución física es:

$$\Gamma = -\frac{z\Phi_1 + 2\Phi_o - L(Y) - \sqrt{8\Phi_1 \left(-Y\Phi_1 + \Phi_1 \sqrt{\frac{-24\eta + T^*Y^2\Phi_1^2}{T^*\Phi_1^2}} \right) + [-z\Phi_1 - 2\Phi_o + L(Y)]^2}}{4\Phi_1}, \quad (1.41)$$

donde:

$$L(Y) = \Phi_1 \sqrt{\frac{4Y\Phi_1 + z^2\Phi_1 - 4z\Phi_o}{\Phi_1}}. \quad (1.42)$$

En la ecuación (1.41), $T^* \equiv 1/\beta\epsilon$ corresponde a una temperatura reducida, Φ_0, Φ_1 están dadas por la ecuación (1.33).

La solución analítica a la ecuación (1.36) para el caso de un sistema electroneutro ($\sum_i \rho_i z_i = 0$) está dada por:

$$\Gamma = -\frac{z\varphi_o + 2 - L(Y) - \sqrt{8\varphi_o [-Y\varphi_o + \varphi_o L(Y)] + [-z\varphi_o - 2 + L(Y)]^2}}{4\varphi_o}, \quad (1.43)$$

donde:

$$L(Y) = \varphi_o \sqrt{\frac{4Y\varphi_o + z^2\varphi_o - 4z}{\varphi_o}}. \quad (1.44)$$

Las ecuaciones (1.41) y (1.43) son las expresiones analíticas explícitas para el parámetro de escalamiento Γ correspondiente a las distintas condiciones impuestas al sistema. En el capítulo de resultados se valida la solución analítica explícita obtenidas en esta sección y se comparan los resultados con los obtenidos por medio de la ecuación de estado de Mier-y-Teran y por otras aproximaciones. En la siguiente sección se expondrán otros métodos empleados para calcular el parámetro de escalamiento Γ .

1.7. Métodos aproximados

En esta sección se expondrá el método iterativo propuesto por Herrera *et al.* [8] para el cálculo del parámetro Γ , así como las expresiones halladas por Henderson *et al.* [9] para el cálculo de las propiedades termostáticas, también se presentará la ecuación de estado de Duh y Mier-y-Teran [10, 11].

1.7.1. Método Iterativo (IM)

El método iterativo inicialmente fue propuesto por Herrera *et al.* [8], el cual consiste en expresar la ecuación (1.29) en la siguiente forma:

$$\Gamma_{n+1} = -\frac{\pi K}{(\Gamma_n + z)} \sum_l \rho_l X_l^2(\Gamma_n). \quad (1.45)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.7. MÉTODOS APROXIMADOS

La primera iteración debe satisfacer que en el límite de densidad cero se tiene un sistema de esferas duras, entonces cuando $n = 0$, $\Gamma_0 = 0$ y entonces la primera iteración es:

$$\Gamma_1 = -\frac{\pi K}{z} \sum_l \rho_l X_l^2(0). \quad (1.46)$$

De ésta forma es posible calcular el parámetro de escalamiento para obtener las propiedades termostáticas del sistema.

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &= -\frac{\pi K}{\Gamma_1 + z} \sum_l \rho_l X_l^2(\Gamma_1) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \Gamma_{n+1} &= -\frac{\pi K}{\Gamma_n + z} \sum_l \rho_l X_l^2(\Gamma_n), \end{aligned} \quad (1.47)$$

donde $n \geq 2$, dependiendo del número de iteraciones que se desee realizar, aunque con ocho iteraciones se tiene una convergencia suficientemente buena, la cual es capaz de producir resultados que se comparan bien con los datos experimentales.

1.7.2. Método de Henderson-Blum-Noworyta (HBN)

El método HBN consiste en hacer una expansión en el inverso de la temperatura de la energía libre de Helmholtz y hallar los coeficientes igualando potencia a potencia con la ecuación para Γ obtenida según las condiciones del sistema. En el caso de un sistema formado por una especie de un mismo diámetro, se tiene [9]:

$$\Gamma = \sum_n \Gamma_n x^n, \quad \frac{A - A_0}{NkT} = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^5 \frac{v_n}{n} (\beta\epsilon)^n, \quad (1.48)$$

donde Γ_n son los coeficientes en la expansión de Γ en serie de potencias de $x = \beta\epsilon$; los coeficientes se determinan igualando potencia a potencia con la ecuación para Γ obtenida de las características del sistema (ec. 1.34). Los primeros cinco coeficientes de v_n están dados por:

$$\begin{aligned} v_0 &= 0, \\ v_1 &= \frac{2\alpha_0}{\Phi_0}, \\ v_2 &= -\frac{2w(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)}{z\Phi_0}, \\ v_3 &= -\frac{2w^2(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1 + 3z\psi)}{z^3\Phi_0}, \\ v_4 &= -\frac{4w^3(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1 + 4z\psi + 6z^2\psi^2)}{z^5\Phi_0}, \\ v_5 &= -\frac{10w^4(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1 + 5z\psi + 11z^2\psi^2 + 11z^3\psi^3)}{z^7\Phi_0}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.7. MÉTODOS APROXIMADOS

Sólo para esta subsección, las variables α_0 , α_1 , Φ_0 , ψ , w son definidas como:

$$\begin{aligned}
 L(z) &= 12\eta[(1 + \eta/2)z + 1 + 2\eta], \\
 S(z) &= (1 - \eta)^2 z^3 + 6\eta(1 - \eta)z^2 + 18\eta^2 z - 12\eta(1 + 2\eta), \\
 \alpha_0 &= \frac{L(z)}{z^2(1 - \eta)^2}, \\
 \alpha_1 &= \frac{12\eta(1 + z/2)}{z^2(1 - \eta)}, \\
 \Phi_0 &= \frac{e^{-z}L(z) + S(z)}{z^3(1 - \eta)^2}, \\
 \psi &= z^2(1 - \eta)^2 \frac{1 - e^{-z}}{e^{-z}L(z) + S(z)} - 12\eta(1 - \eta) \frac{1 - z/2 - (1 + z/2)e^{-z}}{e^{-z}L(z) + S(z)}, \\
 w &= \frac{6\eta}{\Phi_0^2}, \tag{1.50}
 \end{aligned}$$

donde η es la fracción de empaquetamiento.

Para el caso de un sistema de esferas duras de un mismo diámetro, distintas especies, y electroneutro, la ecuación para la energía libre de Helmholtz, en esta aproximación, es de la siguiente forma:

$$\frac{A - A_0}{NkT} = \frac{\beta \epsilon_{ij}}{z_i z_j} \sum_j^5 e_j \frac{(\frac{\beta \epsilon_{ij}}{z_i z_j})^j}{j + 1}, \tag{1.51}$$

y los coeficientes están expresados como:

$$\begin{aligned}
 e_0 &= 0, \\
 e_1 &= -\frac{6\eta}{z}, \\
 e_2 &= -\frac{(6\eta)^2}{z^3}(1 + 3z\phi_0), \\
 e_3 &= -\frac{2(6\eta)^3}{z^5}(1 + 4z\phi_0 + 6z^2\phi_0^2), \\
 e_4 &= -\frac{5(6\eta)^4}{z^7}(1 + 5z\phi_0 + 11z^2\phi_0^2 + 11z^3\phi_0^3), \\
 e_5 &= -\frac{(6\eta)^5}{z^9}(14 + 84z\phi_0 + 234z^2\phi_0^2 + 364z^3\phi_0^3 + 273z^4\phi_0^4),
 \end{aligned}$$

donde; $\phi_0 = (1 - e^{-z})/z$. Para mezclas Henderson y Scalise generalizan este desarrollo, ver referencias [26, 27].

1.7.3. Ecuación de estado de Duh-Mier-y-Teran (DMT)

La ecuación de estado para fluidos tipo Yukawa obtenida por Dhu y Mier-y-Teran, fue inicialmente hallada para un sistema de esferas duras de un mismo diámetro y una misma especie [10] y posteriormente fue extendida para un sistema de un mismo diámetro, distintas especies y el

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO

1.7. MÉTODOS APROXIMADOS

fluido electroneutro [11]. La ecuación DMT es una extrapolación del trabajo de Henderson-Blum-Noworyta ya que la expansión en serie de la ecuación (1.48) es tomada hasta infinitos términos, se halla una relación de recurrencia para los coeficientes y se encuentra que la serie infinita converge, obteniendo una ecuación sencilla. La ecuación final para la energía libre de Helmholtz es [10]:

$$\frac{A - A_0}{NkT} = -\frac{\alpha_0}{\Phi_0} \beta \epsilon - \frac{z^3}{6\eta} \left[\mathfrak{F}(x) - \mathfrak{F}(y) - (x - y) \frac{d\mathfrak{F}(x)}{dy} \right]. \quad (1.52)$$

En la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} x &= \frac{(1 + z\Psi)w}{z^2} \beta \epsilon, \\ y &= \left(\frac{w\Psi}{z} \right) \beta \epsilon, \\ \mathfrak{F}(x) &= -\frac{1}{4} \ln(1 - 2x) - 2 \ln(1 - x) - \frac{3}{2}x - \frac{1}{1 - x} + 1, \end{aligned}$$

donde α_0 , Φ_0 están definidos por las ecuaciones (1.50).

En el caso de un sistema de esferas duras de mismo diámetro, distintas especies, electroneutro, se encuentra que la ecuación para la energía libre de Helmholtz es de la forma [11]:

$$\frac{A - A_0}{NkT} = -\frac{z^3}{6\eta} \left[\mathfrak{F}(x) - \mathfrak{F}(y) - (x - y) \frac{d\mathfrak{F}(x)}{dy} \right]. \quad (1.53)$$

En la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} x &= \frac{(1 + z\varphi_0)6\eta}{z^2} \left(\frac{\beta \epsilon_{ij}}{z_j z_j} \right), \\ y &= \frac{6\eta \varphi_0}{z} \left(\frac{\beta \epsilon_{ij}}{z_j z_j} \right), \\ \mathfrak{F}(u) &= -\frac{1}{4} \ln(1 - 2u) - 2 \ln(1 - u) - \frac{3}{2}u - \frac{1}{1 - u} + 1, \end{aligned}$$

donde $\varphi_0 = (1 - e^{-z})/z$ y η es la fracción de empaquetamiento.

Los métodos mencionados en esta sección son de los mas usados para el cálculo de las propiedades termostáticas. En el siguiente capítulo se aplicaran los resultados aquí presentados para calcular las propiedades termodinámicas de algunos sistemas y se analizaran las ventajas y las desventajas de esta aproximación.

1.7.4. Método del diámetro efectivo para el caso asimétrico

La ecuación (1.29) es válida para el caso asimétrico de un sistema de esferas duras con interacción Yukawa, con el inconveniente que no es posible resolver por algún método analítico de forma explícita la ecuación polinomial. Por otra parte, en la sección anterior se halló la solución analítica explícita para el caso de un sistema de HSY de mismo diámetro, diferentes especies, para el sistema electroneutro, ecuación (1.43). De esta manera, si podemos llevar el caso asimétrico de los diámetro al caso particular de un solo diámetro representativo, se tendrá la solución analítica al caso asimétrico. El uso de diámetros efectivos ha sido presentado por distintos autores a través

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.8. PROPIEDADES TERMOSTÁTICAS

de teoría de perturbaciones y mediante la teoría de cálculo de variaciones (Herrera *et al.* [28]); sin embargo en un trabajo reciente [6] se demostró que es posible estudiar este tipo de sistemas cuando se utiliza un diámetro efectivo.

La expresión para un diámetro efectivo σ mediante el uso del método de Newton-Raphson es:

$$\sigma = \sigma_0 - \left[\frac{f(\sigma)}{f'(\sigma)} \right]_{\sigma_0}, \quad (1.54)$$

para bajas concentraciones el valor de σ_0 es dado por la siguiente ecuación:

$$\sigma_0 \cong \frac{\sum_i \rho_i \sigma_i \lambda_i^2}{\sum_i \rho_i \lambda_i^2}. \quad (1.55)$$

La función $f(\sigma)$ se establece de la siguiente forma: la cantidad que nos proporciona distintos valores de Γ en el caso de un diámetro efectivo es:

$$\sum_i \rho_i \left(\frac{z_i}{1 + \varphi_0(z\sigma)\Gamma\sigma} \right)^2, \quad (1.56)$$

y el término que nos proporciona distintos valores de Γ para el caso asimétrico es:

$$\sum_i \rho_i \left(\lambda_i + \frac{\eta_i \sum_l \rho_l I_l \lambda_l - \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l \lambda_l}{(1 + \sum_l \xi_l \rho_l \sigma_l - \sum_l \eta_l \rho_l I_l)} \right). \quad (1.57)$$

Finalmente, la diferencia de las dos ecuaciones anteriores es una función $f(\sigma)$ que nos proporciona información de la desviación respecto al valor de Γ para el caso general dado por la ecuación (1.29), entonces:

$$f(\sigma) = \sum_i \rho_i \left[\left(\lambda_i + \frac{\eta_i \sum_l \rho_l I_l \lambda_l - \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l \lambda_l}{(1 + \sum_l \xi_l \rho_l \sigma_l - \sum_l \eta_l \rho_l I_l)} \right)^2 - \left(\frac{z_i}{1 + \varphi_0(z\sigma)\Gamma\sigma} \right)^2 \right]. \quad (1.58)$$

Para bajas densidades, en la ecuación (1.55) y (1.58) se toma $\Gamma = -\pi K \rho / z$, donde ρ es la densidad total del sistema. Con esto concluimos la sección de los métodos aproximados aplicados al cálculo de las propiedades termostáticas de un fluido clásico tipo Yukawa. En la siguiente sección se muestra las expresiones para las propiedades termostáticas.

1.8. Propiedades Termostáticas

Para el sistema 1-Yukawa, las propiedades termostáticas están dadas por Herrera *et al.* [7]:

$$\frac{\Delta P^E}{\rho k_B T} = - \left(\frac{\Gamma^3}{3\pi} + \frac{z\Gamma^2}{2\pi} \right) + \frac{\pi K}{2\Delta^2} P_N \left(P_N - \frac{z}{c} \Delta_N \right). \quad (1.59)$$

Para una especie, la ecuación (1.59) toma la forma:

$$\frac{P - P_0}{\rho k_B T} = - \frac{\Gamma^3}{18\eta} - \frac{z\Gamma^2}{12\eta} - \frac{\varepsilon \pi P_N}{k_B T \eta \Delta^2} \left(\frac{\pi P_N}{12} - \frac{\eta z^3 \Delta^2}{\varphi(z) [1 + \Gamma \psi(z)]} \right). \quad (1.60)$$

CAPÍTULO 1. TEORÍA DE FLUIDOS CLÁSICOS EN ESTADO ESTACIONARIO
1.8. PROPIEDADES TERMOSTÁTICAS

donde:

$$\varphi(z) = e^{-z}R(z) + S(z), \quad \Psi(z) = \frac{z^3\Delta^2}{\varphi(z)} \left(\phi_o(z) - \frac{12\eta\Psi_1(z)}{\Delta} \right), \quad (1.61)$$

$$R(z) = 12\eta[(1 + \eta/2)z + 1 + 2\eta], \quad S(z) = \Delta^2 z^3 + 6\eta\Delta z^2 + 18\eta^2 z - 12\eta(1 + 2\eta), \quad (1.62)$$

$$P_N = \frac{12\eta}{\pi z} \left(1 + z + \Gamma + \frac{3\eta}{\Delta} \right) D_1, \quad D_n = \sum_j c_j X_j^n, \quad (1.63)$$

$\Delta = 1 - \eta$, y η es la densidad reducida. Cuando el sistema es simétrico en tamaño y satisface la condición de electroneutralidad, se tiene que la ecuación para la presión de exceso es:

$$\frac{P - P_0}{\rho k_B T} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi} - \frac{z\Gamma^2}{2\pi}, \quad (1.64)$$

en la ecuación anterior P_0 corresponde al sistema de referencia que es el de esferas duras de mismo diámetro, y su expresión es [29]:

$$\frac{P_0}{\rho k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{\Delta^3}, \quad (1.65)$$

y la expresión para la energía de exceso es [24]:

$$\frac{E - E_0}{N k_B T} = \frac{\Gamma}{1 + \phi_o \Gamma^x}, \quad (1.66)$$

donde; $x = \epsilon_{ij}/(k_B T Z_i Z_j)$ y la cantidad $1/2\Gamma$ representa la distancia promedio entre la corteza del ion central con el centro de cualquier ion de la atmósfera iónica a primeros vecinos. En el siguiente capítulo se calculan las propiedades termostáticas de distintos sistemas, usando los resultados hallados mediante las ecuaciones analíticas explícitas de Γ , y se comparan con los métodos aproximados mencionados en éste capítulo. Además, se hace una aplicación al estudio de un gas de Kr y nuestros resultados se comparan con los experimentales.

En el capítulo 3 mediante la teoría de Fuoss-Onsager se halla la expresión para la conductividad y auto-difusión en términos del parámetro de escalamiento Γ . Por lo que, al igual que en electrostática, dicho parámetro juega un papel fundamental.

Capítulo 2

Termostática de un fluido tipo Yukawa

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las ecuaciones analíticas del capítulo anterior y se comparan con los resultados obtenidos con los métodos aproximados IM, HBN, DMT, y por el método de simulación numérica por computadora llamado Monte Carlo reportados en la literatura. Además, se realiza el estudio de la presión para un gas de Kr en función de la concentración, los resultados se comparan con datos experimentales [17].

2.1. Resultados

Con el objetivo de aplicar la ecuación (1.41) del capítulo 1 y poder comparar con otros métodos aproximados previamente calculados, en la figura (2.1) se muestra la curva de compresibilidad para los siguientes valores; $z=2.5$, la fracción de empaquetamiento es $\eta = \pi\rho^*/6$, donde la densidad reducida es $\rho^* = \rho\sigma^3$ y la temperatura reducida $T^* = 1/\beta\epsilon$, estos datos son tomados y usados en la simulación de Garnett [30]. En la figura (2.1), la curva etiquetada por DMT fue obtenida de la

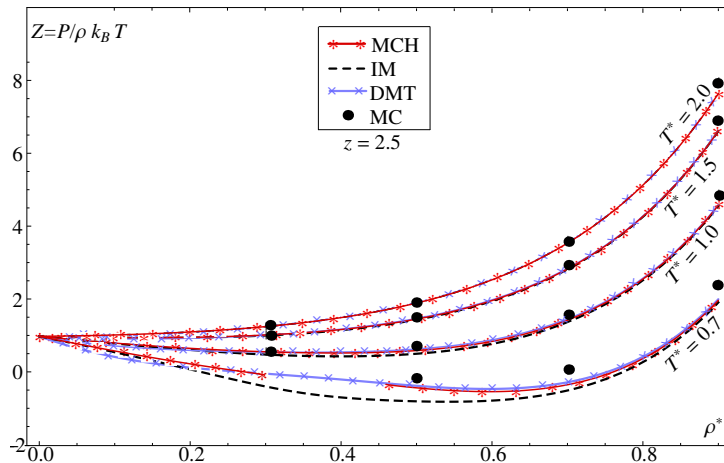


Figura 2.1: Factor de compresibilidad de un fluido de esferas duras con interacción tipo Yukawa en función de la densidad reducida $\rho^* = \rho\sigma^3$. Los puntos son resultados obtenidos por simulación usando el método de Monte Carlo [30].

ecuación de estado de Duh y Mier-y-Terán (ecuación (1.52) capítulo 1). Los puntos etiquetados

CAPÍTULO 2. TERMOSTÁTICA DE UN FLUIDO TIPO YUKAWA

2.2. APLICACIÓN A UN SISTEMA REAL

como MC, son resultados tomados de Garnett *et al.* [30] obtenidos por el método de Monte Carlo. La curva etiquetada como IM, es hallada de la ecuación (1.45) del capítulo 1, y la curva etiquetada como MCH son resultados de las soluciones analíticas discutidas en el capítulo 1, estas etiquetas serán utilizadas en las siguientes figuras presentadas en este capítulo. En la figura 2.1 se muestra que para temperaturas $T^* = 2,0$, $T^* = 1,5$, y $T^* = 1,0$ los resultados de MCH, IM, DMT y MC son cualitativamente iguales. Para $T^* = 0,7$ se muestra que las curvas obtenidas por los métodos IM y DMT son continuas y en el caso de la curva MCH es discontinua en alguna región de la densidad, en esta región no existen resultados de MC, esta discontinuidad es interpretada como una región de transición de fase.

En la figura 2.2 se muestra la gráfica de la energía libre de exceso en función de x para un sistema binario equimolar electroneuro con los siguientes valores: $z_1 = 1$, $z_2 = -1$ y $\eta = 0,25$, $z = 6$. Estos valores son los empleados en el trabajo de Mier-y-Teran [11]. Para la curva MCH se usó la ecuación (1.43) del capítulo 1. Podemos notar que la curva MCH es cualitativamente igual a la hallada de

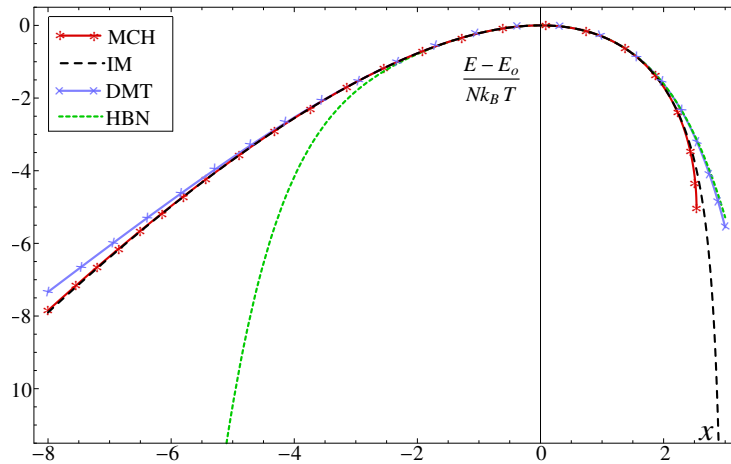


Figura 2.2: Energía interna de exceso, la curva HBN obtenida de la expansión de la energía interna tomada hasta quinto orden.

DMT y IM, aunque, la curva HBN presenta significantes desviaciones. En la figura 2.3 se muestra la gráfica de la presión reducida con $z = 4$, $x = 1,5$. En las figuras 2.1, 2.2 y 2.3 se aprecia que las curvas MCH, IM, DMT; son cualitativamente iguales. Con estos resultados demostramos que no es necesario hacer los cálculos aproximados por teoría de perturbaciones o algún otro método aproximado.

2.2. Aplicación a un sistema real

En esta sección calculamos el factor de compresibilidad y la energía libre de exceso para el krypton (Kr), este sistema ha sido estudiado experimentalmente por Teitsma y Egelstaff [31]. Consideramos que las partículas del sistema interactúan mediante un potencial efectivo tipo Lennard Jones, este tipo de potencial es similar a un potencial HSY si $z = 1,8$ y $\frac{\epsilon}{k_B} = 170$, como lo demostró Henderson *et al.* [32]. La figura 2.4 muestra la curva de la presión reducida a $297 K$ en función de la fracción de empaquetamiento y $z = 1,8$. Las curvas IM y MCH son cualitativamente iguales, pero la curva DMT muestra ligeras desviaciones en algunas regiones de los valores de la fracción de empaquetamiento. En la figura 2.5 mostramos la presión reducida para el mismo

CAPÍTULO 2. TERMOSTÁTICA DE UN FLUIDO TIPO YUKAWA
2.2. APLICACIÓN A UN SISTEMA REAL

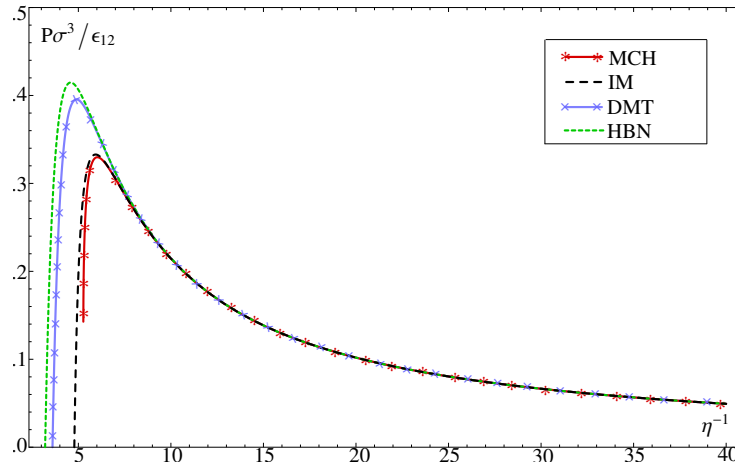


Figura 2.3: Presión reducida para una mezcla binaria 1-1 equimolar electroneutra.

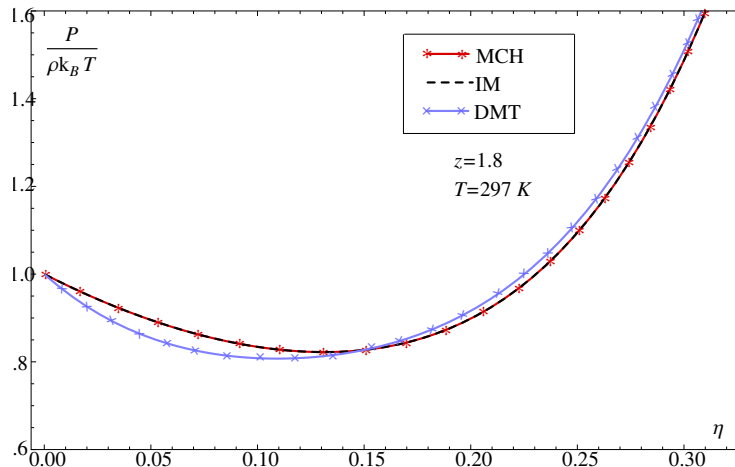


Figura 2.4: Factor de compresibilidad para Kr a 297 K en función de la fracción de empaquetamiento.

sistema a 297 K como función de la densidad de número en mol/cm^3 como en Barker [17], en esta figura se muestra que las curvas IM, MCH, DMT; coinciden con los datos obtenidos mediante experimentos. La gráfica de la energía libre de exceso para el mismo sistema es mostrada en la figura 2.6.

En este capítulo se presento los resultados de las propiedades termostáticas de distintos sistemas; se realizo la comparación de los resultados obtenidos mediante los métodos aproximados con las ecuaciones analíticas explícitas discutidas en el capítulo anterior, mostrando en su mayoría que MCH es acertado con IM y DMT; sin embargo cuando se realizo la comparación de MCH con MC se tienen mejores resultados que MI y DMT, además, al estudiar un sistema real se muestra que nuestros resultados son capaces de reproducir los datos experimentales, esto significa que nuestras ecuaciones del parámetro Γ son aceptables y pueden ser usadas en sistemas que cumplan con las condiciones impuestas en cada una de ellas. Durante el desarrollo teórico para hallar las ecuacio-

CAPÍTULO 2. TERMOSTÁTICA DE UN FLUIDO TIPO YUKAWA

2.2. APLICACIÓN A UN SISTEMA REAL

nes se muestra que no se requiere de alguna aproximación para su cálculo, caso contrario a los métodos discutidos en la sección 1.7; nosotros creemos que estas ecuaciones deben ser usadas en el tratamiento de las propiedades termostáticas de fluidos simples ya que no requieren de alguna aproximación para su cálculo, además, sus expresiones son relativamente simples respecto a las

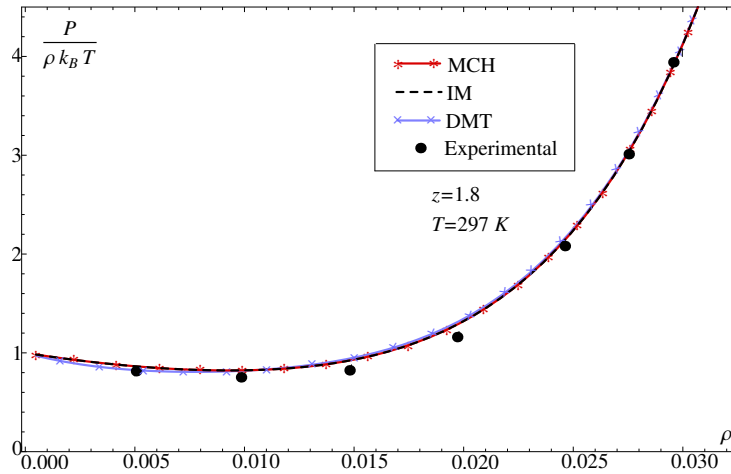


Figura 2.5: Factor de compresibilidad para Kr a 297 K en función de la densidad de número. Los datos experimentales son tomados de Teitsma y Egelstaff [31].

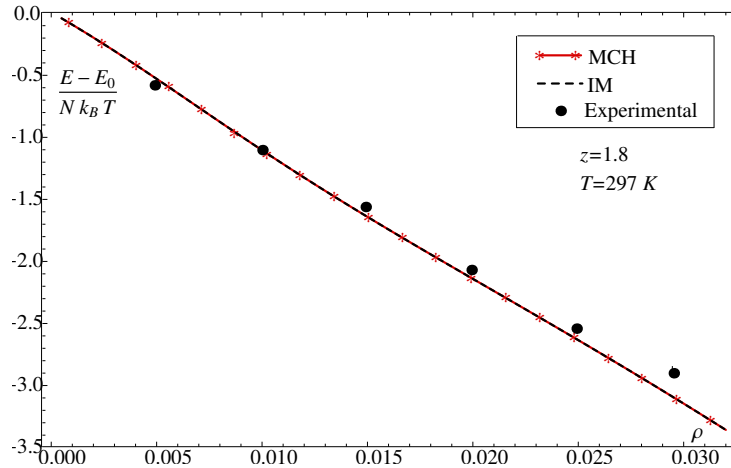


Figura 2.6: Energía de exceso para Kr a 297 K en función de la densidad de número, los datos experimentales fueron tomados de Teitsma y Egelstaff [31].

ecuaciones obtenidas por los otros autores, logrando consumir menor tiempo de computo durante cada corrida del programa.

Vale la pena mencionar que en colaboración con A. Cruz Vera, nuestras ecuaciones analíticas explícitas fueron aplicadas al cálculo del factor estático de estructura de distintos sistemas, obteniendo resultados cualitativamente semejantes a los reportados por dinámica molecular y métodos de Monte Carlo. Como el presente trabajo no es dedicado al cálculo del factor estático de estructu-

CAPÍTULO 2. TERMOSTÁTICA DE UN FLUIDO TIPO YUKAWA

2.2. APLICACIÓN A UN SISTEMA REAL

ra, no hemos incluido dichos resultados, pero es posible consultar en las referencias [33, 34] para mayores detalles.

Con esto finalizamos el estudio de las propiedades termostáticas de fluidos simples tipo Yukawa en equilibrio; la siguiente sección es dedicada al estudio de las propiedades de transporte de sistemas fuera de equilibrio.

Capítulo 3

Fluidos tipo Yukawa fuera de equilibrio

En este capítulo se presentan algunas de las aproximaciones teóricas usadas para el estudio de sistemas fuera de equilibrio desde las bases de la mecánica estadística. En forma más específica, nos enfocaremos en la parte de transporte de partículas en un fluido simple con el objetivo de calcular propiedades observables de transporte, es decir, estamos interesados en hallar alguna expresión para el cálculo del coeficiente de auto-difusión y la conductividad eléctrica de una solución iónica usando el formalismo de funciones de correlación dependiente del tiempo.

En esta sección se muestra el desarrollo teórico para hallar la expresión de la conductividad en términos de la función de correlación de flujos y que para su desarrollo, es necesario recurrir al uso de la mecánica cuántica con el fin de comprender la relación entre la conductividad y las funciones de correlación dependientes del tiempo. Es necesario hacer notar que los sistemas estudiados en este trabajo, son fluidos clásicos y que si en algún momento hacemos uso de la mecánica cuántica, es solamente para mostrar y entender la relación de las propiedades de transporte, con las funciones de correlación dependientes del tiempo. Se expondrá la teoría de transporte de carga eléctrica en un medio, ya que como veremos en el siguiente capítulo, debe ser considerada para obtener las ecuaciones que gobiernan el fenómeno de conducción en sistemas iónicos.

3.1. Funciones de correlación dependientes del tiempo

A partir de la teoría de ensambles de la mecánica estadística es posible obtener la termodinámica del sistema en términos de las funciones de partición y de esta forma es posible calcular las propiedades características de los sistemas en equilibrio y fuera de equilibrio, con la diferencia que en los sistemas en equilibrio solo se tiene una función de partición, mientras que, en sistemas fuera de equilibrio se tienen varias funciones de partición correspondientes a cada estado del sistema. En el caso de sistemas fuera de equilibrio es posible calcular propiedades de transporte y para poder calcularlas es necesario conocer las llamadas funciones de correlación dependientes del tiempo, estas funciones caracterizan cada uno de los estados fuera del equilibrio. Algunos ejemplos de las propiedades de transporte son: el coeficiente de viscosidad, el de difusión, de conductividad térmica y eléctrica [4].

Por otra parte, las funciones de correlación temporales se encuentran cuando analizamos el comportamiento estadístico de alguna cantidad dependiente del tiempo, medidas en un intervalo de tiempo, por ejemplo, la velocidad de una de las partículas que forma parte de un líquido.

Consideremos un sistema fuera de equilibrio y que deseamos conocer alguna propiedad de

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

transporte. Sea $t = 0$ el tiempo inicial al cual comenzamos a medir el comportamiento de la propiedad de interés. Estamos interesados en el estudio del sistema a nivel clásico, entonces, en mecánica clásica el estado dinámico del sistema es caracterizado por el conjunto de coordenadas generalizadas $\mathbf{q}(t)$ y el conjunto de momentos generalizados $\mathbf{p}(t)$ que forman una base completa del espacio fase que describe todos los posibles estados del sistema (coordenada espacial y momento al tiempo t), entonces; $\mathbf{p} = \mathbf{p}(0)$, $\mathbf{q} = \mathbf{q}(0)$ denota al conjunto de las coordenadas del espacio fase al tiempo inicial $t = 0$. Cada coordenada generalizada $p(t)$ y momento generalizado $q(t)$ (del conjunto $\mathbf{q}(t)$, $\mathbf{p}(t)$; respectivamente) están relacionadas con p y q mediante las ecuaciones de movimiento definidas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} p(t) &= p(p(0), q(0); t), \\ q(t) &= q(p(0), q(0); t). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Sea $A\{p(t), q(t)\}$ alguna función dinámica en el espacio fase, entonces, de las ecuaciones (3.1) es posible escribir;

$$A\{p(t), q(t)\} = A(p, q; t) = A(t). \quad (3.2)$$

Se define la función de correlación temporal de la variable dinámica $A(t)$ por:

$$C(t) = \langle A(0)A(t) \rangle = \int \cdots \int dp dq A(p, q; 0) A(p, q; t) f(p, q), \quad (3.3)$$

donde $f(p, q)$ es la función de distribución del espacio fase en equilibrio. En el caso que $A(t)$ sea una función vectorial (como la velocidad o momento) entonces la ecuación (3.3) puede ser escrita como:

$$C(t) = \langle \vec{A}(0) \cdot \vec{A}(t) \rangle = \int \cdots \int dp dq \vec{A}(p, q; 0) \cdot \vec{A}(p, q; t) f(p, q). \quad (3.4)$$

Consideremos un sistema de N partículas restringidas a moverse en el volumen V , de las cuales nos fijamos en una de ellas, si $A(t)$ es la velocidad de la partícula "etiquetada", entonces la función de correlación temporal es:

$$C(t) = \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle, \quad (3.5)$$

notemos que para poder hallar $C(t)$ es necesario conocer $\vec{v}(t)$, para poderla calcular es necesario resolver un conjunto de $3N$ ecuaciones acopladas (en el caso general) que dependen de las coordenadas y momentos que caracterizan las $N - 1$ partículas restantes del sistema, una vez calculado $\vec{v}(t)$ se realiza un promedio de las condiciones iniciales sobre algún ensamble en equilibrio. Es claro que para calcular $C(t)$ analíticamente resulta bastante complicado; pero una de las ventajas del formalismo de funciones de correlación temporales es que las expresiones halladas para las propiedades de transporte son generales ya que éstas no dependen del modelo del sistema y son validas para cualquier valor de la densidad.

3.1.1. Ecuación de Green-Kubo

Consideremos un sistema de partículas en ausencia de un campo externo, todas las partículas que conforman el sistema están restringidas a moverse en el espacio limitado por un volumen V . Suponemos que una de ellas parte del origen del sistema de referencia y medimos el coeficiente de auto-difusión (D) de la partícula. Sea $C'(\vec{r}, t)$ la concentración normalizada a la unidad, entonces

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

la ecuación de difusión de la partícula localizada en \vec{r} al tiempo t viajando a través del sistema es [35]:

$$\frac{\partial}{\partial t} C'(\vec{r}, t) = D \nabla^2 C'(\vec{r}, t). \quad (3.6)$$

Multiplicando la ecuación (3.6) por $r^2(t)$ y promediando en todo el espacio se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r} \cdot \vec{r} \rangle \equiv \int \vec{r} \cdot \vec{r} \frac{\partial}{\partial t} C'(\vec{r}, t) d\vec{r} = D \int \vec{r} \cdot \vec{r} \nabla^2 C'(\vec{r}, t) d\vec{r}, \quad (3.7)$$

integrando dos veces por partes el término del lado derecho de la ecuación (3.7) y como $C'(\vec{r}, t) \rightarrow 0$ cuando $\vec{r} \rightarrow \infty$ para cualquier instante de tiempo t , se encuentra que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r} \cdot \vec{r} \rangle = 2D \int C'(\vec{r}, t) d\vec{r} = 2D, \quad (3.8)$$

en la ecuación anterior, la última igualdad se obtuvo de la condición que $C'(\vec{r}, t)$ está normalizada a la unidad. Por otra parte la relación del vector posición con la velocidad de la partícula está dada por la siguiente relación:

$$\vec{r}(t) = \int_0^t \vec{v}(t') dt',$$

entonces;

$$\langle \vec{r}(t) \cdot \vec{r}(t) \rangle = \left\langle \int_0^t \vec{v}(t') dt' \cdot \int_0^t \vec{v}(t'') dt'' \right\rangle = \frac{1}{3} \int_0^t \int_0^t \langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle dt'' dt', \quad (3.9)$$

calculando la derivada parcial temporal a la ecuación anterior se encuentra que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r}(t) \cdot \vec{r}(t) \rangle = \frac{2}{3} \int_0^t \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t') \rangle dt' = \frac{2}{3} \int_0^t C(t, t') dt', \quad (3.10)$$

en la ecuación anterior, $C(t, t')$ es la función de correlación temporal. El promedio del producto de los vectores velocidad se lleva a cabo en el espacio de coordenadas y momentos. La función de correlación temporal es invariante bajo traslaciones temporales entonces podemos hacer la siguiente transformación $t' = s$ y $t = t + s$ en la ecuación anterior, para obtener:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r}(t) \cdot \vec{r}(t) \rangle = \frac{2}{3} \int_0^t \langle \vec{v}(t-s) \cdot \vec{v}(0) \rangle ds,$$

como la ecuación de difusión es válida a tiempos largos, entonces igualando la ecuación (3.8) con la ecuación anterior se tiene finalmente la ecuación de Green-Kubo para el coeficiente de auto-difusión, expresado en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle. \quad (3.11)$$

En la ecuación anterior, $\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle$ es la función de auto-correlación de velocidades de la partícula.

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

3.1.2. Ecuación para la conductividad

Cuando se desea medir, en el laboratorio, la conductividad de una sustancia es necesario aplicar un campo eléctrico externo sobre el sistema y entonces se mide la corriente eléctrica que fluye en respuesta al campo eléctrico. Generalmente se realiza un número de veces el experimento y se promedian los resultados. En esta sección nos enfocamos en presentar el desarrollo teórico de la expresión para obtener la conductividad en función de la frecuencia del campo eléctrico a través de la teoría de funciones de correlación temporales.

Supongamos que se tiene un sistema de N partículas cargadas inmersas en un medio, aplicamos un campo eléctrico suficientemente pequeño de tal forma que se tenga una respuesta lineal, es decir, se satisface la ley de Ohm y su expresión es:

$$\langle \vec{J} \rangle = \sigma \vec{E}, \quad (3.12)$$

en la ecuación anterior \vec{J} es el vector de flujo de corriente eléctrica, \vec{E} es el campo eléctrico aplicado y σ es la conductividad eléctrica, que de forma general es un tensor de rango dos. En la ecuación (3.12) no se indica que la conductividad eléctrica dependa de la frecuencia del campo, si no que, la ecuación indica una corriente continua, así entonces, para encontrar una expresión para la conductividad dependiente de la frecuencia, se aplica un campo eléctrico dependiente del tiempo.

Supongamos que al tiempo $t = 0$ se aplica el campo eléctrico sobre el sistema, el sistema reaccionará de tal forma que comienza a existir un flujo de cargas, es decir, se tendrá un promedio del flujo de corriente $\langle \vec{J}(t) \rangle$ dependiente del tiempo. Notemos que $\langle \vec{J}(t) \rangle$ puede ser entendido como la respuesta del sistema debido al campo externo aplicado, entonces podemos definir una función tensorial $\Phi(t)$ llamada “función de efecto retardado o función de memoria” que es interpretada como la respuesta de retraso del sistema en presencia del campo aplicado [36], entonces $\langle \vec{J}(t) \rangle$ es escrito de la siguiente forma:

$$\langle \vec{J}(t) \rangle = \int_0^\infty \Phi(t-s) \vec{E}(s) ds, \quad (3.13)$$

si el sistema puede responder instantáneamente al campo externo, entonces $\Phi(t)$ es la función delta de Dirac.

Definimos la transformada de Fourier-Laplace $\mathfrak{L}(f)$ de la función $f(t)$ (escalar o vectorial) de la siguiente forma:

$$\mathfrak{L}(f) = \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} f(t).$$

Aplicando la transformada de Fourier-Laplace a la ecuación (3.13) se obtiene:

$$\langle \vec{J}_\omega \rangle = \sigma(\omega) \vec{E}_\omega, \quad (3.14)$$

donde:

$$\langle \vec{J}_\omega \rangle = \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle \vec{J}(t) \rangle, \\ \vec{E}_\omega = \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \vec{E}(t).$$

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

La ecuación (3.14) puede ser hallada directamente de la ecuación (3.12) suponiendo que el vector de flujo, la conductividad, y el campo eléctrico dependen del tiempo; suponiendo que el campo eléctrico externo es lo suficientemente débil como para que la ley de Ohm se satisfaga.

Como $\Phi(t)$ es la respuesta de retardo del sistema al aplicar un campo externo sobre el sistema, y la respuesta del sistema al aplicar un campo externo se caracteriza por la conductividad, entonces:

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \Phi(t). \quad (3.15)$$

La ecuación anterior muestra la conductividad en función de la frecuencia del campo externo; pero no es conocida la función tensorial $\Phi(t)$ y para expresarla en términos de alguna función de correlación temporal consideremos el siguiente caso general. Sea la variable dinámica $B(t)$ la respuesta del sistema debido al campo externo F , entonces de la ecuación (3.13) se tiene:

$$\langle B(t) \rangle = \int_0^{\infty} \phi(t-s) F(s) ds, \quad (3.16)$$

y la ecuación análoga a la ecuación (3.14) para este caso general es:

$$\langle B_{\omega} \rangle = \chi(\omega) F_{\omega}, \quad (3.17)$$

donde $\chi(\omega)$ es llamada “susceptibilidad dinámica del sistema” o “función de respuesta dinámica del sistema”. A continuación expresaremos la susceptibilidad en términos de la transformada de Fourier-Laplace de alguna función de correlación temporal.

La corriente promedio o respuesta del sistema es hallada calculando la respuesta del sistema en algún eigenestado n particular del sistema y se promedia sobre algún ensamble, entonces, consideremos que el sistema de N partículas se encuentra en ausencia del campo externo y sea $\hat{\mathcal{H}}_0$ su operador Hamiltoniano con sus correspondientes eigenfunciones Ψ_n y eigenvalores E_n , es decir:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n.$$

De mecánica estadística en el ensamble canónico, la probabilidad \mathcal{P}_n de observar al sistema en el estado n con energía E_n está dado por la siguiente ecuación:

$$\mathcal{P}_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{e^{-\beta E_n}}{Q}. \quad (3.18)$$

Ahora consideremos que se aplica un campo externo uniforme $E_a(t)$ al sistema en la dirección a , entonces el campo interacciona directamente con la componente a del momento dipolar total del sistema M_a . Entonces el Hamiltoniano de perturbación es:

$$\hat{\mathcal{H}}_1(t) = -M_a E_a(t), \quad (3.19)$$

donde el operador de momento dipolar total está dado por la siguiente relación:

$$\hat{\mathbf{M}} = \sum_j e_j \hat{\mathbf{x}}_j, \quad (3.20)$$

donde el índice j corre sobre el número total de partículas cargadas. Entonces la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo del sistema en presencia del campo es:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \left(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1(t) \right) \Psi(t), \quad (3.21)$$

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

donde $\Psi(t)$ es la eigenfunción total del sistema con la condición inicial $\Psi(0) = \psi_n$ y probabilidad \mathcal{P}_n . Como el campo externo es pequeño, entonces de la ecuación (3.19) el operador Hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}_1(t)$ es pequeño, y así entonces es posible aproximar la eigenfunción total del sistema como una combinación lineal de una parte no perturbada más una de perturbación dado por la siguiente ecuación [37]:

$$\Psi(t) = \psi_n e^{-i\omega_n t} + \sum_{m \neq n} c_m(t) \psi_m e^{-i\omega_m t}, \quad (3.22)$$

donde:

$$c_m(t) = -i \int_0^t e^{i(\omega_m - \omega_n)t'} \langle m | \widehat{\mathcal{H}}_1(t') | n \rangle, \quad (3.23)$$

en la ecuación anterior, $\omega_n = E_n/\hbar$, y $|n\rangle$ es el eigenket de energía del sistema en ausencia de campo externo.

En el laboratorio, cuando se aplica un campo externo al sistema, es posible medir la corriente, mientras que desde el marco teórico, equivale a obtener el valor esperado de un operador corriente.

Se define el operador de corriente $\widehat{\mathbf{J}}$ suponiendo que existe un operador velocidad v_{jb} que representa la b -ésima componente del operador velocidad de la j -ésima partícula cargada. La expresión del operador de corriente está dada por la siguiente expresión [37]:

$$J_b = \sum_j e_j v_{jb} = \sum_j e_j \dot{x}_{jb} = \dot{M}_b. \quad (3.24)$$

Obtenemos el valor esperado de la observable J_b , primero respecto a la eigenfunción $\Psi(t)$ y después respecto a la distribución canónica de algún estado n del sistema no perturbado. Entonces, el valor esperado de J_b respecto a la eigenfunción $\Psi(t)$ está dado por;

$$\int \Psi^*(t) J_b \Psi(t) d\vec{r}^N. \quad (3.25)$$

Como $\psi_n \equiv \langle \mathbf{x} | n \rangle$ y calculando el valor esperado de la observable J_b [37], se encuentra que:

$$\begin{aligned} \int \Psi^*(t) J_b \Psi(t) d\vec{r}^N &= \langle n | J_b | n \rangle + \\ &\sum_{m \neq n} i \int_0^t dt' \langle n | J_b | m \rangle e^{-i(\omega_m - \omega_n)(t-t')} \langle m | \widehat{\mathcal{H}}_1(t') | n \rangle - \\ &\sum_{m \neq n} i \int_0^t dt' \langle m | J_b | n \rangle e^{-i(\omega_n - \omega_m)(t-t')} \langle n | \widehat{\mathcal{H}}_1(t') | m \rangle + \\ &O(c_m^2(t)), \end{aligned} \quad (3.26)$$

en la ecuación anterior se ha despreciado el término cuadrático correspondiente a la parte perturbativa de la eigenfunción $\Psi(t)$. Se define: $(A)_{nm} \equiv \langle n | \widehat{A} | m \rangle$ y sustituyendo en la ecuación anterior

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

se encuentra que:

$$\begin{aligned}
 \int \Psi^*(t) J_b \Psi(t) d\vec{r}^N &= (J_b)_{nn} + \\
 &\sum_{m \neq n} i \int_0^t dt' (J_b)_{nm} (M_a)_{mn} e^{-i(\omega_m - \omega_n)(t-t')} E_a(t') - \\
 &\sum_{m \neq n} i \int_0^t dt' (M_a)_{nm} (J_b)_{mn} e^{-i(\omega_n - \omega_m)(t-t')} E_a(t') + \\
 &O(c_m^2(t)) \\
 &= (J_b)_{nn} + \\
 &\sum_{m \neq n} i \int_0^t dt' \left[(J_b)_{nm} (M_a)_{mn} e^{-i(\omega_m - \omega_n)(t-t')} - \right. \\
 &\left. (M_a)_{nm} (J_b)_{mn} e^{-i(\omega_n - \omega_m)(t-t')} \right] E_a(t') + \\
 &O(c_m^2(t)), \tag{3.27}
 \end{aligned}$$

la ecuación anterior representa el valor esperado de J_b respecto a un estado del sistema con energía E_n . Multiplicando la ecuación anterior por \mathcal{P}_n y sumando sobre todos los posibles estados n se obtiene el promedio canónico de J_b expresado en la siguiente ecuación:

$$\langle J_b(t) \rangle = \langle J_b \rangle_{\text{eq}} + \int_0^t dt' \phi_{ba}(t-t') E_a(t') + O(c_m^2(t)). \tag{3.28}$$

En la ecuación anterior, se ha definido:

$$\begin{aligned}
 \langle J_b \rangle_{\text{eq}} &= \sum_n \mathcal{P}_n (J_b)_{nn}, \\
 \phi_{ba}(t) &= \sum_n \sum_{m \neq n} i \mathcal{P}_n \left[(J_b)_{nm} (M_a)_{mn} e^{-i(\omega_m - \omega_n)t} - (M_a)_{nm} (J_b)_{mn} e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} \right]. \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

Notemos que $\langle J_b \rangle_{\text{eq}}$ es un promedio en algún estado de equilibrio n del sistema cuando el campo externo es cero, entonces $\langle J_b \rangle_{\text{eq}} = 0$.

La ecuación (3.29) es la expresión de la función de efecto de retardo del sistema en términos de cantidades conocidas; pero esta expresión puede ser reducida y expresada en función de los flujos de la siguiente manera.

El vector de flujo depende implícitamente del tiempo y como en la imagen de Heisenberg las observable son las que evolucionan en el tiempo, podemos escribir la matriz de elementos de la observable J_b en términos del operador $\hat{\mathbf{M}}$ mediante la ecuación de movimiento de Heisenberg dada por la siguiente ecuación [37]:

$$i\hbar \frac{d\hat{\mathbf{M}}}{dt} = i\hbar \hat{\mathbf{J}} = [\hat{\mathbf{M}}, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{\mathbf{M}}, \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1(t)] = [\hat{\mathbf{M}}, \hat{\mathcal{H}}_0] + [\hat{\mathbf{M}}, \hat{\mathcal{H}}_1(t)], \tag{3.30}$$

en la ecuación anterior, los corchetes representan los conmutadores cuánticos. De la ecuación (3.30) calculamos el valor esperado de la observable $\hat{\mathbf{J}}$ respecto de algún estado de energía del

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

sistema, entonces se encuentra que:

$$\begin{aligned}
 i\hbar\langle m|\frac{d\widehat{\mathbf{M}}}{dt}|n\rangle &= i\hbar\langle m|\widehat{\mathbf{J}}|n\rangle = i\hbar(\widehat{\mathbf{J}})_{mn} = \left([\widehat{\mathbf{M}}, \widehat{\mathcal{H}}_0]\right)_{mn} + O(E) \\
 &= \left(\widehat{\mathbf{M}}\widehat{\mathcal{H}}_0\right)_{mn} - \left(\widehat{\mathcal{H}}_0\widehat{\mathbf{M}}\right)_{mn} + O(E) \\
 &= E_n(\widehat{\mathbf{M}})_{mn} - E_m(\widehat{\mathbf{M}})_{mn} + O(E) \\
 &= (E_n - E_m)(\widehat{\mathbf{M}})_{mn} + O(E), \tag{3.31}
 \end{aligned}$$

resolviendo la ecuación diferencial anterior, obtenemos:

$$\left(\widehat{\mathbf{M}}(t)\right)_{mn} = e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} (\widehat{\mathbf{M}})_{mn} + O(E),$$

derivando la ecuación anterior respecto del tiempo se encuentra que:

$$\left(\widehat{\mathbf{J}}(t)\right)_{mn} = e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} (\widehat{\mathbf{J}})_{mn} + O(E). \tag{3.32}$$

En las ecuaciones (3.30)-(3.32) se ha separado la parte dependiente del campo ($O(E)$) con la parte independiente del campo, ya que estamos suponiendo respuesta lineal del sistema, entonces la función de efecto de retardo no puede depender del campo externo y entonces el término $(J_b)_{mn}e^{-i(\omega_n - \omega_m)t}$ de la ecuación (3.29) es la ecuación (3.32) y de forma similar el término $(J_b)_{nm}e^{-i(\omega_m - \omega_n)t}$. Entonces la ecuación (3.29) para la función de efecto de retardo puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \phi_{ba}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n \sum_{m \neq n} \mathcal{P}_n [(M_a)_{nm}(J_b(t))_{mn} - (J_b(t))_{nm}(M_a)_{mn}] \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n \mathcal{P}_n [(M_a J_b(t))_{nn} - (J_b(t) M_a)_{nn}] \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}(\mathcal{P}[M_a, J_b(t)]). \tag{3.33}
 \end{aligned}$$

Para obtener la ecuación (3.33) se ha usado la definición de la traza de un operador y la propiedad de que la traza es independiente de la base elegida para calcular los elementos de un operador en su representación matricial [37].

Como la traza del producto de tres operadores es invariante bajo permutaciones cíclicas, la ecuación (3.33) se expresa de la siguiente forma:

$$\phi_{ba}(t) = \frac{1}{i\hbar} (\text{Tr}\{[\mathcal{P}, M_a]J_b(t)\}). \tag{3.34}$$

Usando la definición de la traza de un operador A , $\text{Tr}A = \sum_i A_{ii}$, y el producto de operadores en su representación matricial, $(AB)_{ik} = \sum_j A_{ij}B_{jk}$, en el término entre paréntesis de la ecuación (3.34), se obtiene que:

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}\{[\mathcal{P}, M_a]J_b(t)\} &= \sum_i \sum_j \sum_k (\mathcal{P}_{ij}M_{jk}J_{ki}(t) - M_{ij}\mathcal{P}_{jk}J_{ki}(t)) \\
 &= \sum_j \sum_k (\mathcal{P}_j M_{jk} J_{kj}(t) - M_{jk} \mathcal{P}_k J_{kj}(t)), \tag{3.35}
 \end{aligned}$$

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO
3.1. FUNCIONES DE CORRELACIÓN DEPENDIENTES DEL TIEMPO

en la ecuación anterior se usó la siguiente relación obtenida directamente de la ecuación (3.18) dada por la siguiente ecuación:

$$\mathcal{P}_{ij} = \frac{\delta_{ij} e^{-\beta E_j}}{Q}.$$

Multiplicando la ecuación (3.18) por $e^{-\beta(E_k - E_k)}$ y acomodando los términos del lado derecho de la igualdad se obtiene la siguiente ecuación:

$$\mathcal{P}_j = \mathcal{P}_k e^{-\beta(E_j - E_k)}. \quad (3.36)$$

De la ecuación (3.31) despreciando el término dependiente del campo externo se encuentra la siguiente relación:

$$M_{jk} = \frac{i\hbar J_{jk}}{E_k - E_j}. \quad (3.37)$$

Substituyendo las ecuaciones (3.36) y (3.37) en la ecuación (3.35) se encuentra la siguiente ecuación:

$$\text{Tr}\{[\mathcal{P}, M_a] J_b(t)\} = i\hbar \sum_j \sum_k \mathcal{P}_j (J_a)_{jk} [J_b(t)]_{kj} \frac{e^{-\beta(E_k - E_j)} - 1}{E_j - E_k}, \quad (3.38)$$

sustituyendo la ecuación (3.38) en la ecuación (3.34) se encuentra una expresión para la función de efecto retardado expresado de la siguiente manera:

$$\Phi_{ba}(t) = \sum_j \sum_{k \neq j} \mathcal{P}_j (J_a)_{jk} [J_b(t)]_{kj} \frac{e^{-\beta(E_k - E_j)} - 1}{E_j - E_k}. \quad (3.39)$$

Se define la transformada de Kubo por la siguiente expresión [38]:

$$\tilde{J}_a = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda \hat{\mathcal{H}}_0} J_a e^{-\lambda \hat{\mathcal{H}}_0},$$

expresando en serie de potencias los exponenciales de la ecuación anterior y calculando el valor esperado en los eigenkets de energía, se encuentra \tilde{J}_a en su representación matricial dado por la ecuación:

$$\begin{aligned} (\tilde{J}_a)_{kj} &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda e^{E_k - E_j} (J_a)_{kj} \\ &= \frac{1}{\beta} \left[\frac{e^{-\beta(E_j - E_k)} - 1}{E_k - E_j} \right] (J_a)_{kj}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Substituyendo directamente la ecuación (3.40) en (3.39) se llega a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \Phi_{ba}(t) &= \beta \sum_j \sum_{k \neq j} \mathcal{P}_j (\tilde{J}_a)_{jk} [J_b(t)]_{kj} \\ &= \beta \text{Tr}[\mathcal{P} \tilde{J}_a J_b(t)] \\ &= \beta \langle \tilde{J}_a J_b(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Substituyendo la ecuación (3.41) en (3.15) se encuentra finalmente la ecuación para el tensor de conductividad en términos de la cantidad dinámica para el flujo de corriente, expresado en la siguiente ecuación:

$$\sigma_{ab}(\omega) = \beta \int_0^\infty \langle J_a(0) J_b(t) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.42)$$

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO

3.2. TIPOS DE TRANSPORTES DE CARGA ELÉCTRICA

La ecuación anterior es una expresión para el tensor de conductividad, ella es expresada en términos de la función de correlación de flujos. Esta fórmula es de aplicación general y se reduce a la expresión de Einstein para la conductividad en el caso de considerar un gas clásico de electrones libres dispersados por centros de impurezas [35].

En la siguiente sección se presenta una breve introducción a los diferentes tipos de transporte de carga eléctrica, ya que el capítulo 4 se consideran algunos de ellos en el desarrollo teórico de la expresión para la conductividad equivalente de un sistema formado de esferas duras cargadas inmersas en un medio de permitividad conocida.

3.2. Tipos de transportes de carga eléctrica

Consideremos una solución electrolítica acuosa que se encuentra sometida a un campo eléctrico externo creado por dos placas conductoras inmersas en la solución, éstas se encuentran a una diferencia de potencial generado por un agente externo; así entonces este sistema forma un circuito eléctrico que contiene un conductor electrolítico, donde la corriente eléctrica es transportada en la parte metálica del circuito por el movimiento de los electrones desde los puntos de menor a mayor potencial. Por otro lado, en el electrolito la carga es transportada por los iones y que en un intervalo de tiempo determinado la carga que atraviesa cualquier sección del circuito, tanto en la parte conductora electrónica como en la electrolítica, debe ser la misma de modo que la corriente que circula a través de cualquier sección del circuito tenga igual valor. En el electrolito, sin embargo, el transporte de la carga puede efectuarse de tres formas diferentes; migración, difusión y convección. Consideremos a continuación cada una de estas formas con mayor detenimiento, así como las relaciones existentes entre ellas [3].

3.2.1. Migración

El flujo de migración se define como la cantidad de sustancia de la especie i que atraviesa una superficie imaginaria de área unitaria en la unidad de tiempo, debido a la presencia de un campo eléctrico externo. Este flujo es determinado por el movimiento de los iones debido a la presencia del campo eléctrico externo por interacción eléctrica, produciendo la migración de iones. Esta forma de conducción existe en todos los puntos del electrolito donde el campo eléctrico es diferente de cero, es decir, tanto en el seno del mismo como en las proximidades de los electrodos. Si suponemos que existe una sola fuerza de interacción en el sistema a causa del campo externo actuando sobre los iones de especie i , entonces la ecuación para el flujo de migración está dada por la siguiente relación [3]:

$$\vec{J}_i = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \nabla \phi,$$

donde c_i es la concentración de la especie i , ϕ es el potencial debido al campo externo aplicado, u_i es la constante de proporcionalidad, denominada velocidad absoluta del movimiento del ion, es decir, es la velocidad promedio del movimiento de un ion sometido a un campo eléctrico de intensidad unitaria. El signo negativo se debe a que la dirección del movimiento de los cationes coincide con la del campo eléctrico externo.

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO

3.2. TIPOS DE TRANSPORTES DE CARGA ELÉCTRICA

3.2.2. Difusión

El flujo de difusión surge cuando en una fase existen gradientes de concentración, cuando existe un gradiente de actividad iónica. La actividad iónica es diferente de la concentración ya que en ella se consideran las fuerzas de interacción que existen en la solución independiente de la naturaleza de las partículas disueltas y de su concentración. La difusión transporta las partículas de las mayores a las menores actividades, esto es un fenómeno general, no restringido a los sistemas electroquímicos ya que además ha sido estudiado en la difusión de gases. El flujo de difusión se define como la cantidad de sustancia de la especie i que se difunde a través de una superficie imaginaria unitaria en la unidad de tiempo, esta cantidad es proporcional a su concentración c_i y al gradiente de su potencial químico;

$$\vec{j}_d = -k_d c_i \nabla \mu_i,$$

el signo menos en la ecuación anterior indica que las partículas se trasladan en dirección contraria al aumento de concentración. La expresión más común para el flujo de difusión encontrada en la literatura [3] se conoce como la ley de Fick, dada por la siguiente ecuación:

$$\vec{j}_i = -D_i^\circ \nabla c_i,$$

donde D_i° es el coeficiente de difusión de la especie i en dilución infinita, c_i es la concentración de la especie i . El coeficiente de difusión representa la facilidad con que la especie i se mueve en el solvente en una solución ideal; mientras que una solución ideal es aquella que al mezclar el soluto y solvente no existe absorción o emisión de calor, pudiéndose predecir sus propiedades a partir de los componentes puros.

3.2.3. Convección

Para el caso de transporte de carga a través de soluciones electrolíticas mediante la migración y difusión, en ambos casos la solución como un todo se mantiene inmóvil, desplazándose solamente los iones en ella debido a la acción del campo eléctrico externo. Para flujos de migración y para flujos de difusión el transporte de carga se debe a la existencia de un gradiente de concentración. A diferencia de estos, el transporte de carga debido a la convección se debe a un gradiente de densidades o presión en ella. La ecuación para el flujo de convección está dada por la siguiente ecuación:

$$j_{di} = D_i^\circ \frac{c_i - c_i^s}{\delta},$$

donde, c_i es la concentración de la especie i , c_i^s es la concentración cercana a uno de los cátodos, δ es el espesor de la capa límite de difusión [13].

Con ésto finalizamos la introducción al estudio de las propiedades de transporte de fluidos clásicos fuera del equilibrio, cada una de las ecuaciones presentadas en esta sección serán útiles para derivar las ecuaciones de transporte de fluidos electroneutros fuera del equilibrio, estudiados desde la teoría de Fuoss-Onsager. En la sección 3.1.2 se desarrolló la ecuación para la conductividad en términos de las funciones de correlación dependientes del tiempo y es posible observar que este método implica realizar una gran cantidad de cálculos, es por ello que en este trabajo hacemos uso de las bases de la teoría de Fuoss-Onsager, ya que como veremos, la teoría ofrece un camino relativamente simple para el cálculo de propiedades de transporte en sistemas fuera del

CAPÍTULO 3. FLUIDOS TIPO YUKAWA FUERA DE EQUILIBRIO

3.2. TIPOS DE TRANSPORTES DE CARGA ELÉCTRICA

equilibrio. En el siguiente capítulo se muestra el desarrollo teórico para hallar la ecuación para la conductividad y auto-difusión expresada en términos de parámetros que caracterizan al sistema en estado estacionario.

Capítulo 4

Teoría de transporte para un fluido tipo Yukawa electroneutro

Este capítulo contiene la aportación principal de esta tesis referente a la conductividad de sistemas iónicos electroneutros tipo Yukawa. Aquí se presenta un camino alternativo al formalismo de funciones de correlación temporales aplicado al cálculo de propiedades de transporte. El contenido de este capítulo y el siguiente, se encuentra reportado en el artículo de Montes, Herrera [39].

Es conocido que el tratamiento correcto de los sistemas iónicos fuera de equilibrio, es el formalismo de funciones de correlación dependiente del tiempo [35, 36], con el inconveniente que se requiere de un largo y laborioso camino para la descripción de sus propiedades de transporte [40]; sin embargo Fuoss y Onsager [41] demostraron que es posible describir las propiedades de transporte de un sistema fuera del equilibrio a partir de la mecánica estadística y la dinámica de fluidos, usando el modelo de Debye-Huckel. Por otro lado, en un trabajo de Ebeling y Grigo, desde el enfoque teórico de la termodinámica estadística, probaron que es posible expresar las propiedades de transporte en función de una cantidad característica de los sistemas cuando éstos se encuentran en equilibrio, es decir, en su trabajo muestran un método para hallar una ecuación para la conductividad en función de parámetros de equilibrio (la longitud inversa de Debye) para el caso del modelo primitivo en la MSA [42, 43]. La metodología de este trabajo de tesis consiste en hacer uso de la ecuación para la conductividad equivalente propuesta inicialmente por Fuoss y Onsager junto con las ideas de Ebeling y Grigo, con el fin de expresar la conductividad en términos del parámetro de escalamiento Γ discutido en el capítulo 1, debido a que es conocido que en el límite de bajas densidades el parámetro de escalamiento tiende a la longitud inversa de Debye. A continuación presentamos la teoría de conducción en electrólitos.

4.1. Ecuaciones que gobiernan los fenómenos de conducción

En esta sección se expone las ecuaciones fundamentales para el estudio de las propiedades de transporte de un fluido tipo Yukawa electroneutro, siguiendo el trabajo de Fuoss-Onsager [41]. El sistema de interés es un electrólito y el modelo consiste de una mezcla de esferas duras con carga: d_i , diámetros: σ_i , y densidad de número: ρ_i , $i = 1, \dots, m$ especies, todas ellas inmersas en un medio continuo de permitividad $\epsilon = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0$, donde ϵ_r es la permitividad relativa del medio y ϵ_0

**CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA
ELECTRONEUTRO**

4.1. ECUACIONES QUE GOBIERNAN LOS FENÓMENOS DE CONDUCCIÓN

es la permitividad del vacío (ver figura 4.1). En el modelo no existen paredes físicas del recipiente que contiene la solución, así que todas las regiones de la solución son totalmente idénticas. Sobre

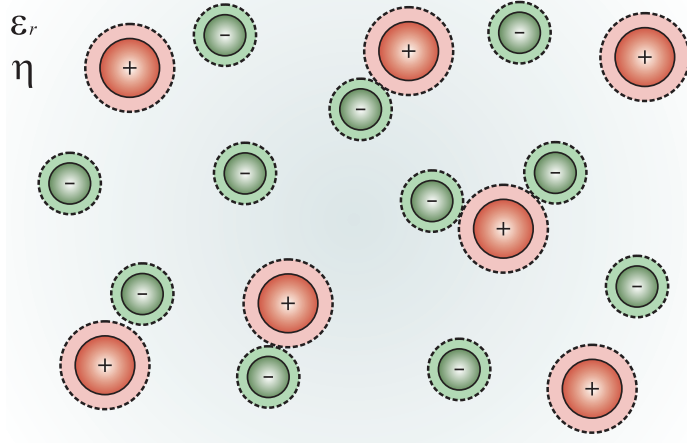


Figura 4.1: Modelo para un electrolito. La corona que rodea a cada ion representa el efecto de solvatación.

el sistema se está aplicando un campo eléctrico uniforme débil \vec{E} capaz de producir un flujo de esferas duras cargadas; además satisface la ley de Ohm.

Debido a la presencia de un campo eléctrico \vec{E} en la solución, los iones estarán en movimiento y en consecuencia las densidades de las especies $\rho_{ij}(\vec{r}, t)$ están relacionadas con la función de distribución radial mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{ij}(\vec{r}, t) = \rho_i \rho_j g_{ij}(\vec{r}, t), \quad (4.1)$$

donde ρ_i es la densidad de número de la especie i . Nos fijamos en un ion (en movimiento) que denominaremos “central”, debido a la interacción eléctrica entre el ion central y los iones de su alrededor se forma la “atmósfera iónica”. Debido a la existencia del campo externo actuando sobre el ion central y su atmósfera iónica se produce una deformación de la atmósfera parecida a la del dipolo eléctrico y en consecuencia surge una fuerza que se opone a la deformación de la atmósfera iónica llamada “fuerza de relajación” [72], (ver figura 4.2). La ecuación que representa este efecto es [44, 45]:

$$\delta \vec{f}_i^{\text{rel}} = - \sum_j \rho_j \int_0^\infty (\nabla V_{ij}^Y(r) + \nabla V_{ij}^{HS}(r)) h'_{ij}(\vec{r}, t) d\vec{r}, \quad (4.2)$$

donde $V_{ij}^{HS}(r)$ es el potencial de esfera dura dado por la siguiente ecuación:

$$V_{ij}^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma_{ij}, \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma_{ij}, \end{cases} \quad (4.3)$$

donde $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ es el parámetro de distancia y $V_{ij}^Y(r)$ es el potencial efectivo, en este trabajo hacemos uso del tipo multi-Yukawa;

$$V_{ij}^Y(r) = -\frac{1}{\beta} \sum_n \frac{K^{(n)} d_i^{(n)} d_j^{(n)}}{r} e^{-z_n r} \quad \text{si } r \geq \sigma_{ij}. \quad (4.4)$$

CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA ELECTRONEUTRO

4.1. ECUACIONES QUE GOBIERNAN LOS FENÓMENOS DE CONDUCCIÓN

A partir de la ecuación anterior y en el algebra siguiente el índice n , en cada una de las sumatorias, denota el número de términos Yukawa. En la ecuación (4.4) en el caso de un término Yukawa ($n = 1$) y un diámetro efectivo, $K = -\beta\sigma/\epsilon$ es la amplitud del potencial, $\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ es la permitividad del solvente, z es el inverso del parámetro de alcance del potencial y $d_i^{(n)} = e_i e^{z_n\sigma_i/2}$. Es importante señalar que, debido a la interacción entre el ion central y los primeros vecinos de la atmósfera iónica, se produce un efecto de apantallamiento en la carga del ion central, dando como resultado un potencial efectivo actuando a segundos y terceros vecinos de la atmósfera iónica, ésta es la razón fundamental de usar un potencial efectivo tipo multi-Yukawa. En la ecuación (4.2)

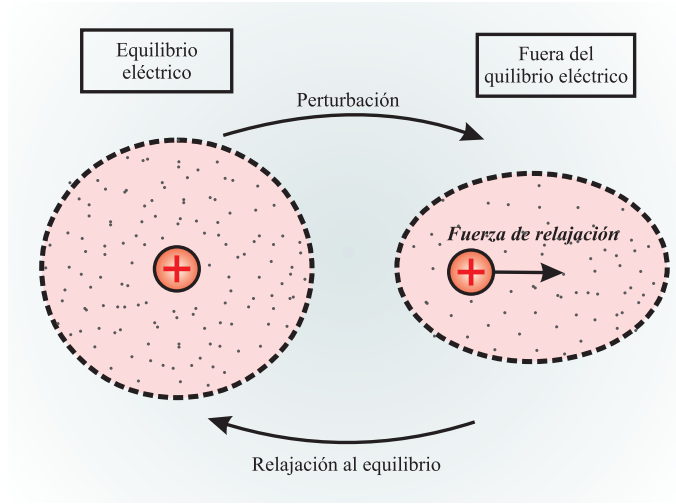


Figura 4.2: Esquema gráfico de la fuerza de relajación.

la función $h'_{ij}(\vec{r}, t)$ es la función de correlación asociada a la perturbación del sistema debido al campo eléctrico externo aplicado al sistema y será discutido a continuación.

En el capítulo 1, $h_{ij}(\vec{r})$ se interpreto como la influencia total de un ion de especie j sobre un ion i cuando no existe migración de iones, así entonces en esta sección, esta cantidad será denotada como $h_{ij}^{\circ}(\vec{r})$. Cuando los iones están en movimiento, es razonable suponer que la función de correlación total ahora depende del tiempo en el que se aplica el campo eléctrico externo. A este movimiento de cargas lo podemos considerar como una perturbación en el sistema estacionario, y la función de correlación asociada a esta perturbación será denotada por $h'_{ij}(\vec{r}, t)$. Así entonces, usando el principio del método de perturbaciones en primera aproximación, la función de correlación total del sistema perturbado será la suma de las funciones de correlación total asociadas al sistema estacionario más la asociada al sistema perturbado, es decir:

$$h_{ij}(\vec{r}, t) = h_{ij}^{\circ}(\vec{r}) + h'_{ij}(\vec{r}, t), \quad (4.5)$$

donde la parte perturbativa satisface la condición de una función impar, dado por la siguiente relación:

$$h'_{ij}(-\vec{r}, t) = -h'_{ij}(\vec{r}, t). \quad (4.6)$$

Para realizar el cálculo y encontrar una expresión del término de relajación es necesario hallar la función $h'(\vec{r}, t)$; pero como veremos en la siguiente sección, no es necesario encontrar una ecuación explícita para la función.

A continuación se definen las ecuaciones que gobiernan el transporte de cargas en el medio, una

**CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA
ELECTRONEUTRO**

4.1. ECUACIONES QUE GOBIERNAN LOS FENÓMENOS DE CONDUCCIÓN

de ellas es la ecuación de continuidad hidrodinámica [46];

$$\nabla_1 \cdot [\rho_{ij} \vec{v}_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12})] + \nabla_2 \cdot [\rho_{ji} \vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21})] = -\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ij}(\vec{r}, t), \quad (4.7)$$

donde $\vec{v}_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12})$ es la velocidad del ion j en la vecindad (\vec{r}_{12}) de un ion i localizado en \vec{r}_2 , como se ilustra en la figura 4.3.

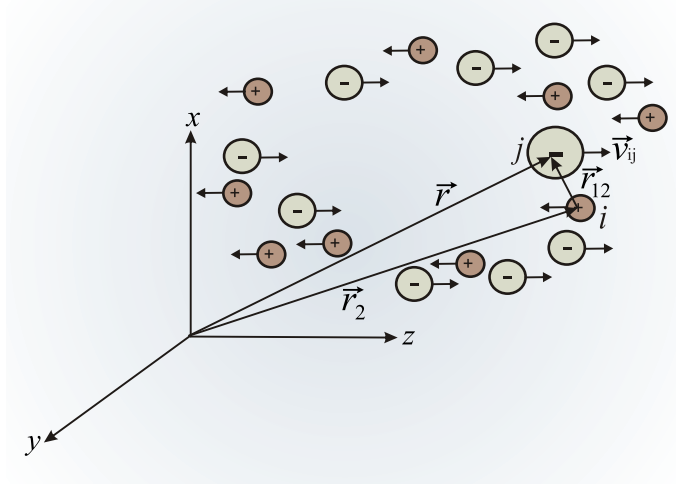


Figura 4.3: Esquema gráfico de la velocidad del ion j en la vecindad de un ion i cuando el sistema se encuentra sometido a un campo eléctrico uniforme \vec{E} .

En el trabajo de Dufrêche *et al.* [40] se muestra que para el mismo sistema aquí estudiado, el sistema alcanza un estado estacionario en tiempos cortos, así entonces es posible considerar que la variación en el tiempo de la densidad promedio (ρ_{ij}) es aproximadamente cero cuando el sistema alcanza un estado estacionario, es decir, en alguna región del espacio en un instante de tiempo t la densidad promedio es aproximadamente la misma que en un tiempo posterior t' en la misma región del espacio, entonces la ecuación (4.7) puede ser escrita como:

$$\nabla_1 \cdot [\rho_{ij} \vec{v}_{ij}(\vec{r}_2, \vec{r}_{12})] + \nabla_2 \cdot [\rho_{ji} \vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21})] = 0, \quad (4.8)$$

con lo anterior, usando la relación entre la densidad promedio con la función de distribución radial dada por la ecuación (4.1), es posible quitar la dependencia temporal en la función de correlación asociada a la perturbación $h'(\vec{r})$. Así entonces, en las ecuaciones siguientes no se expresa la dependencia en el tiempo de la función $h'(\vec{r})$.

Ahora nuestra tarea es encontrar una ecuación para $\vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21})$. La cantidad de partículas que pasan a través de una área imaginaria unitaria por unidad de tiempo está dada por el vector de densidad de flujo de iones \vec{J} . Entonces, el flujo de iones de especie i en la vecindad de un ion de especie j está dado por la siguiente relación:

$$\vec{J}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = \rho_{ji} \vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}). \quad (4.9)$$

Por otra parte, el flujo $\vec{J}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21})$ está compuesto principalmente por dos diferentes flujos, que son:

1. El flujo de migración (\vec{J}_{ji}^m) de un ion de especie i en la vecindad de un ion de especie j , se verá afectado por las fuerzas que actúan sobre el ion i en la vecindad del ion j . La ecuación que

**CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA
ELECTRONEUTRO**

4.1. ECUACIONES QUE GOBIERNAN LOS FENÓMENOS DE CONDUCCIÓN

relaciona de forma directa el flujo de migración con las fuerzas, es la ecuación de Nernst-Einstein expresada como:

$$\vec{J}_{ji}^m = \rho_{ji} \vec{v}_{ji}^\circ = \rho_{ji} \frac{D_i^\circ}{k_B T} \vec{F}_{ji} = \rho_{ji} \omega_i \vec{F}_{ji}, \quad (4.10)$$

donde, \vec{v}_{ji}° es la velocidad del ion i en solución infinita inducida por la interacción con el ion j y sus alrededores, D_i° es el coeficiente de difusión de iones de especie i en dilución infinita, \vec{F}_{ji} es la fuerza actuando sobre un ion i en la vecindad de un ion j y ω_i es la movilidad iónica de la especie i . La fuerza \vec{F}_{ji} está compuesta principalmente por tres fuerzas:

1. *a.* La fuerza eléctrica actuando sobre un ion i con carga d_i debido al campo eléctrico aplicado \vec{E} ;

$$\vec{f}_i = d_i \vec{E} \quad (4.11)$$

1. *b.* Cuando el campo eléctrico externo interacciona con el ion central y su atmósfera iónica (perturbación del sistema estacionario $h'_{ij}(\vec{r})$), se produce la fuerza de relajación, y su ecuación es dada por la ecuación (4.2).

1. *c.* La fuerza eléctrica actuando sobre un ion de especie i con carga d_i , debida al campo eléctrico existente en los alrededores de un ion de especie j , expresada por la siguiente ecuación:

$$-d_i \nabla \psi_j(\vec{r}). \quad (4.12)$$

Donde $-\nabla \psi_j(\vec{r})$ es el campo eléctrico en los alrededores de un ión de especie j . Como el campo eléctrico existente en la vecindad de un ion j es creado por la carga del mismo ion más el campo eléctrico externo \vec{E} , entonces podemos suponer en primera aproximación que ψ_j puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\psi_j(\vec{r}, t) = \psi_j^\circ(\vec{r}) + \psi'_j(\vec{r}, t), \quad (4.13)$$

donde $\psi_j^\circ(\vec{r})$ representa el potencial creado por el ion j y $\psi'_j(\vec{r}, t)$ es el potencial de perturbación externa que satisface la condición de simetría siguiente:

$$\psi'_j(-\vec{r}) = -\psi'_j(\vec{r}). \quad (4.14)$$

Además, $\psi_j(\vec{r})$ es el potencial eléctrico existente en la vecindad del ion j y suponemos que satisface la ecuación de Poisson-Boltzmann, con la intención de relacionar el potencial con la función de distribución radial. La ecuación que satisface es de la forma:

$$\nabla^2 \psi_j(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i^m \rho_i d_i g_{ji}(\vec{r}). \quad (4.15)$$

Considerando la ecuación (4.11), (4.2), y (4.12), entonces se plantea la ecuación para \vec{F}_{ji} de la siguiente forma:

$$\vec{F}_{ji} = \vec{f}_i + \delta \vec{f}_i - d_i \nabla \psi_j(\vec{r}), \quad (4.16)$$

y así la ecuación (4.10) se escribe de la siguiente manera:

$$\vec{J}_{ji}^m = \rho_{ji} \omega_i \left[\vec{f}_i + \delta \vec{f}_i - d_i \nabla \psi_j(\vec{r}) \right] \quad (4.17)$$

CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA ELECTRONEUTRO

4.1. ECUACIONES QUE GOBIERNAN LOS FENÓMENOS DE CONDUCCIÓN

2. Debido a que existe formación y deformación de la atmosfera iónica alrededor del ión i , entonces existirá gradientes de concentración en los iones de la solución de forma tal que existirá un flujo de ellos en dirección de mayor a menor concentración, y como el tiempo de relajación de la atmosfera iónica en la mayoría de los electrolitos es del orden de pico segundos, entonces podemos decir que la ley de Fick se satisface; su ecuación es de la forma:

$$\vec{J}_d = -D_i^0 \nabla \rho_{ji}, \quad (4.18)$$

la ley de Fick se satisface si, en primera aproximación, suponemos que el flujo de iones es directamente proporcional al gradiente de concentración, es decir, existe respuesta lineal en el flujo de iones cuando existe un gradiente de concentración.

Así finalmente, el flujo total de los iones será la suma de las contribuciones dadas por las ecuaciones (4.10) y (4.18), obteniendo la siguiente ecuación:

$$\vec{J}_{ji} = \rho_{ji} \vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = \rho_{ji} \omega_i \vec{F}_{ji} - \omega_i k_B T \nabla \rho_{ji},$$

entonces;

$$\vec{v}_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_{21}) = \omega_i \left(\vec{F}_{ji} - k_B T \nabla \ln \rho_{ji} \right). \quad (4.19)$$

En la ecuación (4.19) el movimiento hidrodinámico del solvente rodeando el ion i causado por la presencia del movimiento del ion j ha sido despreciado, logrando así, que el efecto de relajación es desacoplado desde el efecto electroforético; de lo contrario se tendría que buscar una ecuación que relacione la velocidad del solvente cuando rodea una partícula i , una alternativa es la ecuación de Stokes [70], con el inconveniente que se acoplan las fuerzas de relajación y electroforética [59]. En ausencia del campo eléctrico externo \vec{E} , los potenciales de fuerza media $\psi_j^0(\vec{r})$ están relacionados con la función de distribución radial por la relación de equilibrio, dada por;

$$\ln g_{ij}^0(\vec{r}) = -\frac{d_i \psi_j^0(\vec{r})}{k_B T} = -\frac{d_j \psi_i^0(\vec{r})}{k_B T} = \ln g_{ji}^0(\vec{r}), \quad (4.20)$$

La ecuación (4.20) muestra la simetría de la función de distribución radial en ausencia del campo eléctrico externo.

Es importante notar que las relaciones de simetría expresadas en las ecuaciones (4.6) y (4.14) se cumplen a causa de que la parte perturbativa está linealmente relacionada con la fuerza externa aplicada al sistema (campo eléctrico externo), es decir, si denotamos a \hat{e}_r como el vector unitario en la dirección de \vec{r} y \hat{e}_f como el vector unitario en la dirección del campo eléctrico externo \vec{E} , entonces $g'_{ji}(\vec{r})$ y $\psi'_j(\vec{r})$ son de la forma:

$$(\hat{e}_r \cdot \hat{e}_f) R(r), \quad (4.21)$$

tomando en cuenta lo anterior podemos establecer las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \psi_j(-\vec{r}) &= \psi_j^0(\vec{r}) - \psi'_j(\vec{r}), \\ g_{ji}(-\vec{r}) &= g_{ji}^0(\vec{r}) - g'_{ji}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Todas estas ecuaciones de la sección (4.1) forman la teoría general de Fuoss-Onsager para el fenómeno de conducción en sistemas cargados. Éstas son importantes ya que como veremos a continuación, podemos obtener una expresión algebraica para la conducción equivalente a partir de las ecuaciones anteriores.

4.2. Derivación del término de relajación apantallado $\delta \vec{f}_i^{\text{REL}}$

En esta sección exponemos una forma de encontrar la expresión para el término de relajación apantallado dado por la ecuación (4.2), usando las ideas de Ebeling y Grigo, es decir, el término de relajación quedará expresado en función del parámetro de escalamiento y algunas otras cantidades conocidas del sistema [43]. Para este objetivo, primero debemos encontrar una expresión para la función $h'_{ij}(\vec{r}, t)$, como se muestra a continuación.

Sustituyendo la ecuación (4.16) y (4.19) en la ecuación de continuidad (4.8) se obtiene la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \omega_j \nabla \cdot (\rho_{ij} \vec{f}_j) + \omega_j \nabla \cdot (\rho_{ij} \delta \vec{f}_j) - \omega_j d_j \nabla \cdot (\rho_{ij} \nabla \psi_i) - k_B T \omega_j \nabla \cdot (\rho_{ij} \nabla \ln \rho_{ij}) - \\ \omega_i \nabla \cdot (\rho_{ji} \vec{f}_i) + \omega_i \nabla \cdot (\rho_{ji} \delta \vec{f}_i) - \omega_i d_i \nabla \cdot (\rho_{ji} \nabla \psi_j) - k_B T \omega_i \nabla \cdot (\rho_{ji} \nabla \ln \rho_{ji}) = 0, \end{aligned} \quad (4.23)$$

usando las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (g \vec{F}) &= g \nabla \cdot \vec{F} + \nabla g \cdot \vec{F}, \\ \rho_{ij}(\vec{r}) &= \rho_i \rho_j g_{ij}(\vec{r}), \\ \rho_{ij}(\vec{r}) &= -\rho_{ji}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.24)$$

en la ecuación (4.23) y acomodando términos, se obtiene la siguiente igualdad:

$$\begin{aligned} \rho_j \rho_i (\omega_j + \omega_i) k_B T \nabla^2 g_{ji} + \rho_j \rho_i d_i \omega_i \nabla^2 \psi_j + \rho_j \rho_i d_j \omega_j \nabla^2 \psi_i = \\ \rho_j \rho_i \left(\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j \right) \cdot \nabla g_{ji} + \rho_j \rho_i \omega_i \left[\nabla \cdot \vec{f}_i - \nabla \cdot \delta \vec{f}_i \right] \\ - \rho_j \rho_i \omega_j \left[\nabla \cdot \delta \vec{f}_j - \nabla \cdot \vec{f}_j \right], \end{aligned} \quad (4.25)$$

en la ecuación anterior se ha omitido el término $\nabla \rho_{ij}$ debido a que estamos suponiendo que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio dinámico. Recordemos que $\delta \vec{f}_i$ es el campo promedio de los iones que forman la atmósfera iónica y \vec{f}_i es la fuerza externa aplicada al ion i -ésimo que da origen a su movimiento, entonces en primera aproximación la divergencia de estos campos es aproximada a cero, dando como resultado la siguiente ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden no lineal:

$$\begin{aligned} (\omega_j + \omega_i) k_B T \nabla^2 g_{ji}(\vec{r}) + d_i \omega_i \nabla^2 \psi_j(\vec{r}) + d_j \omega_j \nabla^2 \psi_i(-\vec{r}) = \\ \left(\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j \right) \cdot \nabla g_{ji}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Usando las ecuaciones de (4.22) y suponiendo que el campo externo es suficientemente pequeño para que exista movilidad en los iones, en primera aproximación la ecuación (4.26) es reducida a:

$$\begin{aligned} (\omega_j + \omega_i) k_B T \nabla^2 g'_{ji}(\vec{r}) + d_i \omega_i \nabla^2 \psi'_j(\vec{r}) - d_j \omega_j \nabla^2 \psi'_i(\vec{r}) = \\ \left(\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j \right) \cdot \nabla g_{ji}^\circ(\vec{r}), \end{aligned} \quad (4.27)$$

dividiendo la ecuación anterior por $(\omega_j + \omega_i) k_B T$ se obtiene:

$$\begin{aligned} \nabla^2 g'_{ji}(\vec{r}) + \frac{d_i \omega_i}{(\omega_j + \omega_i) k_B T} \nabla^2 \psi'_j(\vec{r}) - \frac{d_j \omega_j}{(\omega_j + \omega_i) k_B T} \nabla^2 \psi'_i(\vec{r}) = \\ \frac{\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j}{(\omega_j + \omega_i) k_B T} \cdot \nabla g_{ji}^\circ(\vec{r}), \end{aligned} \quad (4.28)$$

**CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA
ELECTRONEUTRO**

4.2. DERIVACIÓN DEL TÉRMINO DE RELAJACIÓN APANTALLADO $\delta\vec{F}_j^{\text{REL}}$

multiplicando la ecuación anterior por $-4\pi\rho_i d_i/\varepsilon$, sumando sobre todas las especies y usando la ecuación de Poisson-Boltzmann dada en (4.15), se obtiene la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \left(\nabla^2 \Psi'_j(\vec{r}) \right) - \frac{4\pi}{\varepsilon k_B T} \sum_{i=1}^m \frac{\rho_i d_i^2 \omega_i}{\omega_j + \omega_i} \nabla^2 \Psi'_j(\vec{r}) + \\ \frac{4\pi}{\varepsilon k_B T} \sum_{i=1}^m \frac{\rho_i d_i d_j \omega_j}{\omega_j + \omega_i} \nabla^2 \Psi'_i(\vec{r}) = - \frac{4\pi}{\varepsilon k_B T} \sum_{i=1}^m \rho_i d_i \frac{\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j}{\omega_j + \omega_i} \cdot \nabla g_{ji}^\circ(\vec{r}), \end{aligned} \quad (4.29)$$

la ecuación (4.29) es la ecuación de continuidad de Fuoss-Onsager en el límite $z \rightarrow 0$ [47]. Definimos las siguientes cantidades físicas; la tensión iónica se define por la siguiente ecuación [47]:

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \rho_i d_i^2, \quad (4.30)$$

la tensión iónica relativa:

$$\mu_j \equiv \frac{\rho_j d_j^2}{\sum_{i=1}^m \rho_i d_i^2} = \frac{\rho_j d_j^2}{2I}, \quad (4.31)$$

la movilidad media:

$$\bar{\omega} \equiv \sum_{i=1}^m \mu_i \omega_i, \quad (4.32)$$

el número de transferencia:

$$t_j \equiv \frac{\rho_j d_j^2 \omega_j}{\sum_i \rho_i d_i^2 \bar{\omega}} = \frac{\mu_j \omega_j}{\bar{\omega}}, \quad (4.33)$$

y los elementos de una matriz \mathbf{A} cuyos elementos están dados por la siguiente relación:

$$a_{ji} = \delta_{ji} \sum_{l=1}^m \frac{\bar{\omega} t_l}{\omega_j + \omega_l} + \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_j + \omega_i}, \quad (4.34)$$

por el momento demos por hecho que existen los elementos de la matriz \mathbf{A} definidos por la ecuación (4.34), ya que como veremos a continuación se formará una matriz cuyos elementos son ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Multiplicando la ecuación (4.29) por:

$$\frac{d_i}{d_j} \frac{\sum_l^m \rho_l d_l^2}{\sum_l^m \rho_l d_l^2},$$

y usando la definición de la longitud inversa de κ dado por:

$$\kappa \equiv \sqrt{\frac{4\pi\beta}{\varepsilon} \sum_{i=1}^m \rho_i d_i^2}, \quad (4.35)$$

la ecuación (4.29) se escribe en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \left(\nabla^2 \frac{\Psi'_j(\vec{r})}{d_j} \right) - \kappa^2 \sum_i^m \frac{\rho_i d_i^2 \omega_i}{\sum_i^m \rho_i d_i^2} \frac{1}{\omega_j + \omega_i} \left(\nabla^2 \frac{\Psi'_j(\vec{r})}{d_j} \right) + \\ \kappa^2 \sum_i^m \frac{\rho_i d_i^2}{\sum_i^m \rho_i d_i^2} \frac{\omega_j}{\omega_j + \omega_i} \left(\nabla^2 \frac{\Psi'_i(\vec{r})}{d_i} \right) = - \frac{\kappa^2}{d_j} \sum_i^m \frac{\mu_i}{d_i} \frac{\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j}{\omega_j + \omega_i} \cdot \nabla g_{ji}^\circ(\vec{r}). \end{aligned} \quad (4.36)$$

**CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA
ELECTRONEUTRO**

4.2. DERIVACIÓN DEL TÉRMINO DE RELAJACIÓN APANTALLADO δF_j^{REL}

Es claro ver que se satisface la siguiente igualdad:

$$\frac{\Psi'_j(\vec{r})}{d_j} = \sum_i \delta_{ji} \frac{\Psi'_i(\vec{r})}{d_i}. \quad (4.37)$$

Usando el conjunto de ecuaciones (4.33), (4.34) y (4.37) en la ecuación (4.36) se encuentra los siguientes elementos de una matriz que forman un conjunto de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales:

$$\sum_{i=1}^m (\nabla^2 \delta_{ji} - \kappa^2 a_{ji}) \left(\nabla^2 \frac{\Psi'_i(\vec{r})}{d_i} \right) = -\frac{\kappa^2}{d_j} \sum_i \mu_i \frac{(\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j)}{\omega_j + \omega_i} \nabla g_{ji}^\circ(\vec{r}). \quad (4.38)$$

El objetivo de realizar el algebra siguiente es desacoplar la ecuación (4.38) siguiendo el trabajo de Onsager *et al.* [47]. Definimos a χ_j^l como los elementos del eigenvector de la matriz \mathbf{A} , multiplicando la ecuación (4.38) por $\sum_j^m t_j \chi_j^l$ se obtiene:

$$\sum_j^m t_j \chi_j^l \sum_{i=1}^m (\nabla^2 \delta_{ji} - \kappa^2 a_{ji}) \left(\nabla^2 \frac{\Psi'_i(\vec{r})}{d_i} \right) = -\kappa^2 \sum_j^m \frac{t_j \chi_j^l}{d_j} \sum_i^m \mu_i \frac{(\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j)}{\omega_j + \omega_i} \nabla g_{ji}^\circ(\vec{r}), \quad (4.39)$$

donde χ_j^l son los elementos del eigenvector de la matriz \mathbf{A} y el superíndice l no representa alguna potencia como se verá más adelante. Se define q_l como los eigenvalores para el cual los elementos a_{ji} están relacionados, entonces de la definición de a_{ji} expresado en la ecuación (4.34) se satisface la siguiente igualdad:

$$\sum_j^m (t_j \chi_j^l) a_{ji} = q_l (t_i \chi_i^l). \quad (4.40)$$

De las definiciones expresadas en las ecuaciones (4.33), (4.34) se cumple que: $a_{ji} t_j = a_{ij} t_i$, y utilizándolo en conjunto con la ecuación (4.40) se satisface lo siguiente:

$$\sum_i^m a_{ji} \chi_i^l = q_l \chi_j^l. \quad (4.41)$$

Los eigenvalores q_l se definen por la siguiente ecuación [41]:

$$q_l = \sum_i^m \frac{\bar{\omega} t_i}{\omega_i + \nu_l}, \quad (4.42)$$

las componentes del eigenvector de la matriz \mathbf{A} se definen por:

$$\chi_j^l = \frac{N_l \omega_j}{\omega_j^2 - \nu_l^2}, \quad (4.43)$$

donde:

$$\frac{1}{N_l^2} = \sum_i^m \frac{t_i \omega_i^2}{(\omega_i^2 - \nu_l^2)^2}, \quad (4.44)$$

y ν_l es una de las m raíces de la ecuación [47]:

$$-2\bar{\omega} \nu \sum_i^m \frac{t_i}{\omega_i^2 - \nu^2} = 0. \quad (4.45)$$

**CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA
ELECTRONEUTRO**

4.2. DERIVACIÓN DEL TÉRMINO DE RELAJACIÓN APANTALLADO $\delta\vec{F}_I^{\text{REL}}$

Onsager *et al.* [47] demostraron que las raíces v_l se interrelacionan con las movilidades ω_i de la siguiente forma:

$$0 = v_1^2 < \omega_1^2 < v_2^2 < \dots < v_l^2 < \omega_l^2, \quad (4.46)$$

entonces es posible encontrar las raíces por algún método numérico, como por ejemplo; el método de la dicotomía, el de Newton, el método iterativo, entre otros [48].

Lo que sigue es reducir la ecuación (4.39), para ello se define la función desconocida siguiente:

$$Y_l(\vec{r}) = \sum_i^m t_i \chi_i^l \frac{\Psi_i^l(\vec{r})}{d_i}, \quad (4.47)$$

y usando la ecuación (4.40) en la ecuación (4.39) se encuentra que:

$$(\nabla^2 - \kappa^2 q_l) \nabla^2 Y_l = -\kappa^2 \sum_j^m t_j \chi_j^l \sum_i^m \frac{\mu_i}{d_i} \frac{(\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j)}{\omega_j + \omega_i} \nabla g_{ji}^{\circ}(\vec{r}). \quad (4.48)$$

En la ecuación (4.47) es posible hacer una inversión de serie para obtener [49]:

$$\Psi_j^l(\vec{r}) = d_j \sum_l \chi_j^l Y_l(\vec{r}), \quad (4.49)$$

usando la ecuación anterior en la ecuación (4.28) obtenemos una expresión para la función de distribución radial perturbada la cual queda expresada por:

$$\nabla^2 g_{ji}'(\vec{r}) = \frac{d_j d_i \sum_l (\omega_j \chi_i^l - \omega_i \chi_j^l) \nabla^2 Y_l(\vec{r}) + (\omega_i \vec{f}_i - \omega_j \vec{f}_j) \cdot \nabla g_{ji}^{\circ}}{(\omega_j + \omega_i) k_B T}. \quad (4.50)$$

La ecuación (4.50) es una ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo grado y es importante conocer su solución, ya que el término de relajación apantallado depende de $g_{ij}'(\vec{r})$; sin embargo en el apéndice A se demuestra que no es necesario hallar directamente la función de distribución radial asociada a la perturbación del sistema.

Usando las ecuaciones para el potencial de esfera dura dado por la ecuación (4.3) y el potencial tipo multi-Yukawa dado por la ecuación (4.4), en la ecuación (4.2) e integrando en coordenadas esféricas, se obtiene la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \delta\vec{f}_k^{\text{rel}} = & \frac{\hat{e}_r}{\beta} \sum_n K^{(n)} d_k^{(n)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} [z_{(n)} r + 1] e^{-z_{(n)} r} \times \\ & \sum_j \rho_j d_j^{(n)} g_{ij}'(r) \sin \theta dr d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (4.51)$$

En la ecuación anterior se uso el hecho que $g_{ij}'(r)$ toma el valor de cero cuando $r < \sigma_{ij}$, por esta condición, los límites de integración en la variable r son válidos. Aplicando el Laplaciano en coordenadas esféricas a la ecuación (4.49), se obtiene:

$$\nabla^2 \Psi_j^l(r) = d_j^{(n)} \sum_l \chi_j^l \nabla^2 Y_l(r). \quad (4.52)$$

CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA ELECTRONEUTRO

4.3. TÉRMINO HIDRODINÁMICO PARA UN ELECTRÓLITO APANTALLADO

Usando la ecuación (A.6), ver apéndice A; y la ecuación de Poisson-Boltzmann (4.15) en la ecuación (4.52), se encuentra la relación entre la función $g'_{ij}(r)$ y $F_p(r)$, expresado en la siguiente igualdad:

$$\sum_j \rho_j d_j^{(n)} g'_{ij}(r) = -\frac{\varepsilon \cos \theta d_i^{(n)}}{4\pi} \sum_l \chi_l^i F_l(r). \quad (4.53)$$

La ecuación (4.53) es el paso importante para el cálculo del término de relajación, ya que, ésta relaciona los términos de la sumatoria de la ecuación (4.51) con la función conocida $F_l(r)$.

Sustituyendo las ecuaciones (A.20), (4.53), en la ecuación (4.51), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\delta \vec{f}_k^{\text{rel}} = \frac{\hat{e}_r \varepsilon \kappa^2}{4\pi\beta} \sum_{n=1} K^{(n)} \left(d_k^{(n)} \right)^2 \sum_{l=1}^m \chi_k^l \sum_{j,i=1}^m \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{\sigma_{ij}}^\infty (z_{(n)} r + 1) e^{-z_{(n)} r} \times \frac{d}{dr} T_{ji}^l(r) \cos \theta \sin \theta dr d\theta d\varphi, \quad (4.54)$$

integrando por partes y cambiando el índice l por p , se obtiene la siguiente expresión para el término de relajación apantallado:

$$\delta \vec{f}_k^{\text{rel}} = \hat{e}_r \frac{\varepsilon \kappa^2}{3\beta} \sum_{n=1} K^{(n)} \left(d_k^{(n)} \right)^2 \sum_{p,i,j=1}^m \chi_k^p E \frac{t_j \chi_j^p \mu_i (\omega_i e_i - \omega_j e_j)}{e_i e_j (\omega_i + \omega_j)} \left[e^{-z \sigma_{ij}} (z \sigma_{ij} + 1) \times \frac{\sinh(\kappa \sqrt{q_p} \sigma_{ij})}{\kappa \sqrt{q_p} \sigma_{ij}} \int_{\sigma_{ij}}^\infty r e^{-\kappa \sqrt{q_p} r} g_{ji}^\circ dr \right]. \quad (4.55)$$

La ecuación (4.55) es finalmente el término de relajación apantallado para un potencial de n términos Yukawas, el inconveniente es que falta realizar la integral. Para realizar el cálculo, notemos que la integral es la transformada de Laplace de $r g_{ij}^\circ(r)$. El cálculo de la integral se muestra en detalle en el apéndice B, donde se muestra que las ecuaciones obtenidas se encuentran en función del parámetro Γ ; así finalmente tenemos una expresión para el término de relajación apantallado en términos del parámetro de escalamiento, que es una cantidad que caracteriza el sistema en equilibrio termodinámico, y un parámetro libre z , el cual se obtiene al ajustar la predicción obtenida con los resultados experimentales.

4.3. Término hidrodinámico para un electrólito apantallado

El término hidrodinámico apantallado considera la influencia de la velocidad de las especies j sobre la velocidad de las especies i , es decir, es el incremento de la velocidad δv_i^{hyd} inducida sobre el ión- i causado por el movimiento de la atmósfera iónica formada por los iones tipo j , ver la figura 4.4. La contribución hidrodinámica está dada por [50]:

$$\delta \vec{v}_i^{\text{hyd}} = -\sum_j \rho_j \int h_{ij}^\circ(\vec{r}) T_{ij}(\vec{r}) \vec{f}_j dv, \quad (4.56)$$

donde $T_{ij}(\vec{r})$ es el tensor de difusión y $\vec{f}_j = d_j \vec{E}$ es la fuerza externa actuando sobre un ion de carga d_j .

Para nuestro sistema, usamos el tensor de Rotne-Prager dado por la siguiente expresión [51]:

$$T(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\eta_0 r} \left[\left(\hat{\parallel} + \frac{\vec{r} \otimes \vec{r}}{r^2} \right) - \frac{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}{4r^2} \left(\frac{\vec{r} \otimes \vec{r}}{r^2} - \frac{\hat{\parallel}}{3} \right) \right]. \quad (4.57)$$

**CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA
ELECTRONEUTRO**
4.3. TÉRMINO HIDRODINÁMICO PARA UN ELECTRÓLITO APANTALLADO

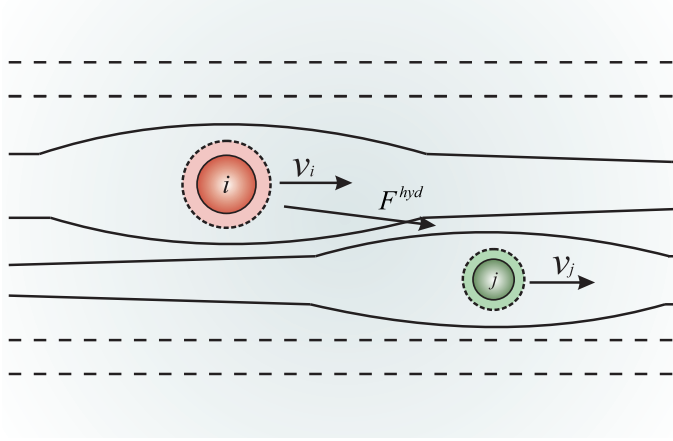


Figura 4.4: Esquema gráfico de la velocidad inducida sobre un ión i debido a un ión j

En la ecuación (4.57), $\hat{\mathbb{I}}$ es la matriz identidad, η_0 es la viscosidad del solvente, r es la distancia entre las esferas duras cargadas y \otimes indica el producto tensorial. La expresión (4.57) es obtenida de una expansión a primer orden del tensor de movilidad a pares entre dos esferas moviéndose en un medio, donde, el primer término entre paréntesis corresponde al tensor de Oseen. Integrando la ecuación (4.56) en coordenadas esféricas se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \delta \vec{v}_i^{\text{hyd}} &= -\frac{2}{3\eta_0} \sum_j \rho_j \vec{f}_j \delta_{ij} \int_0^\infty h_{ij}^\circ r \, dr, \\ &= -\frac{2\vec{E}}{3\eta_0} \sum_j \rho_j d_j \delta_{ij} \int_0^\infty h_{ij}^\circ r \, dr. \end{aligned} \quad (4.58)$$

La integral en la ecuación (4.58) fue hallada por Bernard en la MSA con cerradura tipo Coulomb [58]; pero en nuestro caso debemos emplear la cerradura tipo multi-Yukawa, así entonces, la integral de la ecuación (4.58) se puede calcular usando la ecuación de Ginoza [15]:

$$B_i^{(n)} = \sum_l z_n \gamma_{il}(z_n) d_l^{(n)}, \quad (4.59)$$

donde

$$\gamma_{ij}(s) = \frac{2\pi}{s} \rho_j \int_0^\infty dr r e^{-sr} h_{ij}^\circ(r). \quad (4.60)$$

Usando las dos ecuaciones (4.59), (4.60) y un término Yukawa ($n=1$) se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{B_i}{2\pi} = \sum_l \rho_l e_l e^{z\sigma_l/2} \int_0^\infty dr r e^{-zr} h_{il}^\circ(r). \quad (4.61)$$

En el caso de un sólo diámetro, se obtiene la siguiente expresión para el término hidrodinámico apantallado:

$$\frac{\delta v_i^{\text{hyd}}}{v_i^\circ} = -\frac{k_B T}{D_i^\circ 3\pi\eta_0} \left[\frac{\Gamma}{1 + \Gamma\sigma} \right]. \quad (4.62)$$

Con lo anterior es posible calcular de forma directa la conductividad de un sistema asimétrico en la carga y en el diámetro mediante el uso de un diámetro efectivo. Las ecuaciones (4.62) y (B.32)

CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA ELECTRONEUTRO

4.4. ECUACIONES PARA LA CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE Y EL COEFICIENTE DE AUTO DIFUSIÓN

dependen del parámetro de escalamiento, cuya ecuación fue obtenida en el capítulo 1, ecuación (1.43).

4.4. Ecuaciones para la conductividad equivalente y el coeficiente de auto difusión

Finalmente podemos calcular la conductividad de un electrólito, la expresión está dada por la siguiente ecuación [47]:

$$\Lambda(cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}) = \frac{10000e^2N_A}{k_B T c_2} \sum_{i=1}^m \rho_i D_i^\circ d_i^2 \left(1 + \frac{\delta v_i^{hyd}}{v_i^\circ}\right) \left(1 + \frac{\delta J_i^{rel}}{d_i E}\right), \quad (4.63)$$

donde la sumatoria corre hasta el número m de especies en el sistema, N_A es el número de Avogadro, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta del sistema y c_2 es la concentración de la especie $i = 2$.

Para el coeficiente de auto-difusión, notemos que en primera aproximación el término hidrodinámico apantallado es despreciable cuando nos fijamos en la difusión de una de las partículas cargadas del sistema, por lo que el coeficiente de auto-difusión se calcula mediante la ecuación [41]:

$$D_i = D_i^\circ \left(1 + \frac{\delta J_i^{rel}}{d_i E}\right), \quad (4.64)$$

La ecuación anterior es razonable ya que el término de relajación está relacionado con el movimiento de los iones en la solución.

En este trabajo, tomamos un término Yukawa y hacemos uso de un diámetro efectivo, dejando como variable ajustable el parámetro z . Entonces, usando la ecuación (4.63), donde al sustituir las ecuaciones (4.55) (para $n = 1$), (4.62), (B.32) y usando la raíz para el parámetro Γ dada por (1.43) se tiene una expresión analítica explícita para la conductancia, en el caso de un diámetro efectivo. En el siguiente capítulo se muestra los resultados obtenidos con la ecuación (4.63) y (4.64). Ellos se comparan con los obtenidos por otros métodos, ya sean por métodos teóricos o con valores experimentales [52, 53, 54, 55].

4.5. Ecuación del diámetro efectivo y método para el cálculo del parámetro z del potencial de Yukawa

Como veremos en el capítulo 5, en los sistemas estudiados en este trabajo, es posible usar un diámetro efectivo mediante la elección correcta del inverso del alcance z del potencial Yukawa. Para el diámetro efectivo usaremos el promedio aritmético de los diámetros cristalográficos, es decir, el diámetro usado se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sum_{i=1}^m \frac{\sigma_i}{m}, \quad (4.65)$$

CAPÍTULO 4. TEORÍA DE TRANSPORTE PARA UN FLUIDO TIPO YUKAWA ELECTRONEUTRO

4.5. ECUACIÓN DEL DIÁMETRO EFECTIVO Y MÉTODO PARA EL CÁLCULO DEL PARÁMETRO z DEL POTENCIAL DE YUKAWA

donde m es el número de especies del sistema y σ_i es el diámetro del ion i -ésimo. Para hacer la elección del parámetro z se debe satisfacer que la diferencia entre el resultado teórico y el experimental sea lo más pequeño posible, es decir:

$$|\Lambda_j(c_j) - \lambda_j(c_j)| \leq \delta, \quad (4.66)$$

entonces existe un valor de z tal que se satisface la condición dada en la ecuación (4.66), donde λ_j es el valor experimental, Λ_j es el valor analítico obtenido mediante esta teoría y δ es del orden o menor al error experimental reportado [53].

Notemos que el valor de z , en este trabajo, es encontrado mediante la minimización de la desviación cuadrática media entre los resultados teóricos y experimentales. Por otro lado, en la literatura existen diferentes propuestas para obtener una forma analítica explícita o implícita para el valor de z , por medio de la MSA generalizada, para producir resultados teóricos y compararlos con resultados por simulación por computadora; sin embargo, hasta donde sabemos, no existe comparación entre resultados teóricos con resultados experimentales [56].

Algunos autores que usan la MSA toman $z = \kappa\sigma$, otros proponen que es posible obtener z mediante la condición de autoconsistencia, y obtener z en función de la densidad [57]; sin embargo nosotros consideramos que z debe ser un parámetro ajustable que nos permite un modelo de interacción flexible que puede ser usado como un sistema de referencia y capaz de describir sistemas reales. Además, en muchos casos cuando se hace uso del potencial de Yukawa, los valores de z tienen que ser ajustados con el objetivo de obtener resultados similares a los obtenidos mediante el potencial, por ejemplo al Lennard-Jones, como es el caso del trabajo de Henderson *et al.* [32]. Es importante señalar, que la elección de z , en este trabajo, es semi-empírico; pero es físicamente justificable considerando que la interacción; solvente-solvente, ion-solvente, es considerado en el término exponencial del potencial de Yukawa. Es decir, existe una fuerza remanente que el modelo primitivo no contiene.

Capítulo 5

Conductancia y auto-difusión para algunos electrólitos (Aplicaciones)

Esta sección está enfocada a obtener resultados numéricos de la conductividad equivalente y el coeficiente de auto-difusión desde las ecuaciones analíticas obtenidas en este trabajo. Ambas propiedades de transporte dependen de la concentración molar y son comparadas con resultados teóricos y/o experimentales encontrados en la literatura [58, 59]. Los resultados son para electrólitos simétricos y asimétricos en la carga y diámetro, en cada uno de los sistemas estudiados se ajusta el parámetro z siguiendo la condición dada por la ecuación (4.66).

Consideremos una solución acuosa de NaCl a $T = 25^\circ\text{C}$, donde los diámetros cristalinos son $\sigma_+ = 2.6 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$ y el diámetro efectivo es simplemente el promedio de ellos. El coeficiente de difusión en dilución infinita de los iones son $D_+^\circ = 1.333 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_-^\circ = 2.032 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, estos valores fueron tomados de la referencia [53], la solución se encuentra en agua con permitividad relativa $\epsilon_r = 78.3$ a una temperatura de 25°C , y viscosidad $\eta = 0.89 \times 10^{-3} \text{ N s}/\text{m}^2$ [53].

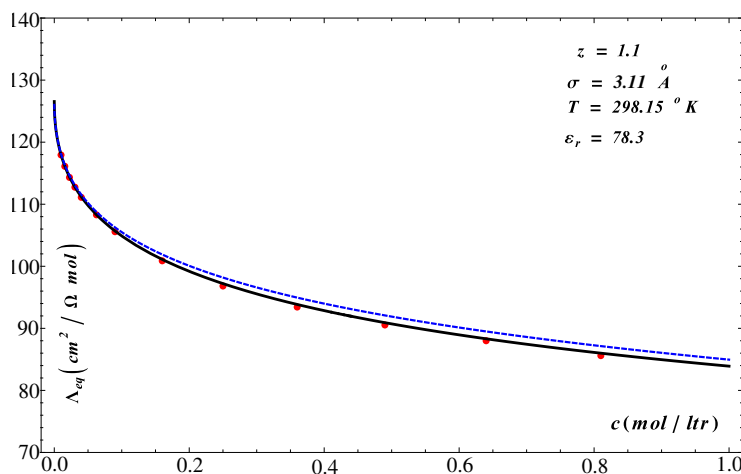


Figura 5.1: Gráfico de la conductividad equivalente de una solución acuosa de NaCl. En la leyenda la línea continua negra es obtenido de la ecuación (4.63) (M-H), la línea punteada (azul) corresponde a la teoría de Bernard *et al.* [59] (B-K-T-B) y los puntos son los datos experimentales que son tomados de la referencia [45].

CAPÍTULO 5. CONDUCTANCIA Y AUTO-DIFUSIÓN PARA ALGUNOS ELECTRÓLITOS (APLICACIONES)

En la figura 5.1 se muestra el resultado de la conductividad equivalente en función de la concentración. La curva obtenida de la teoría de Bernard *et al.* (B-K-T-B) se hace uso de los diámetros cristalográficos, mientras que en la curva (M-H) se hace uso del diámetro efectivo dado por la ecuación (4.65).

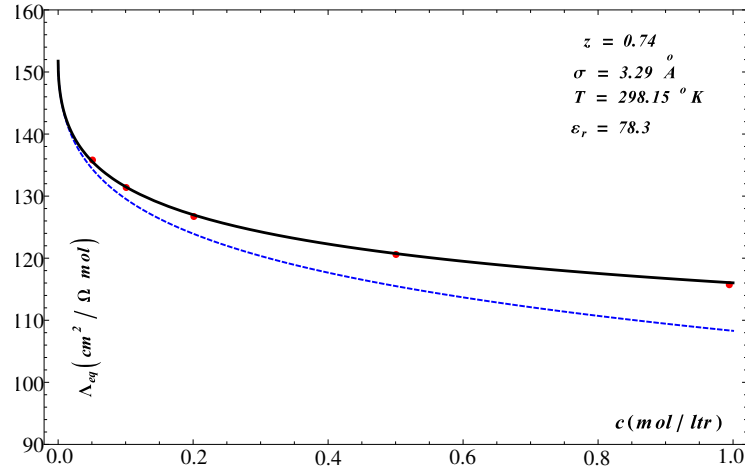


Figura 5.2: Gráfico de la conductividad equivalente de una solución acuosa de KBr en función de la concentración molar obtenido de la ecuación (4.63). La leyenda es la misma que se usó en la figura 5.1.

Para una solución acuosa de KBr, cuyos diámetros son $\sigma_+ = 2.66 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.92 \text{ \AA}$ obtenidos de cristalografía, el coeficiente de difusión en solución infinita $D_+^\circ = 1.956 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_-^\circ = 2.079 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivamente. La sal se encuentra diluida en agua con permitividad relativa $\epsilon_r = 78.3$ a una temperatura de 25°C y viscosidad $\eta = 0.89 \times 10^{-3} \text{ N s/m}^2$ [53]. En la figura 5.2 se muestra el gráfico de la conductividad equivalente para la solución acuosa KBr en función de la concentración, las etiquetas son las mismas que en la figura 5.1.

Para una solución acuosa 1-1 de KCl cuyos diámetros son $\sigma_+ = 2.66 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$ obtenidos de resultados de cristalografía, los coeficientes de difusión en solución infinita son $D_+^\circ = 1.956 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_-^\circ = 2.032 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [53]. El sistema se encuentra a una temperatura de 25°C . En la figura 5.3 se muestra la curva de la conductividad equivalente en función de la concentración, los resultados son tomados directamente del trabajo de Chambers *et al.* [54], en la figura 5.3 se muestra que los resultados que predice nuestra aproximación se pueden ajustar con gran precisión a los experimentales con el ajuste del parámetro z y reproducir en buen acuerdo hasta 2 Molar de concentración.

Es posible usar nuestra aproximación para electrólitos asimétricos introduciendo un diámetro promedio. Para este tipo de electrólitos, calculamos la conductividad equivalente para una solución acuosa de MgCl_2 . Los diámetros cristalográficos del ion Mg^{++} es $\sigma_{++} = 3.64 \text{ \AA}$ y el coeficiente de auto-difusión es $D_+^\circ = 0.706 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Los valores del diámetro y coeficiente de auto-difusión para el ion Cl^- son los mismos que se usarán en la solución acuosa NaCl. Los valores de la temperatura del sistema, la viscosidad y permitividad relativa del solvente son los mismos que los de los electrólitos anteriormente estudiados. En la figura 5.4 se muestra la curva para la conductividad equivalente en función de la concentración y los datos experimentales son

CAPÍTULO 5. CONDUCTANCIA Y AUTO-DIFUSIÓN PARA ALGUNOS ELECTRÓLITOS (APLICACIONES)

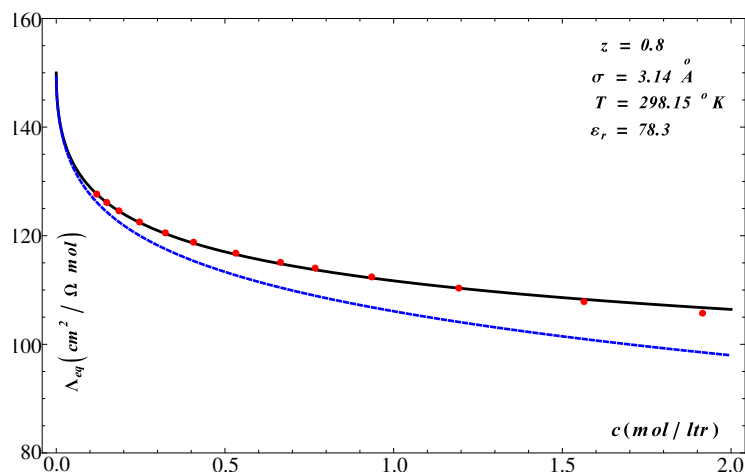


Figura 5.3: Gráfico de la conductividad equivalente en función de la concentración molar para una solución acuosa de KCl. La leyenda es la misma que se usó en las figuras 5.2 y 5.1, los datos experimentales son tomados de la referencia [54].

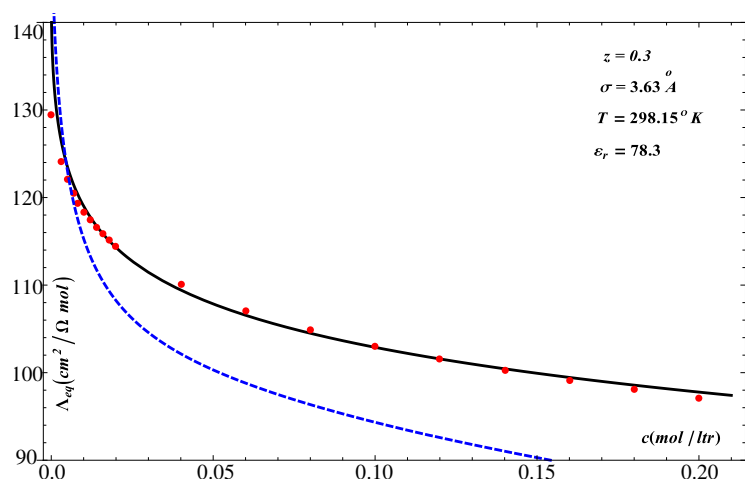


Figura 5.4: Gráfico de la conductividad equivalente en función de la concentración molar para una solución acuosa de MgCl₂. La leyenda es la misma que se usó en las figuras 5.2 y 5.1, los datos experimentales son tomados de la referencia [55].

tomados de Shedlovsky y Brown [55].

El siguiente sistema a estudiar, es una solución acuosa de CaCl₂. El diámetro cristalográfico del ion Ca⁺⁺ es $\sigma_{++} = 3.56 \text{ \AA}$ y el coeficiente de auto-difusión en solución infinita es $D_+^0 = 0.791 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Los valores del diámetro y coeficiente de auto-difusión para el ion Cl⁻ son los mismos que los de la solución acuosa NaCl. Los datos del solvente son los mismos que los usados anteriormente. En la figura 5.5 se muestra la curva de la conductividad equivalente en función de la concentración, los puntos rojos son datos experimentales tomados de la referencia [55]. Las figuras de la 5.1 a la 5.5 contienen la predicción de nuestra aproximación para la conductividad de sistemas cargados inmersos en un medio de constante dieléctrica relativa ϵ_r ,

CAPÍTULO 5. CONDUCTANCIA Y AUTO-DIFUSIÓN PARA ALGUNOS ELECTRÓLITOS (APLICACIONES)

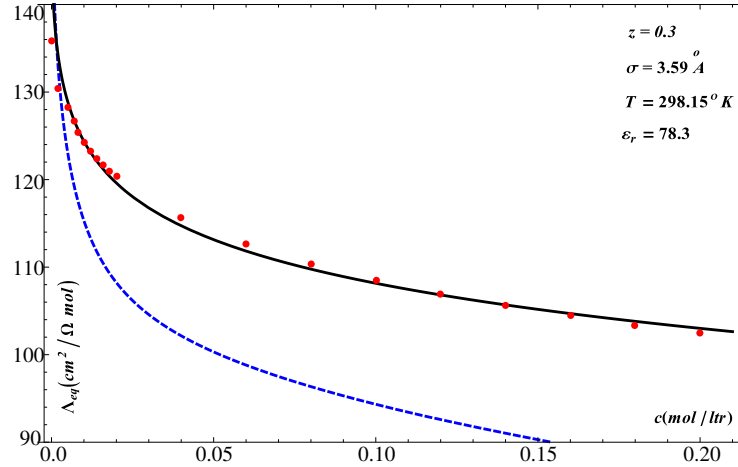


Figura 5.5: Gráfico de la conductividad equivalente en función de la concentración molar para una solución acuosa de CaCl_2 . La leyenda es la misma que se usó en las figuras 5.2 y 5.1, los datos experimentales son tomados de la referencia [55].

en cada uno de los sistemas estudiados se muestra que nuestros resultados coinciden con los datos experimentales. En las figuras 5.6 – 5.10 presentamos los resultados para el coeficiente de auto-difusión en función de la concentración molar, a partir de la ecuación (4.64), (4.62), (B.32) y usando la raíz para el parámetro Γ dada por (1.43), los resultados son comparados directamente con los datos experimentales reportados por Lobo [53].

Para una solución acuosa de NaCl calculamos el coeficiente de auto-difusión del ion Na^+ conforme aumenta la concentración de sal. La valencia del ion es $+1$ de diámetro $\sigma_+ = 3.96 \text{ \AA}$ con coeficiente de difusión $D_+^0 = 1.333 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, los resultados se muestran en la figura 5.6. En la

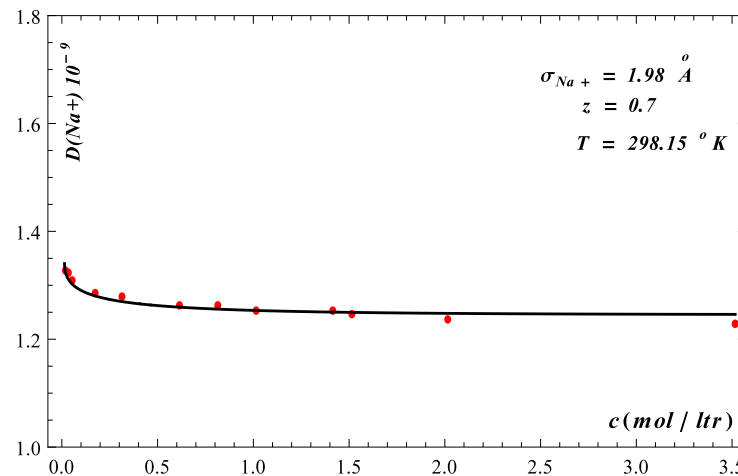


Figura 5.6: Gráfico del coeficiente de auto-difusión para el ion Na_+ en función de la concentración molar. La línea continua ($M-H$) es obtenida mediante la ecuación (4.64), y los datos experimentales son obtenidos de Lobo [53].

figura 5.7 se muestra el gráfico del coeficiente de auto-difusión de una solución acuosa de LiCl , el

CAPÍTULO 5. CONDUCTANCIA Y AUTO-DIFUSIÓN PARA ALGUNOS ELECTRÓLITOS (APLICACIONES)

ion tiene carga +1 con diámetro $\sigma_+ = 3.12 \text{ \AA}$ y coeficiente de difusión $D_+^{\circ} = 1.030 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. El siguiente sistema es una solución acuosa de KCl en función de la concentración, el coeficiente

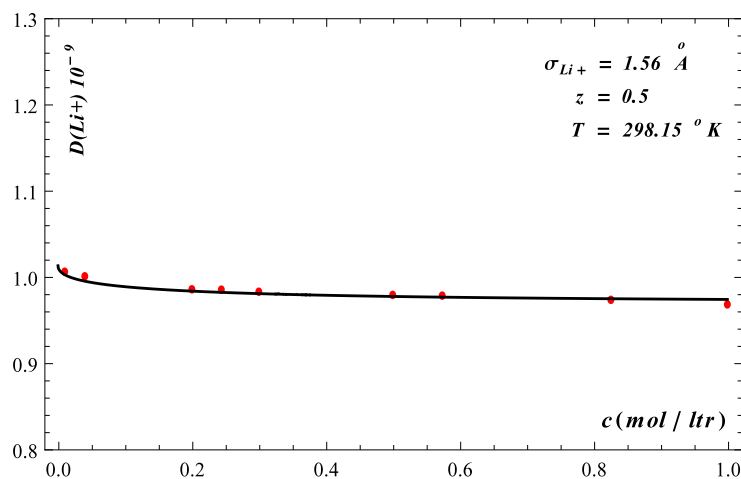


Figura 5.7: El sistema es una solución acuosa de LiCl. La leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6

de auto-difusión es obtenido para el ion K^+ donde su diámetro es $\sigma_+ = 2.66 \text{ \AA}$ y el coeficiente de difusión en solución infinita es $D_+^{\circ} = 1.956 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, ver figura 5.8 en cada uno de los resultados aquí presentados, el cálculo del coeficiente de auto-difusión se representa por la línea negra, la cual es obtenida mediante la ecuación (4.64) y los puntos representan los valores obtenidos del experimento. En la figura 5.9 se muestra el coeficiente de auto-difusión del ion

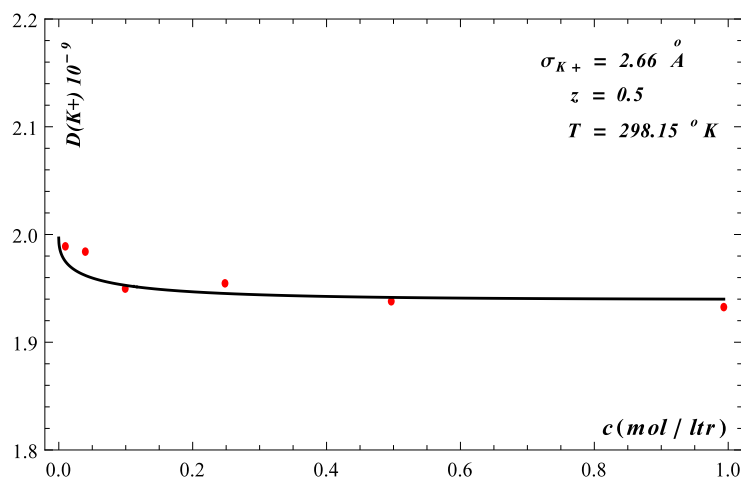


Figura 5.8: Coeficiente de auto-difusión para el ion K_+ , de una solución acuosa KCl. La leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6.

Br^- de valencia -1 de diámetro $\sigma_- = 3.92 \text{ \AA}$ y coeficiente de difusión en solución infinita es $D_+^{\circ} = 2.079 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, el ion se encuentra de la solución acuosa de KBr. Finalmente, en la figura 5.10 se muestra la curva del coeficiente de auto-difusión del ion Mg^{++} en una solución

CAPÍTULO 5. CONDUCTANCIA Y AUTO-DIFUSIÓN PARA ALGUNOS ELECTRÓLITOS (APLICACIONES)

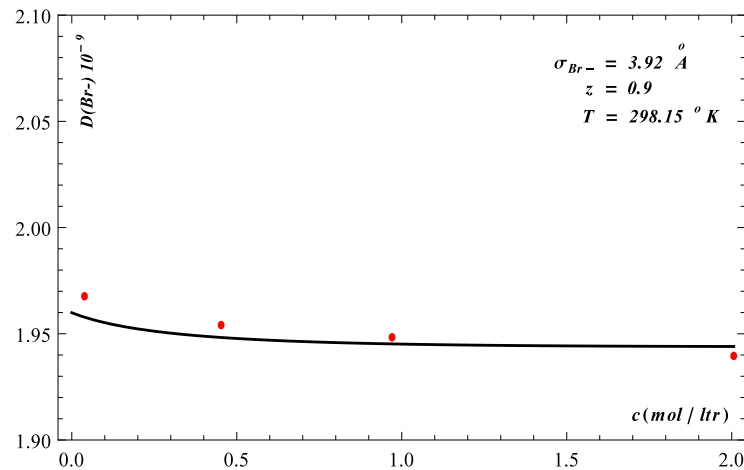


Figura 5.9: El sistema es una solución acuosa de KBr, la leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6.

acuosa de $MgCl_2$. La valencia es +2, los valores del diámetro y coeficiente de auto difusión en solución infinita son los mismos que los usados en el cálculo de la conductividad equivalente de la solución acuosa de $MgCl_2$.

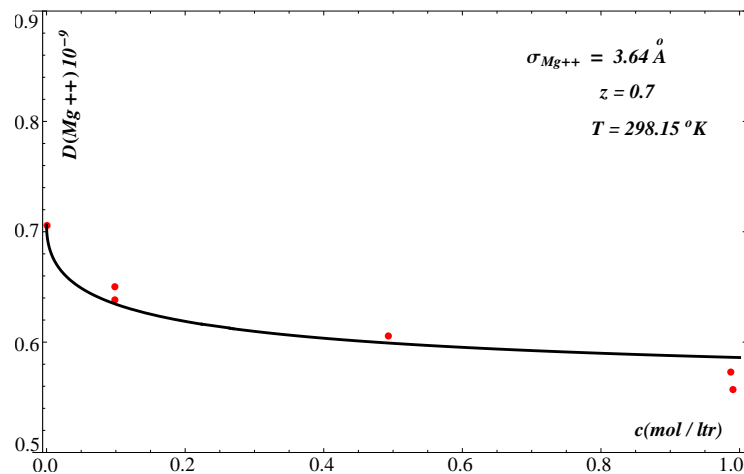


Figura 5.10: El sistema es una solución acuosa de $MgCl_2$, la leyenda es la misma que se usó en la figura 5.6.

Los resultados obtenidos para las propiedades de transporte de un electrólito mediante la aproximación teórica obtenida usando una cerradura tipo Yukawa nos muestra que el tomar una cerradura de este tipo es una buena propuesta. Ya que es posible ajustar el parámetro de alcance y predecir con buen acuerdo los valores experimentales de la conductancia en electrólitos asimétricos. Como hemos visto en los resultados obtenidos con diferentes electrólitos, nos sugieren que usar una cerradura tipo Yukawa en la MSA nos permite predecir con buen acierto los resultados experimentales, si comparamos nuestros resultados con la misma aproximación pero usando un

CAPÍTULO 5. CONDUCTANCIA Y AUTO-DIFUSIÓN PARA ALGUNOS ELECTRÓLITOS (APLICACIONES)

potencial basado en el modelo primitivo, vemos que el potencial tipo Yukawa es más flexible y es más razonable que el factor de corrección z puede asociarse con los efectos de solvatación y de interacción solvente-solvente, ion-solvente.

Capítulo 6

Conclusiones

De este trabajo se desprenden las siguientes conclusiones:

- Se propone usar como modelo de potencial de interacción molecular la combinación lineal de esfera dura más una suma de términos tipo Yukawa para representar la interacción ion-ion en una solución acuosa.
- Revisamos de forma general la solución a la OZ con cerradura multi-Yukawa para mezclas, y se presentó una solución analítica explícita para el parámetro de escalamiento Γ en el caso de un sistema con partículas esféricas de igual tamaño. La ecuación no requiere de algún método numérico para su cálculo y solo depende de las características del sistema.
- Revisamos algunos de los métodos usados para el cálculo del parámetro de escalamiento y la ecuación de estado de Mier-y-Teran, además resolvimos la ecuación de cuarto grado para el parámetro de escalamiento y establecimos los criterios para la selección de la raíz física. Se revisaron las ecuaciones que describen las propiedades termodinámicas y se realizó el estudio de algunos sistemas mediante el uso de las ecuaciones analíticas explícitas aquí presentadas; los resultados se comparan con los obtenidos mediante métodos aproximados y en algunos casos con los obtenidos mediante el método de Monte Carlo. En todos los sistemas estudiados se tiene un buen ajuste respecto a los métodos de Monte Carlo e inclusive con otros métodos. Demostramos que nuestro criterio de elección de la raíz física es el apropiado y que nuestra predicción coincide con las ya conocidas.
- Se calcularon las propiedades termostáticas de un sistema real mediante el uso de las ecuaciones analíticas explícitas presentadas en el capítulo uno y se obtuvo un buen ajuste con los datos obtenidos mediante experimentos. Ésto sugiere que no es necesario usar algún método aproximado para el cálculo de las propiedades termostáticas de los sistemas aquí estudiados, ya que las expresiones son relativamente simples y los resultados muestran que nuestra ecuación predice transiciones de fase en alguna región de la densidad. Caso contrario a los otros métodos que no muestran algún tipo de discontinuidad en donde no existen resultados reportados por los métodos de Monte Carlo. Nuestros resultados son consistentes con los métodos de simulación por computadora.
- Se obtuvo las ecuaciones que gobiernan el fenómeno de conducción en soluciones electro-líticas y se calcularon las ecuaciones relacionadas al efecto de relajación y electroforético

para el caso asimétrico de un electrólito usando un potencial tipo Yukawa, estas ecuaciones son validas para un sistema de m especies. Las ecuaciones obtenidas para ambos efectos se encuentran en términos del parámetro de escalamiento; sin embargo mediante la aproximación de usar un diámetro efectivo y con la ecuación analítica explícita para Γ de este trabajo, se estudiaron sistemas reales. Los resultados para la conductividad y auto-difusión se compararon con datos experimentales, obteniendo un buen acuerdo entre la predicción teórica y los datos experimentales.

- Además, los resultados de la conductividad obtenidos mediante esta teoría se compararon con los obtenidos mediante la teoría de Bernard *et al.* [59] para los mismos sistemas aquí estudiados, observamos que ellos tienen ligeras desviaciones respecto a los resultados experimentales en el caso de sistemas simétricos; sin embargo en sistemas asimétricos, los resultados obtenidos mediante la teoría de Bernard *et al.* muestran grandes desviaciones en las regiones de mayor concentración.

Nosotros atribuimos éstas desviaciones al modelo primitivo, es decir, en este modelo no se considera el efecto de solvatación en los iones y las interacciones entre ión-ión, solvente-ión. Hay trabajos, por ejemplo, uno de Dufrêche *et al.* [60], donde ellos calculan la conductividad equivalente en la MSA para soluciones iónicas mediante el ajuste de un diámetro, para poder así, tener resultados aproximados con los experimentales. En cambio nuestros resultados producen valores de la conductividad equivalente muy cercanos a los experimentales, sin modificar los valores en los diámetros cristalográficos de los iones, pero depende de z .

- El uso de la cerradura Yukawa para el estudio de soluciones iónicas, indica que es conveniente tomar ésta como un punto de partida para el estudio de electrólitos. Lo que significa que el modelo primitivo no tiene que ser el potencial de referencia, ya que, la cerradura Yukawa contiene la información fundamental del modelo primitivo y ésta nos permite, además, tomar los efectos de solvatación a través del exponencial que modifica la amplitud de interacción. El exponencial depende de los valores numéricos de los diámetros y el parámetro z , que puede ser ajustado para reproducir los datos experimentales.

PERSPECTIVAS

- Existen resultados en la literatura que se pueden explorar e intentar mejorar la aproximación aquí presentada. Por ejemplo hay correcciones en el cálculo de Γ considerando distribuciones continuas en los diámetros del soluto.
- Considerar que la permitividad y la viscosidad del solvente dependen de la temperatura.
- Considerar fenómenos de transporte de calor y de corriente en sistemas confinados de geometría rectangular y/o cilíndrica, canales iónicos.
- Considerar intercambio iónico en sistemas confinados.
- Estudiar sistemas de más de dos especies.
- Intentar el cálculo de otras propiedades, como por ejemplo, la tensión superficial de un líquido.
- Usar un diámetro efectivo obtenido mediante otra aproximación.

Bibliografía

- [1] N. H. March and M. P. Tosi, 1995, “*Introduction to liquid State Physics*”, Singapore: World Scientific.
- [2] H. M. Thomas, G. E. Morfill, 1996, Melting dynamics of a plasma crystal, *Nature* **379**, 806-809.
- [3] D. Kondepudi and I. Prigogine, 2005, “*Modern Thermodynamics*”, John Wiley & Sons, New York.
- [4] D. A. McQuarrie, 1976, “*Statistical Mechanics*”, Harper and Row, New York.
- [5] T. Saigo and S. Hamaguchi, 2002, Shear viscosity of strongly couple Yukawa systems, *Phys. Plasmas* **9**, 1210-1216.
- [6] J. Montes Pérez, 2009, “*Propiedades de equilibrio y conducción en electrólitos usando MSA*”, Tesis Maestría, FCFM-BUAP.
- [7] J. N. Herrera, L. Blum, E. García-Llanos, 1996, Thermodynamic properties of an asymmetric fluid mixture with Yukawa interaction in the mean spherical approximation, *J. Chem. Phys.* **105**, 9288-9291.
- [8] L. Blum, J. N. Herrera, 1998, Analytical solution of the Yukawa closure of the Ornstein Zernike equation II. The full solution, *Mol. Phys.* **95**, 425-429.
- [9] D. Henderson, L. Blum, and J. P. Noworyta , 1995, Inverse temperature expansion of some parameters arising from the solution of the mean spherical approximation integral equation for a Yukawa fluid, *J. Chem. Phys.* **102**, 4973-4975.
- [10] D.-M. Duh, L. Mier-y-Terán, 1997, An analytical equation of state for the hard-core Yukawa fluid, *Mol. Phys.* **90**, 373-379.
- [11] L. Mier-y-Terán, S. E. Quiñones-Cisneros, I. D. Núñez-Riboni and E. Lemus-Fuentes, 1998, An analytical equation of state for the hard core Yukawa fluid; the electroneutral mixture, *Mol. Phys.* **95**, 179-186.
- [12] S. Baleón-Tochimani, J. N. Herrera, L. Blum, 2005, Iterative method for the study of the thermodynamic behavior of hard-sphere Yukawa fluids *Physica A* **354**, 355-370.
- [13] N. V. Carlos, P. A. Ernesto, 1997, “*Electroquímica iónica: Fenómenos Irreversibles en las Soluciones Electrolíticas*”, Tomo I, II, I.P.N.

- [14] L. Blum, J. S. Høye, 1977, Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 2. Thermodynamics properties and the pair correlation function, *J. Phys. Chem.* **81**, 1311-1316.
- [15] M. Ginoza, 1986, Solution of Ornstein-Zernike equation for a mixture of hard spheres with Yukawa closure: the case of factorizable coefficients, *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 95-101.
- [16] M. Ginoza, 1986, Mean spherical approximation solution of Ornstein-Zernike equation in a charged hard sphere system with screened coulombic interactions, *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 1782-1782.
- [17] J. A. Barker, 1986, Many-body interactions in rare gases: Krypton and Xenon, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 230-233.
- [18] L. Blum, J. N. Herrera, 1999, Analytical solution of the Yukawa closure of the Ornstein Zernike equation III: the one-component case, *Mol. Phys.* **96**, 821-826.
- [19] R. J. Baxter, 1970, Ornstein-Zernike Relation and Percus-Yevick Approximation for Fluid Mixtures, *J. Chem. Phys.* **52**, 4559-4562.
- [20] R. J. Baxter, 1968, Percus-Yevick equation for hard spheres with surface adhesion, *J. Chem. Phys.* **49**, 2770-2774.
- [21] L. Blum, J. S. Høye, 1978, Solution of the Ornstein-Zernike equation with Yukawa closure for a mixture, *J. Stat. Phys.* **19**, 317-324.
- [22] L. Blum, 1980, Solution of the Ornstein-Zernike equation for a mixture of hard ions and Yukawa closure, *J. Stat. Phys.* **22**, 661-672.
- [23] L. Blum, 1975, Mean spherical model for asymmetric electrolytes, *Mol. Phys.* **30**, 1529-1535.
- [24] M. Ginoza, 1990, Simple MSA solution and thermodynamic theory in a hard sphere Yukawa system, *Mol. Phys.* **71**, 145-156.
- [25] P. T. Cummings, E. R. Smith, 1979, On the Yukawa closure of the Ornstein-Zernike equation, *Mol. Phys.* **38**, 997-1001.
- [26] O. H. Scalise, D. J. Henderson, 2010, On the fluid phase behavior of fluid binary mixtures using the Yukawa fluid molecular model, *Fluid phase Equilibra* **293**, 59-65.
- [27] D. J. Henderson and O. H. Scalise, 2008, Some explicit results for the mean spherical approximation for mixtures of Yukawa fluids, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **72**, 424-438.
- [28] J. N. Herrera, A. Y. Salazar-Govea, A. Cruz-Vera, E. González-Jiménez, 1998, Thermodynamic properties of simple multi-Yukawa fluids: a variational approach, *Rev. Mex. Fis. E*, **57**, 78-82
- [29] N. F. Carnahan, K. E. Starling, 1969, Equation of state for non attracting rigid sphere, *J. Chem. Phys.* **51**, 635-636.

- [30] E. Garnett, L. Mier-y-Terán, F. del-Rio, 1999, On the hard core Yukawa fluid of variable range: Monte Carlo simulations and test of the MSA equation of state, *Mol. Phys.* **97**, 597-601.
- [31] A. Teitsma, P. A. Egelstaff, 1980, Three-body-potential contribution to the structure of krypton gas, *Phys. Rev. A*, **21**, 367-378.
- [32] D. Henderson, E. Waisman, J. L. Lebowitz, L. Blum, 1978, Equation of state on hard-core fluid at Yukawa tail, *Mol. Phys.* **35**, 241-255.
- [33] J. Montes-Perez, A. Cruz-Vera, J. N. Herrera, 2011, Thermodynamic properties and static structure factor for a Yukawa fluid in the Mean Spherical Approximation, *Interdiscip. Sci.: Comput. Life Sci.* **3**, 243-250.
- [34] A. Cruz Vera, 2011, “*Propiedades termodinámicas y de estructura de fluidos densos*”, Tesis Doctoral, FCFM-BUAP.
- [35] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, 1998, “*Statistical Mechanics II, Nonequilibrium Statistical Mechanics*”, Second Edition, Springer.
- [36] J. P. Hansen. I. R. McDonald, 2007, “*Theory of Simple Liquids*”, 3rd edition, Academic Press, N. Y.
- [37] J. J. Sakurai, 1994, “*Modern Quantum Mechanics*” Revised Edition, Addison-Wesley, U.S.A.
- [38] M. O. Cáceres, 2003, “*Elementos de estadística de no equilibrio y sus aplicaciones al transporte en medios desordenados*”, Reverté, México.
- [39] Montes-Perez J., Herrera J. N., 2013, Transport properties for an electroneutral Yukawa-type fluid in the MSA, *Physica A*, **393**, 23-36.
- [40] J.-F. Dufrêche, O. Bernard, and P. Turq, 2002, Ionic self-diffusion in concentrated aqueous electrolyte solutions *Phys. Rev. Lett.* **88**, 095902(4).
- [41] L. Onsager, R. M. Fuoss, 1932, Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689-2778.
- [42] W. Ebeling, J. Rose, 1981, Conductance theory of concentrated electrolytes in an MSA-type approximation, *J. Sol. Chem.* **10**, 599-609.
- [43] W. Ebeling, M. Grigo, 1982, Mean Spherical Approximation-Mass action law theory of equilibrium and conductance in ionic solutions, *J. Sol. Chem.* **11**, 151-167.
- [44] W. Ebeling, R. Feistel, G. Kelbg, R. J. Sändig, 1978, Generalizations of Onsagers semiphenomenological theory of electrolytic conductance, *J. of Non-Equilib. Thermodyn.* **3**, 11-28
- [45] P. Résibois, 1968, “*In Electrolyte Theory*”, Harper and Row Publishers, New York.
- [46] R. A. Robinson, R. H. Stokes, 1950, “*In Electrolyte Solutions*”; Butter-worths, London.
- [47] L. Onsager, S. K. Kim, 1957, The relaxation effects in relaxation effects in mixed strong electrolytes, *J. Phys. Chem.* **61**, 215-229.

- [48] J. O. Vázquez Rodríguez, J. N. Herrera, and L. Blum, 2003, Static structure factor and thermodynamic properties of a binary Yukawa mixture, *Physica A* **325**, 319-332.
- [49] George B. Arfken, Hans J. Weber, 2005, “*Mathematical Methods for Physicists*”, Elsevier Academic Press N. Y., Sixth edition.
- [50] H. L. Friedman, 1964, On the limiting law for electrical conductance in ionic solutions, *Physica* **30**, 537-562.
- [51] J. Rotne, S. Prager, 1969, Variational treatment of hydrodynamic interaction in polymers, *J. Chem. Phys.* **50**, 4831-4838.
- [52] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, L. Blum, 1992, Self-diffusion in electrolyte solutions using the Mean Spherical Approximation, *J. Phys. Chem.* **96**, 398-403.
- [53] V. M. M. Lobo, 1984, Electrolyte Solutions Data on Thermodynamic and Transport Properties, Coimbra Editora: Lisbon, Portugal, Vol. I, II.
- [54] J. F. Chamber, J. M. Stokes, R. H. Stokes, 1956, Conductances of concentrated aqueous sodium and potassium chloride solutions at 25°, *J. Phys. Chem.* **60**, 985-986.
- [55] T. Shedlovsky, A. S. Brown, 1934, The electrolytic conductivity of alkaline earth chlorides in water at 25°C, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1066-1071.
- [56] R. J. F. Leote de Carvalho and R. Evans, 1997, The screened Coulomb (Yukawa) charged hard sphere binary fluid, *Mol. Phys.* **92**, 211-228.
- [57] L. E. Sánchez-Díaz, G. A. Mendez-Maldonado, M. González-Melchor, H. Ruiz-Estrada, and M. Medina-Noyola, 2011, Equilibrium structure of the multi-component screened charged hard-sphere fluid, *J. Chem. Phys.* **135**, 14504-14513.
- [58] O. Bernard, P. Turq, L. Blum, 1991, Electrophoretic mobility in polyelectrolyte solutions, *J. Phys. Chem.* **95**, 9508-9513.
- [59] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, L. Blum, 1992, Conductance in electrolyte solutions using the Mean Spherical Approximation, *J. Phys. Chem.* **96**, 3833-3840.
- [60] J.-F. Dufrêche, O. Bernard, and P. Turq, 2002, Transport equations for concentrated electrolyte solutions: Reference frame, mutual diffusion, *J. Chem. Phys.* **116**, 2085-2097
- [61] Abramowitz M., Stegun I. A., 1968, “*Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*”, Dover, New York.
- [62] D. Gazzillo, A. Giacometti, F. Carsughi, 1997, Scattering functions for multicomponent mixtures of charged hard spheres, including the polydisperse limit. Analytic expressions in the Mean Spherical Approximation, *J. Chem. Phys.* **107**, 10141-10153.
- [63] J. N. Herrera, 1994, “*Contribuciones a la teoría clásica de líquidos*”, Tesis Doctoral, IFLRT-BUAP.

- [64] C. Hoheisel, R. Zhang, 1991, Structure and phase-separation behavior of Yukawa mixtures studied by the mean-spherical approximation and computer calculations, *Phys. Rev. A* **43**, 5332-5336.
- [65] S. Michael Murillo and O. Dirk Gericke, 2003, Structural and collective properties of two-dimensional Yukawa liquids, *J. Phys. A* **36**, 6273-6280.
- [66] C. Sanchez-Castro and L. Blum, 1989, Explicit approximation for the unrestricted Mean Spherical Approximation for ionic solutions, *J. Phys. Chem.* **93**, 7478-7482.
- [67] A. Cruz-Vera, J. N. Herrera, 2008, Static Structure factor for a fluid with interaction of hard spheres plus two Yukawa tails, *Physica A*, **387**, 5696-5706.
- [68] Robert Zwanzig, 2001, "*Nonequilibrium Statistical Mechanics*", Oxford University Press, N. Y.
- [69] B. Noble, 1958, "*Methods Based on the Wiener-Hopf Technique*", Pergamon Press, London.
- [70] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, 1991, "*Mecánica de Fluidos*", Vol. 6, Reverté, S.A., México.
- [71] M. C. Abramo, C. Caccamo, G. Malescio, and G. Pizzimenti, 1984, Equilibrium properties of charged hard spheres of different diameters in the electrolyte solution regime: Monte Carlo and integral equation results, *J. Chem. Phys.* **80**, 4396-4402.
- [72] S. Olgún Quiñones, F. Montoya Vega, E. Flores Valverde, 1988, "*Fundamentos de Electroquímica*", I.P.N, SEP.
- [73] P. Turq, J. Barthel, M. Chemla, 1992, "*Transport, Relaxación, and Kinetic Processes in Electrolyte Solutions*", Springer-Verlag, Germany.
- [74] B. B. Damaskin, O. A. Petri, 1981, "*Fundamentos de la Electroquímica Teórica*", MIR Moscú, URSS.
- [75] H. Ohta and S. Hamaguchi, 2000, Molecular dynamics evaluation of self-diffusion in Yukawa systems, *Phys. Plasmas* **7**, 4506-4514.
- [76] W. T. Farouki and S. Hamaguchi, 1994, Thermodynamics of strongly-coupled Yukawa system near the one-component-plasma limit. II. Molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **101**, 9885-9893.
- [77] A. B. Bathia and D. E. Thornton, 1970, Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys, *Phys. Rev. B* **2**, 3004-3012.
- [78] R. Srivastava and K. N. Khanna, 2009, Stokes-Einstein Relation in Two- and Three- Dimensional Fluids, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1452-1456.

Apéndice A

Solución a la ecuación diferencial de $g'_{ij}(\vec{r})$

En este apéndice presentamos un método para obtener la solución a la ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo grado acopladas para la función $g'_{ji}(\vec{r})$ dada por la ecuación (4.50). El método consiste básicamente en el método de variables separables para ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de segundo orden.

Supongamos que el campo eléctrico externo es aplicado en la dirección del eje z , entonces, el vector momento dipolar es paralelo al eje z y como el potencial $\psi'_j(\vec{r}, t)$ y la función $g'_{ji}(\vec{r}, t)$ son funciones asociadas a la perturbación del sistema debido al campo eléctrico externo aplicado al sistema, resulta razonable suponer que ambas funciones dependen únicamente del ángulo polar θ y la distancia $\|\vec{r}\| = r$. Denotamos a \hat{e}_r como el vector unitario en la dirección de \vec{r} y \hat{e}_f representa el vector unitario en la dirección del campo eléctrico externo, entonces $g'_{ji}(\vec{r}, t)$ y $\psi'_j(\vec{r}, t)$ son de la forma:

$$(\hat{e}_r \cdot \hat{e}_f) R(r) = R(r) \cos \theta, \quad (\text{A.1})$$

es decir:

$$\psi' = \psi'(r, \theta), \quad (\text{A.2})$$

$$g'_{ji} = g'_{ji}(r, \theta). \quad (\text{A.3})$$

En la ecuación (A.1), $R(r)$ es cualquier función de la variable r . Aplicando el Laplaciano en coordenadas esféricas al lado derecho de la ecuación (A.1), se obtiene la siguiente igualdad:

$$\nabla^2(R(r) \cos \theta) = \cos \theta \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{2}{r^2} \right] R(r). \quad (\text{A.4})$$

La relación entre la función Y_l y ψ'_j está dado por la ecuación (4.47), entonces la función Y_l tiene la siguiente dependencia:

$$Y_l = Y_l(r, \theta),$$

y además, tiene la forma de la ecuación (A.1). Como $g^\circ_{ji} = g^\circ_{ji}(r)$, entonces el lado izquierdo de la ecuación (4.48) solo tiene dependencia en la variable r , por lo tanto, el lado derecho de la ecuación (4.48) también debe depender solo de la variable r . Entonces, tomando únicamente

APÉNDICE A. SOLUCIÓN A LA ECUACIÓN DIFERENCIAL DE $G'_{IJ}(\vec{R})$

la parte radial de la ecuación (A.4) y sustituyendo en la ecuación (4.48) obtenemos la siguiente ecuación desacoplada:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{2}{r^2} - \kappa^2 q_l \right) \frac{\nabla^2 Y_l(r, \theta)}{\cos \theta} = -\kappa^2 \sum_{j,i}^m \frac{t_j \chi_j^l \mu_i (\omega_i f_i - \omega_j f_j)}{d_j d_i (\omega_j + \omega_i)} \frac{d}{dr} g_{ji}^\circ(r), \quad (\text{A.5})$$

en la ecuación anterior, al dividir el término $\nabla^2 Y_l(r, \theta)$ por el término $\cos \theta$, logramos cancelar la variable angular, ya que, recordemos que la función $Y_l(r, \theta)$ tiene la forma de la ecuación (A.1) y de esta forma logramos que las expresiones en ambos lados de la igualdad en la ecuación (A.5) dependen de la variable r .

Definimos la función $F_l(r)$ de la siguiente forma:

$$F_l(r) = \frac{\nabla^2 Y_l(r, \theta)}{\cos \theta}, \quad (\text{A.6})$$

y la variable;

$$\xi_{ji}^l = \frac{t_j \chi_j^l \mu_i (\omega_i f_i - \omega_j f_j)}{d_j d_i (\omega_i + \omega_j)}, \quad (\text{A.7})$$

con las dos definiciones anteriores, la ecuación (A.5) puede ser escrita como:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) F_l(r) - \left(\frac{2}{r^2} + \kappa^2 q_l \right) F_l(r) = -\kappa^2 \sum_{j,i}^m \xi_{ji}^l \frac{d}{dr} g_{ji}^\circ(r). \quad (\text{A.8})$$

La ecuación (A.8) es una ecuación diferencial homogénea de segundo orden y corresponde a la ecuación diferencial de Bessel modificada con $n = 1$, cuyas soluciones particulares son [61]:

$$F_{l,1}(r) = \frac{\kappa \sqrt{q_l} r \cosh(\kappa \sqrt{q_l} r) - \sinh(\kappa \sqrt{q_l} r)}{\kappa^2 q_l r^2}, \quad (\text{A.9})$$

$$F_{l,2}(r) = \frac{e^{-\kappa \sqrt{q_l} r} [\kappa \sqrt{q_l} r + 1]}{\kappa^2 q_l r^2}, \quad (\text{A.10})$$

y la solución general es una combinación lineal de las soluciones particulares, expresado en la siguiente ecuación:

$$F_l(r) = c_{l,1}(r) F_{l,1}(r) + c_{l,2}(r) F_{l,2}(r), \quad (\text{A.11})$$

donde las constantes $c_{l,1}$, $c_{l,2}$ deben tener dependencia en la variable r . Ellas están determinadas por las condiciones:

$$F_{l,1}(r) \frac{d}{dr} c_{l,1}(r) + F_{l,2}(r) \frac{d}{dr} c_{l,2}(r) = 0, \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{dF_{l,1}(r)}{dr} \frac{dc_{l,1}(r)}{dr} + \frac{dF_{l,2}(r)}{dr} \frac{dc_{l,2}(r)}{dr} = -\kappa^2 \sum_{j,i}^m \xi_{ji}^l \frac{d}{dr} g_{ji}^\circ(r). \quad (\text{A.13})$$

Usando el método de Cramer para resolver el par de ecuaciones anteriores, se encuentran las constantes $c_{l,1}$, $c_{l,2}$, y las soluciones son:

$$c_{l,1}(r) = -\kappa \sum_{j,i} \frac{\xi_{ji}^l}{\sqrt{q_l}} \int_{r_1}^r e^{-\kappa t \sqrt{q_l}} (\kappa \sqrt{q_l} t + 1) \frac{d g_{ji}^\circ}{dt} dt, \quad (\text{A.14})$$

$$c_{l,1}(r) = \kappa \sum_{j,i} \frac{\xi_{ji}^l}{\sqrt{q_l}} \int_{r_2}^r [\kappa \sqrt{q_l} t \cosh(\kappa \sqrt{q_l} t) - \sinh(\kappa \sqrt{q_l} t)] \frac{d g_{ji}^\circ}{dt} dt. \quad (\text{A.15})$$

APÉNDICE A. SOLUCIÓN A LA ECUACIÓN DIFERENCIAL DE $G'_{IJ}(\vec{R})$

Integrando por partes las ecuaciones (A.14), (A.15) y como $g_{ji}^{\circ} = 0$ cuando $0 < r < \sigma_{ji}$, la solución general se expresa en la siguiente forma:

$$F_l(r) = -\kappa^2 \sum_{j,i} \xi_{ji}^l \left\{ \frac{\kappa\sqrt{q_l} r \cosh(\kappa\sqrt{q_l} r) - \sinh(\kappa\sqrt{q_l} r)}{\kappa^2 q_l r^2} \int_r^{\infty} \kappa\sqrt{q_l} t e^{-\kappa\sqrt{q_l} t} g_{ji}^{\circ} dt - \frac{e^{-\kappa\sqrt{q_l} r} (\kappa\sqrt{q_l} r + 1)}{\kappa^2 q_l r^2} \int_0^r \kappa\sqrt{q_l} t \sinh(\kappa\sqrt{q_l} t) g_{ji}^{\circ} dt \right\}. \quad (\text{A.16})$$

De acuerdo con la regla de Leibniz [49], se satisfacen las dos siguientes igualdades:

$$\frac{d}{dr} \int_r^{\infty} t e^{-xt} g_{ji}^{\circ}(t) dt = -r e^{-xr} g_{ji}^{\circ}(r), \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{d}{dr} \int_0^r t \sinh(xt) g_{ji}^{\circ}(t) dt = r \sinh(xr) g_{ji}^{\circ}(r). \quad (\text{A.18})$$

Usando la regla de la cadena para derivadas y las ecuaciones (A.17), (A.18) en la ecuación (A.16), se obtiene finalmente la siguiente ecuación para $F_l(r)$:

$$F_l(r) = -\kappa^2 \sum_{j,i}^m \xi_{ji}^l \frac{d}{dr} \left(\frac{\sinh(\kappa\sqrt{q_l} r)}{\kappa\sqrt{q_l} r} \int_r^{\infty} t e^{-\kappa\sqrt{q_l} t} g_{ji}^{\circ}(t) dt + \frac{e^{-\kappa\sqrt{q_l} r}}{\kappa\sqrt{q_l} r} \int_0^r t \sinh(\kappa\sqrt{q_l} t) g_{ji}^{\circ}(t) dt \right), \quad \text{si } r \geq \sigma_{ij} \quad (\text{A.19})$$

$$= -\kappa^2 \sum_{j,i}^m \xi_{ji}^l \frac{d}{dr} T_{ji}^l(r), \quad \text{si } r \geq \sigma_{ij}. \quad (\text{A.20})$$

La ecuación anterior es una función auxiliar que nos permitirá hallar una expresión para el término de relajación apantallado.

Apéndice B

Cálculo de la transformada de Laplace de $r g_{ij}^{\circ}(r)$

En esta sección se presenta el método usado para calcular la integral de la ecuación (4.55). Esta integral ya había sido calculada por Blum *et al.* [14] para el caso de un potencial tipo Coulomb; en este apéndice será calculada para un potencial tipo Yukawa.

Con el objetivo de reducir la notación, en este apéndice cambiamos la notación de $g_{ji}^{\circ}(r)$ por $g_{ji}(r)$, pero no debe existir confusión con lo expuesto en el capítulo 3. El objetivo es calcular la parte electrostática de $\tilde{G}_{il}(s)$, que es la transformada de Laplace de $r g_{il}(r)$, dada por la siguiente ecuación:

$$\tilde{G}_{il}(s) = \int_0^{\infty} dr e^{-sr} r g_{il}(r) \quad (\text{B.1})$$

Usando la solución a la ecuación de Ornstein-Zernike con cerradura multi-Yukawa en la MSA, se obtiene que la transformada de Laplace de $r h_{il}(r)$ en función de la transformada de Laplace de la matriz de Baxter está expresada por la siguiente ecuación [21]:

$$\sum_l \tilde{G}_{il}(s) [\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s)] = \frac{e^{-s\sigma_{ij}}}{2\pi s^2} \left[Q''_{ij} + s Q'_{ij} - \sum_n \frac{s^2 z(n)}{s + z(n)} e^{-z(n)\sigma_{ij}} C_{ij}^{(n)} \right] \equiv N_{ij}. \quad (\text{B.2})$$

Como $N_{ij} = \sum_l N_{il} \delta_{lj}$, la ecuación (B.2) se escribe como:

$$\tilde{G}_{il}(s) = \left[\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s) \right]^{-1} \frac{e^{-s\sigma_{il}}}{2\pi s^2} \left[Q''_{il} + s Q'_{il} - \sum_n \frac{s^2 z(n)}{s + z(n)} e^{-z(n)\sigma_{il}} C_{il}^{(n)} \right], \quad (\text{B.3})$$

donde:

$$\tilde{Q}_{ij}(s) = \int_{\lambda_{ji}}^{\infty} dr e^{-sr} Q_{ij}(r), \quad \lambda_{ji} = (\sigma_j - \sigma_i)/2.$$

Las ecuaciones para Q''_{ij} y Q'_{ij} son expresiones conocidas, ellas fueron obtenidas por Blum-Høye [21], entonces la ecuación (B.3) puede ser escrita como:

$$\tilde{G}_{il}(s) = \left[\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s) \right]^{-1} \frac{e^{-s\sigma_{il}}}{2\pi s^2} \left[\left(1 + \frac{s\sigma_i}{2} \right) A_l + s B_l - s^2 \sum_n \frac{z(n)}{s + z(n)} e^{-z(n)\sigma_{il}} C_{il}^{(n)} \right]. \quad (\text{B.4})$$

APÉNDICE B. CÁLCULO DE LA TRANSFORMADA DE LAPLACE DE $RG_{IJ}^\circ(R)$

La ecuación (B.4) representa en realidad un sistema de ecuaciones lineales y para resolverlo se requiere saber como invertir una matriz cuyos elementos son de la forma:

$$\left[\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s) \right]. \quad (\text{B.5})$$

Los elementos de la matriz de Baxter en el espacio real son:

$$Q_{ij}(r) = Q_{ij}^0 + \sum_{n=1}^M D_{ij}^{(n)} e^{-z(n)r}, \quad (\text{B.6})$$

donde;

$$Q_{ij}^0 = \frac{1}{2}(r - \sigma_{ij})(r - \lambda_{ij})A_j + (r - \sigma_{ij})B_j + \sum_{n=1}^M C_{ij}^{(n)} (e^{-z(n)r} - e^{-z(n)\sigma}), \quad \sigma_{ij} > r > \lambda_{ij}. \quad (\text{B.7})$$

Aplicando la transformada de Laplace a la función de Baxter en el espacio real, se obtiene la siguiente ecuación para $\tilde{Q}_{lj}(s)$:

$$\tilde{Q}_{lj}(s) = e^{-s\lambda_{lj}} \left\{ \sigma_l^3 \psi_1(s\sigma_l) A_j + \sigma_l^2 \phi_1(s\sigma_l) B_j + \sum_n \left[C_{lj}^{(n)} \left(\frac{e^{z(n)\sigma_l} - e^{-s\sigma_l}}{s + z(n)} - \frac{1 - e^{-s\sigma_l}}{s} \right) e^{-z(n)\sigma_{lj}} + D_{lj}^{(n)} \frac{e^{z(n)\lambda_{lj}}}{s + z(n)} \right] \right\}, \quad (\text{B.8})$$

donde A_j y B_j son cantidades conocidas. Donde [15]:

$$D_{ij}^{(n)} = -d_i^{(n)} a_j^{(n)} e^{z(n)\sigma_j/2}. \quad (\text{B.9})$$

Sustituyendo (B.9) en la ecuación (B.8) se obtiene que la matriz a invertir es:

$$\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s) = e^{-s\lambda_{lj}} \left\{ \delta_{lj} - \rho_l \left[\sigma_l^3 \psi_1(s\sigma_l) A_j + \sigma_l^2 \phi_1(s\sigma_l) B_j - \sum_n \left(\frac{d_l^{(n)} e^{z(n)\sigma_l/2}}{s + z(n)} a_j^{(n)} - C_{lj}^{(n)} \left(\frac{e^{z(n)\sigma_l} - e^{-s\sigma_l}}{s + z(n)} - \sigma_l \phi_0(s\sigma_l) \right) e^{-z(n)\sigma_{lj}} \right] \right] \right\}, \quad (\text{B.10})$$

en la ecuación (B.10) el conjunto de funciones $\{\phi_0(x), \phi_1(x), \psi_1(x)\}$ se definen de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \phi_0(x) &= (1 - e^{-x})/x, \\ \phi_1(x) &= (1 - x - e^{-x})/x^2 = \frac{\phi_0(x) - 1}{x}, \\ \psi_1(x) &= \left[1 - \frac{x}{2} - (1 + \frac{x}{2})e^{-x} \right] / x^3 = \frac{\phi_1(x)}{x} + \frac{\phi_0(x)}{2x}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Para poder calcular la matriz inversa de los elementos de (B.10), hacemos uso de las matrices diádicas. De manera general una matriz cuyos elementos son de la forma:

$$M_{ij} \equiv \delta_{ij} + W_{ij}, \quad (\text{B.12})$$

APÉNDICE B. CÁLCULO DE LA TRANSFORMADA DE LAPLACE DE $RG_{IJ}^\circ(R)$

es conocida como “*matriz Diádica*” [62], dicho nombre proviene del hecho que un tensor de rango dos $N_{ij} = a_i b_j$ puede ser escrito como un producto de dos vectores $\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$ usualmente conocido como “*diada*” y entonces la combinación líneal de diádas:

$$\tau_{ij} = \sum_{\mu=1}^y \lambda_\mu \mathbf{a}^{(\mu)} \mathbf{b}^{(\mu)} \quad (\text{B.13})$$

es una diádica, donde y es el número de diádas en la combinación líneal. Este tipo de matrices diádicas se encuentran en el cálculo del factor de estructura [33]. Este tipo de matrices se les llama también matrices de Jacobi [14].

La solución general a la matriz inversa de la ecuación (B.12) se encuentra en el trabajo de Gazzillo y la expresión hallada es de forma general, es decir, no depende del número de diádas (y) en la combinación líneal y del rango de la matriz [62]. Para una matriz diádica de la forma:

$$M_{ij} \equiv \delta_{ij} + \sum_{\mu=1}^y a_i^{(\mu)} b_j^{(\mu)}, \quad (\text{B.14})$$

su matriz inversa está dada por la ecuación siguiente [62]:

$$M_{ij}^{-1} = \delta_{ij} - \frac{1}{D_M} \sum_{\mu=1}^y a_i^{(\mu)} D_j^{(\mu)}. \quad (\text{B.15})$$

En la ecuación (B.15), $D_j^{(\mu)}$ es el determinante de la matriz formada del reemplazo del μ -ésimo renglón por $b_j^{(1)}, \dots, b_j^{(y)}$ en la matriz obtenida de la siguiente expresión:

$$\delta_{\mu\nu} + \sum_s a_s^{(\mu)} b_s^{(\nu)}, \quad \mu, \nu = 1, \dots, y, \quad (\text{B.16})$$

donde el índice s representa el número de especies en el sistema. La variable D_M en la ecuación (B.15) es el determinante de una matriz cuyos elementos son obtenidos de la expresión (B.16).

En el caso de coeficientes factorizables se tienen las siguientes ecuaciones [15]:

$$\begin{aligned} B_j &= \frac{\pi}{\Delta} \sigma_j + \sum_n \Delta^{(n)} a_j^{(n)}, & A_j &= \frac{2\pi}{\Delta} \left(1 + \frac{\pi \zeta_2}{2\Delta} \sigma_j \right) + \frac{\pi}{\Delta} \sum_n P^{(n)} a_j^{(n)}, \\ C_{ij}^{(n)} &= \left(d_i^{(n)} - \frac{B_i^{(n)}}{z^{(n)}} \right) a_j^{(n)} e^{z^{(n)} \sigma_j / 2}, \\ B_j^{(n)} e^{z^{(n)} \sigma_j / 2} &= \Pi_j^{(n)} - \left(1 + \frac{z^{(n)}}{2} \sigma_j \right) \Delta^{(n)} - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_j \sum_l \rho_l \sigma_l X_l^{(n)}, \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

y donde hemos introducido una matriz de transformación que es la generalización al parámetro de escalamiento, de tal forma que:

$$\Pi_j^{(n)} = - \sum_{n'}^M \Gamma_{n,n'} X_j^{(n')}.$$

En la última ecuación, el índice n' indica el número de términos Yukawa. Sustituyendo las ecuaciones (B.11) junto con las ecuaciones (B.17) en la ecuación (B.10) y factorizando se obtiene que los elementos de la matriz a invertir están dados por la siguiente relación:

$$\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s) = e^{-s \lambda_{lj}} \left[\delta_{lj} - \rho_l \left(\alpha_l + \beta_l \sigma_j + \sum_n \gamma_l^{(n)} a_j^{(n)} \right) \right], \quad (\text{B.18})$$

APÉNDICE B. CÁLCULO DE LA TRANSFORMADA DE LAPLACE DE $RG_{IJ}^\circ(R)$

donde se ha definido:

$$\alpha_l = \frac{2\pi}{s\Delta} \left[\frac{1}{2} \sigma_l^2 \varphi_0(s\sigma_l) + \sigma_l^2 \varphi_1(s\sigma_l) \right], \quad (\text{B.19})$$

$$\beta_l = \frac{\pi}{\Delta} \left[\sigma_l^2 \varphi_1(s\sigma_l) + \frac{1}{2} \zeta_2 \alpha_l \right], \quad (\text{B.20})$$

$$\begin{aligned} \gamma_l^{(n)} &= \frac{1}{2} \alpha_l P^{(n)} + \sigma_l^2 \varphi_1(s\sigma_l) \Delta^{(n)} - \frac{B_l^{(n)} e^{z(n)\sigma_l/2}}{z(n)(s+z(n))} - \\ &\left(d_l^{(n)} - \frac{B_l^{(n)}}{z(n)} \right) \left(\frac{e^{-s\sigma_l}}{s+z(n)} + \sigma_l \varphi_0(s\sigma_l) \right) e^{-z(n)\sigma_l/2}. \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

En el caso de un término tipo Yukawa ($n = 1$) se tiene un potencial coulombiano apantallado. Usando la ecuación (B.15) en la ecuación (B.18) se obtiene la siguiente relación:

$$\left[\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s) \right]^{-1} = e^{s\lambda_{lj}} \left[\delta_{lj} + \frac{\rho_l}{D_M} \left(\alpha_l D_j^{(1)} + \beta_l D_j^{(2)} + \gamma_l D_j^{(3)} \right) \right], \quad (\text{B.22})$$

donde:

$$D_M = \begin{vmatrix} 1 + \langle \alpha \rangle & \langle \alpha \sigma \rangle & \langle \alpha a \rangle \\ \langle \beta \rangle & 1 + \langle \beta \sigma \rangle & \langle \beta a \rangle \\ \langle \gamma \rangle & \langle \gamma \sigma \rangle & 1 + \langle \gamma a \rangle \end{vmatrix}, \quad (\text{B.23})$$

y las variables $D_j^{(\mu)}$ ($\mu = 1, \dots, 3$) es el determinante de la matriz obtenida del reemplazo del renglón μ -ésimo por el vector $\{1, \sigma_j, a_j\}$ en la matriz de la ecuación (B.23), por ejemplo para $\mu = 2$ se tiene que $D_j^{(2)}$ es:

$$D_j^{(2)} = \begin{vmatrix} 1 + \langle \alpha \rangle & \langle \alpha \sigma \rangle & \langle \alpha a \rangle \\ 1 & \sigma_j & a_j \\ \langle \gamma \rangle & \langle \gamma \sigma \rangle & 1 + \langle \gamma a \rangle \end{vmatrix} \quad (\text{B.24})$$

En las ecuaciones (B.23) y (B.24) se ha usado la siguiente notación:

$$\langle fg \rangle = - \sum_s \rho_s f s g_s. \quad (\text{B.25})$$

Usando las ecuaciones dadas en (B.17) en la ecuación (B.4) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{il}(s) &= \left[\delta_{lj} - \rho_l \tilde{Q}_{lj}(s) \right]^{-1} \frac{e^{-s\sigma_{il}}}{2\pi s^2} \left\{ \frac{2\pi}{\Delta} \left[\left(1 + \frac{s\sigma_i}{2} \right) \left(1 + \frac{\pi \zeta_2}{2\Delta} \sigma_l \right) + \frac{s}{2} \sigma_l \right] + \right. \\ &\left. \sum_n \left[\frac{\pi}{\Delta} \left(1 + \frac{s}{2} \sigma_i \right) P^{(n)} + s \Delta^{(n)} - \frac{s^2 z(n)}{s+z(n)} \left(d_i^{(n)} - \frac{B_i^{(n)}}{z(n)} \right) e^{-z(n)\sigma_i/2} \right] a_l^{(n)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Para el caso $n = 1$, las ecuaciones para $\Delta^{(1)} \equiv \Delta_N$ y $P^{(1)} \equiv P_N$ son [15]:

$$\Delta_N = - \frac{2\pi}{\Delta z^2} \sum_i \rho_i I_i X_i, \quad (\text{B.27})$$

APÉNDICE B. CÁLCULO DE LA TRANSFORMADA DE LAPLACE DE $RG_{IJ}^\circ(R)$

$$P_N = \sum_i \rho_i \sigma_i X_i - \frac{z\Delta}{\pi} \Delta_N, \quad (\text{B.28})$$

$$X_i = \lambda_i + \frac{\eta_i \sum_l \rho_l I_l \lambda_l - \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l \lambda_l}{(1 + \sum_l \xi_l \rho_l \sigma_l - \sum_l \eta_l \rho_l I_l)} \quad (\text{B.29})$$

donde se ha definido:

$$\begin{aligned} \xi_i &= \frac{\left(\frac{\pi}{2\Delta}\right) \sigma_i^2 \varphi_0(z\sigma_i)}{1 + \varphi_0(z\sigma_i) \sigma_i \Gamma}, & \eta_i &= \frac{\left(\frac{2\pi}{\Delta z^2}\right) (z\sigma_i)^2 \psi_1(z\sigma_i) \sigma_i}{1 + \varphi_0(z\sigma_i) \sigma_i \Gamma}, \\ \lambda_i &= \frac{d_i e^{-z\sigma_i/2}}{1 + \varphi_0(z\sigma_i) \sigma_i \Gamma}, & I_l &= 1 + \left(\Gamma + \frac{z}{2} + \frac{\pi \zeta_2}{2\Delta}\right) \sigma_l. \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Para un sistema electroneutro tipo Yukawa, se satisface las dos siguiente relaciones:

$$\sum_i \rho_i e_i = 0, \quad d_i = e_i e^{z\sigma_i/2}. \quad (\text{B.31})$$

En el caso de iones de igual tamaño Δ_N y P_N son iguales con cero y son pequeños para bajas concentraciones en mezclas asimétricas, por lo que en buena aproximación se toman cero en mezclas diluidas [14]. Entonces, sustituyendo la ecuación (B.22) en la ecuación (B.26) para $n = 1$, haciendo $l = j$ por electroneutralidad y para un solo componente $\Delta_N = P_N = 0$, se obtiene la parte electrostática de exceso de $\tilde{G}_{ij}^+(s)$ expresado en la siguiente ecuación:

$$\tilde{G}_{ij}^+(s) = -\frac{e^2 e^{-s\sigma_{ij}}}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \left[\frac{z}{s+z} z_i - \frac{B_i^{(1)}(z)}{s+z} e^{-z\sigma_i/2} \right] \frac{X_j(z)}{\Gamma \left(1 + \sum_l \rho_l \gamma_l^{(1)}(s) a_l(s) \right)}, \quad (\text{B.32})$$

en donde:

$$B_i^{(1)}(u) e^{z\sigma_i/2} = -\Gamma X_i(u) - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i \sum_l \rho_l \sigma_l X_l(u), \quad (\text{B.33})$$

$$\gamma_l^{(1)}(s) = \frac{B_l^{(1)}(s) e^{z\sigma_l/2}}{z(s+z)} + \left(z_l e^{z\sigma_l/2} - \frac{B_l^{(1)}(s)}{z} \right) \left(\frac{e^{-s\sigma_l}}{s+z} + \sigma_l \varphi_0(s\sigma_l) \right) e^{-z\sigma_l/2}, \quad (\text{B.34})$$

$$a_l(s) = \frac{2\Gamma X_l(z)}{\sum_l n_l X_l(z) X_l(s)} \quad (\text{B.35})$$

La ecuación (B.32) es una relación importante, ya que es necesario su cálculo para hallar la conductividad equivalente y el coeficiente de auto-difusión de sistemas cargados tipo Yukawa. Ésta expresión se encuentra en acuerdo con el trabajo de Blum *et al.* [14] para el caso límite de no apantallamiento ($z \approx 0$).