097093

ESTRUCTURA DE UN ELECTROLITO EN

POROS CILINDRICOS DELGADOS"

TESIS QUE PRESENTA:

LAURA LORENIA YEOMANS REYNA

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA ZTAPALAPA.



MEXICO D. F.

JULIO DE 1990

097093

Agradecimientos:

- Deseo agradecer al Dr. Marcelo Lozada Cassou la dirección de este trabajo de tésis y su motivación en el estudio de los fluidos.

Tambien deseo agradecer la siempre oportuna ayuda de M. en C. Enrique Gonzalez T., M. en C. Enrique Díaz H. y M. en C. Jorge Sánchez.

- A la Universidad de Sonora, específicamente al Departamento de Física y al Sindicato de Trabajadores Académicos (STAUS), indiscutiblemente punta de lanza en la busqueda y materialización de mecanísmos para la formación de sus recursos humanos.

A la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa por estos años de estancia agradable.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico.

)II

Al Acuña definitivamente por ... todo, tratar

de ser específica me llevaría irremediablemente a cometer graves omisiones.

(A)

Al Jimy y la Licha, por haber tenído 13 hijos y por que 70 años no son nada.

A Eric, Zita María y Carlitos; Hector y Laura María; Naty y Dany; Arturo y Samy; Lariza, Gloria y Alejandra; María Elena, Armando y Erni; Pablo Horacio, Raul y Dieter; Santiago y Ricardo ... mis sobrinos, el reflejo de lo que puede ser. A sus papás ... mis hermanos.

A mis maestros del Departamento de Física de la Universidad de Sonora, por eso.

Ņ.

ESTRUCTURA DE UN ELECTROLITO EN POROS CILINDRICOS DELGADOS.

```
Indice.
```

- I. Introducción.
- II. Teoría.

II.1. Ecuación de cadena hipertejida para un poro cilíndrico.

II.2. El caso límite de iones puntuales.

II.3. El caso límite de un capilar de radio infinito.

III. Método Numérico.

III.i. Método de elemento finito.

III.2. Aplicación del método de elemento finito a la ecuación de cadena hipertejida.

III.3. Sistemas de ecuaciones algebraicas.

III.4. Construcción de la malla de elemento finito para

el sistema.

IV. Análists de resultados.

Conclusiones

Apéndice A. Potencial electrostático promedio para el capilar cilíndrico.

Apéndice B. Potencial electrostático directo capilar-ion.

Apéndice C. Integrales I, J, J, J y J.

Apéndice D. Kerneles K(x,y) y L(x,y) para el caso x=0 y/o y=0.

Apéndice E. Cálculo de f_{ij}^* . Bibliografía.

I. Introducción.

Los materiales porosos en contacto con fluidos se encuentran presentes en una gran variedad de sistemas de interés científico y tecnológico⁽⁴⁾. Son ejemplo, el paso del agua a través de arena o tierra, de importancia para la agricultura, mantos acuíferos y de hidrocarburos que subyacen en la corteza terrestre, materiales catalíticos (zeolítas) y transmisión sináptica.

En todos estos sistemas, el estudio de la estructura y propiedades de transporte de un fluido en medios porosos es de la mayor relevancia. En partícular, el estudio de soluciones electrolíticas en poros cílindricos es importante, tal es el caso de los canales iónicos en las membranas celulares⁽²⁾. A manera de ejemplo permítasenos describir, brevemente, el papel de las soluciones electrolíticas en los canales iónicos de las neuronas.

Los canales iónicos son poros macromoleculares en las membranas celulares y son los elementos de excitación fundamental más obvios en las membranas de las células excitables (neurona). Dentro de las funciones más conocidas de los canales iónicos se incluyen: el establecimiento de potenciales de membranas, intercambio de señales eléctricas, portones del flujo de iones mensajeros de Ca²⁺, control del volumen celular y la regulación de flujos netos de iones a través de las celulas epiteliales.

A pesar de que la teoría de poros en membranas se inicia con los trabajos de Ernest Brucke⁽³⁾ en 1843, hasta antes de la década de los cincuentas esta teoría era considerada como una hipótesis más entre algunas otras y sólo despues del advenimiento de las

trazas radiactivas se ha podido responder al respecto de su existencia. La membrana se presenta como una red o matriz de lípido con diferentes sitios de transporte, "poros" y "acarreadores" o "bombas". El estudio de estos mecanismos de transporte, a pesar del avance en bioquímica de membranas sigue estando basado en mediciones casi exclusivamente de flujos⁽²⁾. Un sistema *ad hoc* para visualizar los diferentes mecanismos de transporte y en especial los canales iónicos es la neurona⁽⁴⁾.

El funcionamiento del cerebro depende del flujo de información a través de elaborados circuitos consistentes de redes de neuronas. La información pasa de una célula a otra por puntos de contacto especializados llamados sinapsis. En una sinapsis el axón suele dilatarse para formar un botón terminal, que es la parte de la unión que libera la información. A la llegada de un impulso nervioso al botón terminal, algunas de las vesículas desčargan su contenido en la estrecha hendidura que separa el botón de la membrana de otra dendrita celular, destinada a recibir el mensaje químico.

La membrana de la neurona, como la membrana externa de todas las células, tiene un espesor de unos cinco nanómetros y consta de dos capas de moléculas lípidas. Lo que hace a una membrana celular diferente de otra son las diversas proteínas específicas que están asociadas con la membrana: bombas, canales, receptoras, enzimas y proteínas estructurales. Las células son capaces de mantener en su interior un líquido cuya composición difiere marcadamente de la del líquido exterior. En la neurona, la diferencia más importante se da con respecto a las concentraciones de los iones de sodio y potasio, el medio externo es alrededor de 10 veces más rico en sodio que el interno, y el medio interno es unas 10 veces más rico

a través de los poros de la membrana celular, de modo que ha de haber una bomba que trabaje continuamente para intercambiar iones sodio que han entrado en la célula por iones potasio que estan fuera Las proteínas que sírven de ella. como canales son muchos aspectos de la función esenciales en neuronal. en particular para el impulso nervioso y la transmisión sináptica.



FIGURA 1. MEMBRANA DEL AXON.

Cuando un impulso nervioso empieza en el origen del axón, 1 a diferencia de voltaje a través de 1 a membrana disminuye localmente. Inmediatamente,por delante de la región alterada. eléctricamente se abren los canales de la membrana, permitiendo que los iones sodio entren a raudales en el axón. Los iones sodio que entran cambian el potencial interno de la membrana (-70mV) de negativo a positivo. La brusca carga positiva primero v negativa después se conoce como el potencial de acción 1 a manifestación eléctrica del impulso nervioso. En la fia. 2 58 ilustra el proceso de propagación del impulso nervioso.

En cuanto a las propiedades de los canales en la actividad eléctrica de las neuronas podemos seNalar dos: su selectividad y su actuación como compuerta. Los canales son selectivamente

permeables y las selectividades varían ampliamente. For ejemplo, un tipo de canal deja pasar iones sodio y excluye en su mayor





AXON.

parte a los iones potasio, mientras que otro tipo de canal hace lo contrario. El mecanismo de compuerta que regula la apertura y cierre de los canales de las membranas adopta dos formas principales. Un tipo de canal, mencionado anteriormente en 1 a descripción del impulso nervioso, se abre y cierra en respuesta de (copuerta diferencias de voltaje a través de la membrana celular gobierna operada por voltaje). El segundo tipo de canal se mol**é**cula químicamente, específicamente, se abren cuando una

particular -transmisor- se una a una región receptora de la proteina-canal, estos canales se encuentran en las membranas receptoras de la sinapsis.

Entre los factores que contribuyen en el transporte iónico a través de los canales podemos mencionar⁽²⁾ la interacción de los iones en la solución dentro y fuera del axón, deshidratación a la entrada de los canales, acoplamientos de flujos por exclusión y fuerzas imágenes. De aquí pues que el entendimiento de la estructura de los líquidos en general y de los electrolitos en particular sea importante para este sistema.

En esta tesis estudiaremos la estructura de un electrolito en un poro cargado de geometría cilíndrica, a través de la ecuación de cadena hipertejida/esférica media (HNC/MS). Sin embargo, diferiremos para un trabajo posterior aplicaciones de esta teoría al problema de los canales iónicos en neuronas.

En el capítulo II, se presenta el modelo y se derivan las ecuaciones de HNC/MS para un electrolito en un poro cargado de geometría cilíndrica, y asimismo se analizan algunos casos límites. En el capítulo III se presenta el método numérico de solución de las ecuaciones obtenidas en II. Los resultados son presentados y analizados en el capítulo IV. Finalmente, se presentan conclusiones.

Ę

II. Teoría.

II.1. Ecuación de cadena hipertejida para un poro cilíndrico.

Dos de los parámetros más relevantes en la estructura de un electrolito, son su tamaño y su carga. En este trabajo consideramos al³² electrolito a través del modelo primitivo restringido (RPM)⁶⁵⁾. En este modelo se consideran a los iones de la solución electrolítica como esferas duras con carga, inmersos en un medio continuo de constante dieléctrica é. Concretamente, el potencial de interacción entre parejas de iones se expresa como

$$\mathcal{U}(Y_{13}) = \begin{cases} \omega & ; Y_{13} \leq \alpha \\ \frac{e^2 Z_R Z_R}{E Y_{13}} & ; Y_{13} > \alpha \end{cases}$$

donde e es la carga eléctrica, z_k la valencia de los iones de la especie k y α el diámetro de los iones. Es decir, a diferencia del modelo primitivo (PM), todas las especies iónicas se consideran de tamaño igual.

Por otra parte, el capilar es considerado de longitud infinita, y grosor d, de tal forma que sus radios interno y externo son t+a/2 y t+d+a/2 respectivamente. Las paredes del capilar se consideran rígidas, uniformes y cargadas, con densidades de carga superficial interna σ_t y externa σ_o , ambas uniformes. Como se muestra en la fig. 1 estas condiciones definen cinco regiones electrostáticas diferentes:

> I: $0 \le x \le t$ II: $t \le x \le t + a/2$ III: $t + a/2 \le x \le t + d + a/2$



FIGURA 4. CAPILAR CILINDRICO.

En una interfase electrolito/sólido, presenta 26 una distribución de carga en el electrolito como respuesta al campo eléctrico producido por la carga en la superficie del sólido. A esta distribución inhomogenea de carga en el electolito, en la vecindad del sólido, es a lo que se le conoce como doble capa eléctrica⁶⁰. La teoría mas antigua y sencilla de la doble capa fue obtenida, para una solución de iones puntuales alrededor de una superficie plana cargada, por Gouy y Chapman⁽⁷⁾, alrededor de 1910. Esta, al igual que la teoría de Debye-Hückel para una solución de iones puntuales en el bulto, está basada en la solución a la ecuación de Poisson-Boltzmann⁹⁹.

A partir de la década de los 70's se presentó un gran interés por extender las teorias de líquidos en el bulto⁽⁹⁾al caso de líquidos en campos externos, tal es el caso de las ecuaciones

integrales para líquidos en el bulto de Born-Green-Yvon⁴⁴⁰ (BGY). (K), Poisson-Boltzmann⁴²⁾ Kirkwood⁴⁴⁰ (PB), Hypernetted Chain⁽¹³⁾ (HNC) y Percus-Yevick⁽⁴⁴⁾ (PY), entre otras. La obtención de ecuaciones integrales para líquidos en campos externos, puede lograrse por diferentes métodos. De acuerdo con la clasificación de Lozada-Cassou⁽¹⁵⁾, consisten básicamente en tres métodos: el de primeros principios (FPM), el asintótico (AM) y el directo (DM). A continuación nos limitaremos a presentar los pasos para obtener ecuaciones integrales para electrolitos a través del MD cerca de un electrodo, dado que los electrolitos son el interés de esta tésis y por ser el MD el más simple de utilizar:

1. El sistema se visualiza como un fluido constituido por N partículas cargadas (n especies diferentes de iones) y una partícula de extensión infinita, de tal forma que las N+1 partículas se encuentran inmersas en un solvente de constante dieléctrica c.

2. El potencial de interacción del sistema se expresa como

$$U = \sum_{i < j}^{\frac{N+i}{2}} U_{ij}$$

(1)

donde U es el potencial de interacción entre las partículas í y j.

3. Se selecciona la ecuación de cualquier teoría de soluciones electrolíticas en el bulto y se toma el límite en el que la concentración de la especie que representa a las partículas de extensión infinita tiende a cero, obteniendo con ello la correspondiente teoría para la doble capa.

4. Finalmente se sustituye el potencial de interacción entre el *i*-esimo ion y la "partícula gigante de forma arbitraria".

Las lineas generales para la obtención de la ecuación HNC/MS para la doble capa son las siguientes: Para un sistema multicomponente de P especies la ecuación de Orstein-Zernike⁴⁶⁰ establece que,

$$h_{as}(Y_{12}) = C_{as}(Y_{12}) + \sum_{m=1}^{p} \int_{m} \int_{h_{alm}} (Y_{13}) C_{ms}(Y_{23}) d\vec{Y}_{3}$$
(2)

donde $h_{\alpha\gamma}(r_{12}) + 1 = g_{\alpha\gamma}(r_{12})$ es la función de distribución radial de las partículas 1 y 2 de las especies α y γ respectivamente, $c_{m\gamma}(r_{29})$ la función de correlación directa entre las particulas 2 y 3 de las especies m y γ , y ρ_m la concentración de la especie **m**.

La ecuación O-Z por si sola no es suficiente, mientras no contemos con otra relación independiente entre $h_{\alpha\gamma}(r_{12})$ y $c_{\alpha\gamma}(r_{12})$. La aproximación HNC consiste en aceptar como válida la siguiente relación:

$$C_{av}(Y_{is}) = hav(Y_{is}) - lng_{av}(Y_{is}) - \beta U_{av}(Y_{is})$$
(3)

donde $u_{\alpha\gamma}(r_{12})$ es el potencial de interacción directa entre las partículas 1 y 2 de las especies α y γ , respectivamente. Por su construcción, es de esperar que la ec. (3) de mejores resultados a concentraciones no muy altas. Sustituyendo la ecuación anterior en la de C-Z se obtiene la ecuación HNC para un sistema multicomponente,

$$\mathcal{J}_{dis}(\Upsilon_{12}) = e \times p \left\{ -\beta \mathcal{U}_{dis}(\Upsilon_{12}) + \sum_{m=1}^{p} \int_{m} \int_{m} \int_{m} h_{dim}(\Upsilon_{12}) (m_{s}(\Upsilon_{23}) dV \right\} (4)$$

Superiendo que en la ecuación anterior la especie α representa capilares cargados muy diluidos ($\rho_{\alpha} \simeq 0$) y la γ a los iones, obtenemos las ecuaciones HMC para la doble capa cilíndrica

$$\mathcal{J}_{us}(\chi) = \exp\left\{-\beta \mathcal{U}_{us}(\chi) + \sum_{m=1}^{\infty} \int_{m} \int_{m} h_{um}(y) \mathcal{C}_{um}(s) dV\right\}$$
(5)

donde s, x y y tienen el significado observado en la fig. 1.

Si en la ec.(5) también utilizamos la aproximación HNC para $c_{m\gamma}(r_{23})$ tendremos lo que en la literatura se conoce como la ecuación HNC/HNC⁽⁴⁷⁾. Sin embargo es posible utilizar alguna otra cerradura para la función de correlación directa entre los iones. Por ejemplo la aproximación esférica media (MS); cuya expresión es la siguiente⁽⁴⁸⁾:

$$S(s_m(s) = S(s(s) + Z_s Z_m S C_s(s) - \beta e^2 \frac{2s Z_m}{\epsilon}, s \ge 0$$
(6)

donde c (s) y c d (s) estan dadas por:

$$S(s(s) = -C_1S - 6\eta C_2S^2 - \frac{1}{2}\eta C_3S^4$$
; $S \le 0$ (7)

$$SC_{*}(s) = \frac{e^{2}\beta}{\epsilon} \left\{ \frac{1-2\Gamma}{(1+\Gamma a)} + \frac{\Gamma^{2}}{(1+\Gamma a)^{2}} \right\}^{2}$$
 ; $S \leq a$ (B)

tal que $c_s(s) = c_d^{sr}(s) = 0$ para $s > \alpha$, donde

$$\eta = \frac{1}{6} \pi a^3 \sum_{m=1}^{\infty} f_m \qquad (9a)$$

$$C_{I} = (I + 2\eta)^{a} / (I - \eta)^{4}$$
 (9b)

(9c)

$$(a = -(1 + 1/2\eta)^{2}/a(1-\eta)^{4}$$

$$C_{3} = C_{1} / \alpha^{3} \tag{9d}$$

$$\Gamma a = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 2\kappa a}$$
 (9e)

$$K^{2} = \frac{4\pi}{E} \int_{m=1}^{n} \int_{m} Z_{m}^{2}$$
(9f)

sustituyendo las ecs. (7) y (8) en la ec. (6)

$$\tilde{g}_{as}(x) = \exp\left\{-\beta u_{as}(x) + \sum_{m=1}^{n} \int_{m} h_{am}(y) C_{s}(s) dV + \sum_{m=1}^{n} Z_{m} Z_{v} f_{m} \times \int_{m} h_{am}(y) C_{s}(s) dV - \sum_{m=1}^{n} \frac{\beta e^{2}}{\epsilon} Z_{s} Z_{m} \int_{m} h_{am}(y) \frac{1}{s} dV \right\}$$
(10)

definiendo

$$\int_{ad}^{n} (y) = \sum_{m=1}^{n} \int_{am} h_{am}(y) \qquad (11a)$$

$$\int_{ad}^{n} (y) = \sum_{m=1}^{n} \int_{am} E_{m} h_{am}(y) \qquad (11b)$$

la ec. (10) toma la format

$$g_{av}(\mathbf{x}) = \exp\left\{-\beta u_{av}(\mathbf{x}) + \int C_{s}(s) f_{as}(y) dV + \frac{1}{2}\right\}$$

$$Z_{v}\left\{C_{a}^{sv}(s) f_{ad}(y) dV - \frac{e^{2}\beta Z_{v}}{E} \int \frac{1}{S} f_{ad}(y) dV\right\}$$
(12)

La ec. (12) se conoce como la ecuación HNC/MS. Esta ecuación se ha demostrado, en la doble capa⁽¹⁹⁾ y electrolito en el bulto⁽²⁰⁾, ser mejor que la ecuación HNC/HNC. Una explicación de el porqué de esto ha sido dada por D. Ronis⁽²¹⁾. En cuanto al potencial electrostático capilar-ion, haciendo uso de la ley de Gauss tenemos que (ver Apendice B):

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{ex}(x) &= -\frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{e^{2x}}{\varepsilon} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{t} \right] mx \\ &\quad x \ge t+d+a/2 \\ &+ \frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{e^{2x}}{\varepsilon} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{t} \right] m\infty \end{aligned} \tag{13a} \\ \mathcal{U}_{ex}(x) &= -\frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{e^{2x}}{\varepsilon} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{t} \right] m(t+a/2) \\ &- \frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{e^{2x}}{\varepsilon} G_{t}(t+d+a/2) m \left[(t+d+a/2)G_{t} \right] m^{0} \le x \le t+a/2 \\ &= \frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{e^{2x}}{\varepsilon} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{t} \right] m^{0} \le x \le t+a/2 \\ &= \frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{e^{2x}}{\varepsilon} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{t} \right] m^{0} \le x \le t+a/2 \\ &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{e^{2x}}{\varepsilon} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{t} \right] m^{0} \end{aligned}$$

De aquí que, dependiendo del valor que tome x, se tendrán dos expresiones para la $g_{\alpha\gamma}(x)$. Antes de sustituir estas expresiones en la ec. (12), pondremos de forma mas explícita la última integral que aparece en ella y que denotaremos por I_n:

$$\int_{\sigma} \equiv \int \frac{1}{S} \int_{-d}^{d} (y) dV \qquad (14)$$

Haciendo uso de coordenadas cilíndricas para dV y s, I toma la forma $2\pi \sigma$

$$I_{o} = \iint_{z \neq y} dy \int_{z \neq x^{2} + y^{2} - 2xy} \cos \varphi \qquad (15)$$

Comp (ver Apéncide C)

$$\int \frac{dz}{\sqrt{z^{2} + x^{2} + y^{2} - 2xy \cos \varphi}} = \ln \left[z + \sqrt{z^{2} + x^{2} + y^{2} - 2xy \cos \varphi} \right] \quad (16)$$

entonces:

$$\int_{a}^{a} = 4\pi \ln \omega \int_{a}^{b} f_{ad}(y) y dy - 2\pi \int_{a}^{b} \ln \left[\frac{[x^{2} + y^{2} + [x^{2} - y^{2}]]}{2} \right] \beta_{ad}(y) y dy$$
(17)

Por lo tanto, sustituyendo las ecs. (13a) y (17) en **la** ec. (12),

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{as}(\mathbf{x}) &= \exp\left\{\frac{4\pi\beta e \mathcal{Z}_{s}}{\epsilon} \left[(t+a/a)G_{t} + (t+d+a/a)G_{t} \right] \ln \mathbf{x} - \frac{4\pi\beta e \mathcal{Z}_{s}}{\epsilon} \left[(t+a/a)G_{t} + (t+d+a/a)G_{t} \right] \ln \infty + \frac{4\pi\beta e \mathcal{Z}_{s}}{\epsilon} \left[(t+a/a)G_{t} + (t+d+a/a)G_{t} \right] \ln \infty + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}(s) \int_{s}(y)dV + \mathcal{Z}_{s} \int C_{s}^{*}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}^{*}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}^{*}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}^{*}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}^{*}(s) \int_{s}(y)dV + \frac{1}{\epsilon} \int C_{s}$$

Haciendo uso de la ec. (31) del Apéndice A, en el segundo término de la exponencial

$$\frac{4\pi\beta e z_{s}}{\epsilon} \left[e \int_{rd}^{\infty} (y) y dy \right] lm \infty \qquad (19)$$

Los términos que contienen al $ln(\infty)$ en la ec. (18) cancelan se exactamente, obteniendo para $x \ge t + d + a/2$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{AX}(X) &= \exp\left\{\frac{4\pi\beta e^{2x}}{\epsilon} \left[(t+a/2)\mathcal{J}_{t} + (t+d+a/2)\mathcal{J}_{0}\right] \ln X + \right. \\ \left. \int \mathcal{C}_{s}(s)\mathcal{J}_{s}(y) \, dV + \mathcal{Z}_{x} \int \mathcal{C}_{s}^{s}(s)\mathcal{J}_{sd}(y) \, dV + \right. \end{aligned} \right. \\ \left. \frac{2\pi\beta e^{2}\mathcal{Z}_{x}}{\epsilon} \int \ln \left[\frac{X^{2}+y^{2}+JX^{2}-y^{2}J}{2} \right] \mathcal{L}_{s}(y) \, y \, dy \right\} \end{aligned}$$

Sustituyendo las ecs. (13b) y (17) en la ec. (12), y procediendo de forma enteramente igual, tenemos que para $0 \le x \le$ $\begin{array}{c} 2+a/2 \\ g_{at}(X) = e_{X}p \left\{ \begin{array}{c} 4\pi\pi\beta e_{Z} \\ \in \end{array} \right\} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{s} \right] lm(t+a/2) + \\ \end{array} \right]$ 15

$$\frac{4\pi\beta e^{2r}}{\epsilon} (t+d+q_2) G_o \ln\left[(t+d+q_h)/(t+q_2)\right] + \left\{ C_s(s) f_{ss}(y) dV + Z_s \left\{ C_a^{sr}(s) f_{sd}(y) dV + \frac{2\pi\beta e^2 Z_s}{\epsilon} \left\{ \ln\left[\frac{x^2+y^2+1x^2-y^2l}{2}\right] f_{sd}(y) y dy \right\} \right\}$$
(21)

Abordemos ahora los términos integrales que contienen a las funciones de correlación directa $c_d(s)$ y $c_d^{sr}(s)$ en las ecs. (20) y (21). Denotemos por:

$$\left[= \int C_{s}(s) \int_{us} (y) dV \right]$$
(22)

Y

$$\left[\sum_{z} \equiv Z_{r} \int C_{s}^{sr}(s) \mathcal{F}_{as}(y) dV \right]$$
 (23)

Comp $s^2 = z^2 + x^2 + y^2 - 2xyCosp$ y haciendo uso de las ecs. (7) y (8),

$$\overline{z} \leq \sqrt{a^2 - (x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)} = \overline{z}_{\circ}$$
⁽²⁴⁾

Asi que para x, y, $y \phi$ dadas

$$-\mathcal{Z}_{\bullet} \leq \mathcal{Z} \leq \mathcal{Z}_{\bullet}$$
 (25)

De forma similar, para x y y dadas tal que z=0

$$\chi^{2} + y^{2} - 2\chi y \cos \varphi \leq \Omega^{2}$$
 (26)

por lo tanto

$$\varphi' \leq \cos'\left(\frac{x^{2} + y^{2} - a^{2}}{a \times y}\right) \equiv \varphi_{\bullet}$$
(27)

У

$$0 \leq \varphi \leq \varphi_{\bullet} \tag{28}$$

Cabe señalar que las ecs. (25) y (27) son válidas siempre y cuando $x \neq 0$ y $y \neq 0$. Los casos en que x = 0 y/o y = 0 se desarrollan en el Apéndice D.

Sustituyendo las ecs. (25) y (27) en la ec. (22), y haciendo uso de dV en coordenadas cilíndricas tendrecos

$$I_{i} = 4 \iint \int C_{s}(s) f_{vs}(y) y \, dy \, dz \, d\psi$$
(29)

Como en la ec. (11a), $g_{clm}(y) = 0 \quad \forall \quad t \leq y \leq t + d + a$, debido a que en esta zona no se tiene electrolito, tendremos que $\rho_{clm}(y)$ toma la forma:

$$\int_{ds}(y) = \begin{cases} -\int_{min}^{d} \int_{min}^{d} \int$$

haciendo uso de esta expresión en la ec. (29) tendremos:

$$I_{i} = 4 \int_{as}^{t} f_{as}(y) y \, dy \int_{a}^{q_{o}} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} dz + 4 \int_{as}^{q_{o}} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{dz} - 4 \int_{a}^{t} \frac{y_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{dz} - 4 \int_{a}^{t} \frac{y_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s}(s)} \frac{z_{o}}{C_{s$$

y definiendo K(x, y) por

$$\frac{1}{4} K(x,y) = \begin{cases} 0 & y & y < x - a \\ y \int d\varphi \int C_{s}(s) dz ; & x - a \le y \le x + a \\ 0 & y & y > x + a \end{cases}$$
(32)

tendremos finalmente que I toma la forma:

$$I_{i} = \int_{t}^{t} K(x,y) f_{as}(y) dy - p \int_{t}^{t+d+a} K(x,y) dy + \int_{t}^{t} K(x,y) f_{as}(y) dy \qquad (33)$$

Sustituyendo las ecs. (25) y (27) en la ec. (23) y expresando a *d*V en coordenadas cilíndricas, tendremos que

Con los mismos argumentos utilizados en la obtención de la ec. (30), y haciendo uso de la condición de electroneutralidad macroscópica, la expresión de $\rho_{od}(y)$ en la ec. (11b) toma la siguiente forma:

que al sustituirla en la ec. (34) se obtiene,

$$I_{z} = 4 z_{s} \int_{-sd}^{t} f_{y} dy \int_{0}^{y} dy \int_{0}^{z_{s}} f_{s} dz +$$
(36)
$$\int_{0}^{s} f_{s} dy \int_{0}^{y} dy \int_{0}^{z} dy \int_{0}^{z_{s}} f_{s} dz +$$

y definiendo L(x,y) como

-

$$\frac{1}{4} L(x,y) \equiv \begin{cases} y \int d\varphi \int C_{a}^{*}(s) dz ; x - a \le y \le x + a \\ 0 ; y > x + a \end{cases}$$
(37)

tendremos que I, toma la forma:

$$\int_{z} = Z_{s} \int_{z}^{t} (x,y) \rho_{d}(y) dy + Z_{s} \int_{t+d+a} L(x,y) \int_{rd} (y) dy \qquad (3B)$$

Antes de proseguir con el desarrollo de los kerneles K(x,y) y L(x,y), observemos que, a pesar de que I e I aparecen en $g_{\alpha\gamma}(x)$ tanto para $x \ge t+d+a/2$ como para $0 \le x \le t+a/2$, sus expresiones **Son complementarias**.

Para $x \ge t+d+a/2$, los términos integrados de 0 a t en la ec. (20), se anulan para cualquier valor de x y y que se tomen en esta región, ya que aun en el caso límite en que $d \rightarrow 0$ se satisface que $|x - y| \ge a$. Valores para los cuales los kerneles K(x,y) y L(x,y) son nulos. De aquí que $I_i \in I_2$ queden expresados

como

don

$$[= \int_{k+d+\alpha} K(x,y) f_{vs}(y) dy + A(x)$$
(39a)

$$\int_{2} = Z_{f} \left[L(X, y) \int_{ad} (y) dy \right]$$

$$(39b)$$

donde A(x) es

$$A(x) = - \int_{t}^{t} K(x, y) dy \qquad (40)$$

Para $0 \le x \le t + a/2$, por el contrario, los términos integrados de t + d + a a ∞ en la ec. (21), se anulan para cualquier _valor de x y y que se tomen en esta región; por la misma razón anterior. De aqui que I, e I, queden expresados como

t+d+a

$$I_{1} = \int K(x,y) f_{*s}(y) dy + A'(x)$$

$$I_{2} = Z_{s} \int L(x,y) f_{*s}(y) dy$$
(41a)
(41b)

de A'(x) representa:

$$A'(x) = -\int \int K(x, y) dy$$
(42)

Más aún, en los "casos límites" en que los iones se encuentren en contacto con las paredes interna y externa del capilar, tendremos que modificar los límites de integración de A(x) y A'(x)dependiendo de la posición x de los iones en cada caso:

En la fig. 2 se muestra la situación de los límites de integración que aparecen en $A(x)_{T}$ haciendose evidente el hecho de que de acuerdo a la definición de K(x,y)

$$A(x) = 0$$
 ; $\forall x > R_{x} + \frac{3}{2}a$ (43)

: 1

donde $R_{t} = t + d + a/2$ representa al radio externo del capilar.



FIGURA 2.

En la fig. 3 se ilustra la situación en que el ion x no se encuentra en contacto con la pared externa del capilar, pero $x < R_{z}+3\alpha/2$; por lo tanto se observa que necesariamente el valor minimo del límite inferior, y_{min} , debe ser $x-\alpha$ y no t, para que $A(x) \neq 0$.

De todo lo anterior se concluye que A(x) en la ec.(40) toma la forma:



FIGURA 8.

Similarmente, en la fig. 4 se muestra la situación de los límites de integración que aparecen en A'(x). De acuerdo a la definición de K(x,y)

$$A'(x) = 0 - , \forall x < R_1 - \frac{3}{2}a$$
 (45)

donde $R_1 = t + \alpha/2$ representa al radio interno del capilar.

En la fig. 5 se ilustra la situación en que el ion x no se encuentra en contacto con la pared interna, pero $x > R_1 - 3\alpha/2$. Por lo tanto es claro que necesariamente el valor máximo del límite superior, y_{max} debe ser $x+\alpha$ y no $t+d+\alpha$, para que A'(x) $\neq 0$.

Por lo tanto, A'(x) en la ec. (42) toma la forma:

$$A'(x) = -f \int_{t} K(x,y) dy ; R_{t} - \frac{3}{2} a \le x \le R_{t} - \frac{a}{2}$$
 (46)



FIGURA 4.



FIGURA 5.

Obtenidas las expresiones finales para A(x) y $A^{*}(x)$, regresemos a los kerneles K(x, y) y L(x, y). Sustituyendo la ec. (7) en la expresión de K(x, y), ec. (32), tendremos

$$\int d\varphi \int C_{s}(s) dz = - \int \left[C, J, +6\eta C, J, +\frac{1}{2}\eta C, J_{s} \right] d\varphi$$
(47)

En donde

$$J_{o} \equiv \int_{0}^{2} dz \qquad (4Ba)$$

$$J_{i} \equiv \int_{0}^{2} S dz \qquad (4Bb)$$

(**1**

$$J_{3} \equiv \int_{a}^{z} S^{3} dz \qquad (4Bc)$$

Entonces, K(x,y) toma la forma:

$$K(x,y) = \begin{cases} 0 & ; & y < x-a \\ -4y \int_{12}^{y} [C, J_{a} + 6\eta C_{a} J_{i} + \frac{1}{2}\eta C_{a} J_{a}] d\phi ; & x-a \le y \le x+a \\ 0 & ; & y > x+a \end{cases}$$

En cuanto a las integrales que aparecen en L(x,y), ec.(37), sustituyendo en ésta la ec.(8),

$$\int_{a}^{a} d\varphi \left(C_{a}^{sr}(s) dz = \frac{e^{2}\beta}{e} \int_{a}^{a} \left[J_{2} - \frac{2\Gamma}{(1+\Gamma\alpha)} J_{0} + \frac{\Gamma^{2}}{(1+\Gamma\alpha)^{2}} J_{0} \right] d\varphi$$
(50)

donde

$$J_2 \equiv \int_{a}^{a} \frac{1}{s} dz \qquad (51)$$

Entonces, L(x,y) toma la forma:

$$L(x,y) = \begin{cases} 4y e^{2}\beta \left(\int_{2}^{y} -\frac{2\Gamma}{(1+\Gamma a)} \int_{0}^{y} + \frac{\Gamma^{2}}{(1+\Gamma a)^{2}} \int_{0}^{y} d\psi; x \cdot a \leq y \leq x + a \\ 0 & ; y > x + a \end{cases}$$
(52)

Haciendo las integrales indicadas en las ecs. (48a)-(48c) y (51) obtenemos, (ver Apéndice C)

$$J_{o} = \sqrt{a^{2} - \chi^{2} - y^{2} + a \times y \cos \varphi}$$
(53a)

$$J_{1} = \frac{\alpha}{2} \sqrt{a^{2} - x^{2} - y^{2} + 2xy} \cos \varphi + (53b)$$

$$\frac{1}{2} (x^{2} + y^{2} - 2xy \cos \varphi) \ln \left[\frac{\sqrt{a^{2} - x^{i} - y^{i} + 2xy \cos \varphi} + a}{\sqrt{x^{2} + y^{2} - 2xy \cos \varphi}} \right]$$

$$\int_{2} = \ln \left[\frac{a + \sqrt{a^{2} - x^{i} - y^{2} + 2xy \cos \varphi}}{\sqrt{x^{2} + y^{2} - 2xy \cos \varphi}} \right]$$
(53c)

$$J_{3} = \frac{a}{4} \left[a^{2} + \frac{3}{2} (x^{2} + y^{2} - 2xyCos\varphi) \right] \sqrt{a^{2} - x^{2} - y^{2} + 2xyCos\varphi}$$

$$+ \frac{3}{8} (x^{2} + y^{2} - 2xyCos\varphi)^{2} lm \left[\frac{a + \sqrt{a^{2} - x^{2} - y^{2} + 2xyCos\varphi}}{\sqrt{x^{2} + y^{2} - 2xyCos\varphi}} \right]$$
(53d)

Conocidos todos y cada uno de los términos que aparecen en los kerneles, volvamos a las expresiones generales para $g_{\alpha\nu}(x)$.

Sustituyendo las ecs. (39a-b) y (40) en la ec. (20), tendremos que para $x \ge t+d+a/2$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{ex}(\mathbf{x}) &= \exp\left\{\frac{4\pi\rho e Z_{x}}{\epsilon} \left[(t+a/s) \mathcal{O}_{t} + (t+d+a/z) \mathcal{O}_{s} \right] \ln \mathbf{x} + \right. \\ & \left. \int_{t+d+a}^{\infty} K(\mathbf{x},\mathbf{y}) \mathcal{P}_{ex}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + A(\mathbf{x}) + \mathcal{Z}_{x} \int_{t+d+a}^{\infty} L(\mathbf{x},\mathbf{y}) \mathcal{P}_{ed}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \right. \end{aligned}$$
(54)
$$& + 2\pi\rho e^{t} \mathcal{Z}_{x} \int_{\epsilon}^{\infty} \ln\left[\frac{\mathbf{x}^{2} + \mathbf{y}^{2} + |\mathbf{x}^{2} - \mathbf{y}^{2}|}{2} \right] \mathcal{P}_{ed}(\mathbf{y}) \mathbf{y} d\mathbf{y} \right\}$$

Sustituyendo las ecs. (41a-b) y (42) en la ec. (21), tendremos que para $0 \le x \le t + a/2$:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{x}(x) &= \exp\left\{\frac{4\pi\beta e^{2x}}{\epsilon} \left[(t+a/2)G_{t} + (t+d+a/2)G_{0} \right] \ln(t+a/2) \\ &+ \frac{4\pi\beta e^{2x}}{\epsilon} (t+d+a/2)G_{0} \ln\left(\frac{t+d+a/2}{t+a/2}\right) + (55) \right. \end{aligned}$$

(K(x,y) frs(y) dy + A'(x)+Z, ((X,y) fraly) dy + 2 TIPEZr (m [x+y+1x-y+] fully) y dy

Estas dos ecuaciones son de importancia ya que nos permitirán conocer la estructura del líquido dentro y fuera del capilar. Como puede observarse se encuentran expresadas en términos de las densidades de carga superficial σ_0 y σ_t . Además, y en razón de sus últimos términos en las exponenciales, ambas expresiones están acopladas. Es decir, para conocer la estructura de la doble capa interna al capilar necesitamos conocer la doble capa externa a él, y viceversa.

Lo que haremos ahora es reexpresar las ecs. (54) y (55) en términos de los potenciales electrostáticos promedios en las paredes del capilar, o bien, en términos de combinaciones de potenciales y densidades de carga.

Haciendo uso de la ec. (57-A) [Ec.(57) del Apendice A], en la

$$g_{ar}(x) = exp\left\{-\frac{4\pi e^{2}}{\epsilon}\int_{\varepsilon}^{\infty} \int_{\varepsilon}^{\infty} \int_$$

$$+A(x) + Z_{s} \int L(x,y) fart(y) dy +$$

(56)

$$\frac{\partial \pi \beta e^2 \partial s}{\partial \epsilon} \int m \left[\frac{x^2 + y^2 + 1x^2 - y^2}{2} \right] \int_{e^2} (y) y \, dy$$

agrupando el primer y último término de la exponencial, y recordando que para $t \le x \le t + d + a$, $\rho_{od}(y) = 0$, tendremos que

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{d\delta}(\mathbf{x}) &= \exp\left\{\frac{\partial \pi \beta e^{2} \mathcal{Z}_{\mathbf{x}}}{\mathcal{E}} \int_{0}^{t} \ln\left[\frac{\mathbf{x}^{2} + \mathbf{y}^{2} + \mathbf{x}^{2} - \mathbf{y}^{2}}{\partial \mathbf{x}^{2}}\right] \int_{0}^{t} \mathcal{G}(\mathbf{y}) \mathbf{y} d\mathbf{y} + \right. \\ \left. \partial \overline{\pi \rho e^{2} \mathcal{Z}_{\mathbf{x}}} \int_{0}^{\infty} \ln\left[\frac{\mathbf{x}^{2} + \mathbf{y}^{2} + \mathbf{x}^{2} - \mathbf{y}^{2}}{\partial \mathbf{x}^{2}}\right] \int_{0}^{t} \mathcal{G}(\mathbf{y}) \mathbf{y} d\mathbf{y} + \\ \left. \left. \int_{0}^{\infty} \mathcal{K}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \int_{\mathbf{x}}^{t} (\mathbf{y}) d\mathbf{y} + A(\mathbf{x}) + \mathcal{Z}_{\mathbf{x}} \int_{0}^{\infty} L(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \int_{\mathbf{x}}^{t} \mathbf{y} d\mathbf{y} \right\} \end{aligned}$$
(57)

En cuanto al primer término de la exponencial, como $x \ge t + d + a/2$ y $0 \le y \le t$, entonces $|x^2 - y^2| = x^2 - y^2 y$ $\int m \left[\frac{x^2 + y^2 + /x^2 - y^2 /}{ax^3} \right] = 0$ (58)

luego entonces $g_{\alpha\gamma}(x)$ se reduce a:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{ds}(\mathbf{x}) &= \exp\left\{\frac{\partial \overline{\Pi} \mathcal{B} e^{2} \mathcal{Z}_{\mathbf{x}}}{\mathcal{E}} \int_{t+d+\alpha}^{\infty} \ln\left[\frac{\mathbf{x}^{2} + \mathbf{y}^{2} + /\mathbf{x}^{2} \cdot \mathbf{y}^{2}}{2\mathbf{x}^{2}}\right]_{\mathbf{x}}^{2}(\mathbf{y})\mathbf{y}d\mathbf{y} \\ &+ \left(\frac{\kappa}{\kappa}(\mathbf{x}, \mathbf{y})\mathcal{B}_{1}(\mathbf{y})\right)\mathbf{y}d\mathbf{y} + \mathcal{A}(\mathbf{x}) \end{aligned}\right.$$

(59)

+ $\int R(X,y) f_{xs}(y) dy + M$ t+d+a+ $Z_{x} \int L(X,y) f_{xd}(y) dy$ t+d+a

Sumando y restando la ec. (53-A) y agrupando términos, obtenemos

 $\mathcal{J}_{xs}(\mathbf{x}) = \exp\left\{-e\beta z_{s} \left(f_{0} + \int H(\mathbf{x}, y) \rho_{s}(y) dy + z_{s} \right) \mathcal{L}(\mathbf{x}, y) \rho_{s}(y) dy + A(\mathbf{x}) \right\}_{(60)}$

donde

У

$$\mathcal{L}(x,y) = \begin{cases} f(x,y) & , \ y < x - \alpha \\ f(x,y) + f(x,y) & , \ x - \alpha \le y \le x + \alpha \\ f(x,y) & , \ y > x + \alpha \end{cases}$$
(61)

$$f(x,y) = \frac{\partial \pi \beta e^2}{\varepsilon} y \ln \left[\frac{(t+d+a/z)^2 (x^2+y^2+1x^2-y^2)}{2x^2y^2} \right]$$
(62)

Haciendo uso de la ec. (57-A) en la ec. (55), similarmente para $0 \le x \le t + \alpha/2$

$$\mathcal{G}_{as}(x) = exp \left\{ -epz_{s} + \frac{t}{4} + \int K(x,y) f_{s}(y) dy + z_{s} \int L'(x,y) f_{w}(y) dy + A'(x) \right\}_{(63)}$$

donde

$$\mathcal{L}'(x,y) = \begin{cases} f'(x,y) &, y \ge x - \alpha \\ L(x,y) + f'(x,y) &; x - \alpha \le y \le x + \alpha \\ f'(x,y) &, y > x + \alpha \end{cases}$$
(64)

У

$$f'(x,y) = \frac{2\pi\beta e^2}{\epsilon} y \ln \left[\frac{x^2 + y^2 + 1x^2 - y^2}{2(t + \alpha/2)^2} \right]$$
(65)

Las ecs. (60) y (63), al igual que las ecs. (54) y (55), nos permitirán conocer la estructura del líquido en las vecindades del capilar, sin embargo a diferencia de éstas, las ecs. (60) y (63) estan desacopladas, es decir, cada una depende de su propia región. Como veremos en el capítulo III, estas serán las expresiones con las que trabajaremos para conocer la estructura del electrolíto en el interior del capilar.

Podemos obtener diferentes expresiones para las $g_{\alpha\gamma}(x)$'s, dependiendo del conjunto de parámetros que se escojan. El procedimiento es esencialmente el mismo que el mostrado anteriormente y no se desarrollará aquí. Algunas de las expresiones que se pueden obtener se incluyen en el resumen presentado al final del capítulo. Sin embargo en este trabajo nos limitaremos al caso de las ecs. (60) y (63).

II.2. El caso límite de iones puntuales.

En esta sección mostraremos que al considerar a los iones como puntuales, límite $\alpha \rightarrow 0$, la distribución de iones alrededor de las paredes internas y externas al capilar, se reducen a las correspondientes ecuaciones no-lineales de PB^{(22),(40)}.

En el límite de $a \neq 0$, ver ecs. (32), (37), (40) y (42), A(x) = A'(x) = K(x,y) = L(x,y) = 0. Por lo tanto las ecs. (54) y (55) se reducen a:

$$g_{ax}(x) = exp\left\{\frac{\partial \Pi \beta e^{2} \partial r}{\epsilon} \int_{trdra}^{\infty} \left[lm \left[\frac{\chi^{2} + y^{2} + 1\chi^{2} - y^{2}}{\partial \chi^{2}} \right] f^{ad}(y) y \, dy \right\}$$

$$(66)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{J}(x) &= \exp\left\{\frac{\partial TTBe^{2}Zr}{\mathcal{E}}\int_{-\infty}^{\infty} m\left[\frac{x^{2}+y^{2}+1x^{2}-y^{2}}{\partial(t+a/2)^{2}}\right]_{-\infty}^{\infty} \mathcal{J}(y)y\,dy + 2\overline{\Pi}Be^{2}Zr} \times \\ &\int_{-\infty}^{\infty} m\left(\frac{y}{t+a/2}\right)_{-\infty}^{2} \mathcal{J}(y)y\,dy + \frac{4\Pi}{\mathcal{E}}Be^{2}Zr}\left(\frac{t+a+a/2}{\partial}\right) \mathcal{O}_{0} \times \\ &\int_{-\infty}^{\infty} m\left[\frac{t+a+a/2}{t+a/2}\right]_{-\infty}^{2} \mathcal{J}(y)y\,dy + \frac{4\Pi}{\mathcal{E}}Be^{2}Zr}\left(\frac{t+a+a/2}{\partial}\right) \mathcal{O}_{0} \times \end{aligned}$$

$$(67)$$

Las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como, 👘

 $\mathcal{G}_{AB}(\mathbf{x}) = \exp\left\{-\frac{4\pi\rho e^2 \mathcal{Z}_{B}}{\mathcal{E}} \int m\left(\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{y}}\right) \mathcal{G}_{AB}(\mathbf{y}) \mathbf{y} d\mathbf{y}\right\}$ (68) x2++++a/2

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{as}(\mathbf{x}) &= \exp\left\{-e\beta \, 2s \left[\mathcal{U}_{t} + \frac{4\pi e}{\varepsilon} \ln\left(\frac{t+a/s}{\mathbf{x}}\right)\right]_{pad}(y) y \, dy \quad (67) \\ &+ \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{\mathbf{x}}^{t} \left(\frac{x}{y}\right)_{pad}(y) y \, dy \right] \right\} \quad 0 \leq x \leq t + \frac{a/s}{\varepsilon} \end{aligned}$$

Finalmente, utilizando las ecs. (47-A) y (51-A) se obtiene

$$g_{48}(x) = exp\left\{-e\beta z_8 \left(\frac{1}{5}(x)\right\}\right\}$$
 (70)
 $x_2 t + d + \frac{a}{2}$

$$g_{uv}(x) = exp\{-epz_v, 4, (x)\}$$
 (71)
 $0 \le x \le t + a/2$

II.2. El caso límite de un capilar de radio infinito.

En esta sección mostraremos que para el caso límite de capilares muy grandes, $R_1 \rightarrow \infty$, los perfiles de densidad para las regiones interna y externa del capilar se reducen a el perfil en la vecindad de una superficie plana⁽²²⁾.

De las ecs. (60) - (62). para $x \ge i + d + \alpha/2$ la expresión del perfil de densidad toma la forma: ∞

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{ab}(\mathbf{x}) &= e \times p \left\{ -ep z_* \mathcal{J}_o + \frac{2\pi p e^2 z_*}{E} \int ln \left[\frac{[t+d+9/a)^2 (\mathbf{x}^2 + \mathcal{Y}_o^2 + [\mathbf{x}^2 - \mathcal{Y}_o^2])}{2 \times 2g^2} \right] \times \\ \int_{ad}(\mathbf{y}) \mathbf{y} d\mathbf{y} + \int \mathcal{K}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \int_{ab}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \\ \int_{ad}(\mathbf{y}) \mathbf{y} d\mathbf{y} + \frac{1}{2g} \mathcal{K}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \int_{ab}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \\ \end{bmatrix} \\ \end{aligned}$$

Zr {L(x,y)fuly)dy + A(x)}

En la fig. 6 se muestra un corte transversal del capilar y en el se motiva el siguiente cambio de variables:





(72)

FIGURA G. CORTE TRANSVERSAL DEL CAPILAR Y CAMBIO DE VARIABLES PARA La region exterior al capilar.

Primeramente, como en la ec.(72) los términos que contienen a los kerneles K(x,y) y L(x,y) dependen básicamente de la forma que tome la expresión para la distancia interiónica s en la geometría del problema Lecs. (32), (37) y (44)], para mostrar que dichos términos se reducen a los correspondientes términos del plano en el límite R_y+ ∞ , basta mostrar que,

$$\lim_{R_{2} \to \infty} S_{\rho} \qquad (73)$$

donde s y s denotan a s para el capilar cilíndrico y el plano ce p respectivamente. Como sabemos,

$$S_{cc} = \chi^2 + \gamma^2 + Z^2 - \lambda \chi \gamma \cos \varphi$$
 (74)

haciendo el cambio de variables mencionado anteriormente,

$$S_{ac}^{2} = (\chi' + R_{s})^{2} + (\chi' + R_{s})^{2} + Z^{2} - 2(\chi' + R_{s})(\chi' + R_{s})(\cos(\frac{l}{\chi' + R_{s}}))$$
(75)

expresando al Cos[$l/(R_{g}+y')$] en su expansión en serie a segundo orden y desarrollando tendremos:

$$S_{ee}^{-} = z^{2} + R_{s}^{2} \left[\frac{1 + \partial x'}{R} + \frac{x'^{2}}{R_{s}^{2}} + 1 + \frac{\partial y'}{R} + \frac{y''}{R_{s}^{2}} \right]^{-}$$
(76)
$$2R_{s}^{2} \left(\frac{1 + x'}{R_{s}} \right) \left(\frac{1 + y'}{R_{s}} \right) + \left(\frac{1 + x'}{R_{s}} \right) \left(\frac{1 + y'}{R_{s}} \right)$$

Sustituyendo el desarrollo binomial para $(1+x^{\prime}/R_{2})^{-1}$ hasta primer orden y agrupando,

$$S_{cc}^{2} = 2^{2} + (\chi'^{2} + \eta'^{2} - \partial \chi' \eta') + l^{2} \left[l + \frac{1}{R_{2}} (\chi' - \eta') - \frac{\chi' \eta'}{R_{2}^{2}} \right]$$
(77)

Finalmente, tomando el límite $R_{2} \rightarrow \infty$, obtenemos la expresión de s en coordenadas rectangulares, es decir la correspondiente expresión para s_o,

$$\lim_{R_{3}\to\infty}S_{cc}^{2}=Z^{2}+(\chi'-\chi')^{2}+l^{2}=S_{p}^{2}$$
(78)

Luego entonces, resta por demostrar si la integral que contiene al logaritmo en la ec. (72), se reduce correctamente en el límite. Haciendo uso del cambio de variable propuesto,

Ø $\int lm \left[\frac{(1 + x'/R_{s})^{2} + (1 + y'/R_{s})^{2} + |(1 + x'/R_{s})^{2} - (1 + y'/R_{s})^{2}|}{2(1 + x'/R_{s})^{2}(1 + y'/R_{s})^{2}} \right] (y'+R_{s}) f_{4s}(y') dy'$

31

Sustituyendo el desarrollo binomial de los términos $(1+x'/R_2)^{-2}$ $(1+y'/R_2)^{-2}$ a primer orden, desarrollando y agrupando, tenemos

 $\int \left| ln \left[1 + \left(\frac{\chi' + \chi'}{R_2} + \frac{1}{2R_2^2} \left(\chi' + \chi' \right) + \left(\frac{\chi' - \chi'}{R_2} + \frac{1}{2R_2^2} \left(\chi' - \chi' \right) \right) \right] \left(\frac{R_2 + \chi'}{R_2} \right) \frac{1}{2R_2^2} \left(\frac{\chi' - \chi'}{R_2} + \frac{1}{2R_2^2} \left(\chi' - \chi' \right) \right) \frac{1}{2R_2^2} \left(\frac{R_2 + \chi'}{R_2} \right) \frac{$ + { (R.-') fis (y') dy'

Expresando al logaritmo en su desarrollo en serie a primer orden:

 $\left(\left[\frac{1}{R_{s}}(\chi'+\chi')+\frac{1}{2R_{s}^{2}}(\chi'^{2}+\chi'^{2})+\frac{1}{R_{s}}(\chi'-\chi')+\frac{1}{2R_{s}^{2}}(\chi'^{2}-\chi'^{2})\right]\right)\right|_{R_{s}}R_{s}(\chi')d\chi'$ (B1) + (O(R-') fasly) dy

uego entonces. $\left(\left[(x'+y')+\frac{1}{\partial R}(x'+y'')+\left[(x'-y')+\frac{1}{\partial R}(x''-y'')\right]\right]\left(1+\frac{y'}{R}\right)_{s}^{2}(y')dy'$ $+ \int O(R^{-i}) \rho_{as}(y) dy'$ (82)

y en el límite $R_2 \rightarrow \infty$,

[x'+y'+ 1x'-y'] fas (y') dy' (83)

Sustituyendo estas expresiones asintóticas en la ec. (72), tenemos

 $\mathcal{J}_{as}(x) = exp\left\{-e\beta^{2s}\psi_{o} + \frac{2\pi\beta e^{2}\varepsilon_{s}}{\varepsilon}\right\} \left[x'+y'+|x'-y'|\right]_{as}(y')dy'+$

+ $\int K(x;y') f_{ss}(y') dy' + A(x') +$ $Z_s \int L(x;y') f_{ss}(y') dy'$

Esta es la expresión para el perfil de densidad de un electrolito en la vecindad de una superficie plana:

En las ecs. (55) y (54c-A), para $0 \le x \le t + \alpha/2$ el perfi[®] de densidad toma la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{ax}(x) &= \exp\left\{-e\beta z_{x}\mathcal{G}_{t}^{t} + \frac{\partial \pi \beta e^{2} z_{x}}{\mathcal{E}} \ln \left[\frac{x^{2} + y^{2} + 1x^{2} - y^{2}}{2(t + q/s)^{2}}\right] \mathcal{G}_{s}(y) y \, dy \\ &+ \int_{t}^{t} K(x, y) \mathcal{G}_{ss}(y) \, dy + A'(x) \\ &+ z_{s} \int_{t}^{t} L(x, y) \mathcal{G}_{sd}(y) \, dy \right\} \end{aligned}$$
(B5)

En la fig. 7 se muestra un corte transversal del capilar y en el se motiva el siguiente cambio de variables:





(84)

FIGURA 7. CORTE TRANSVERSAL DEL CAPILAR Y CAMBIO DE VARIABLES PARA La region interior al capilar.

Como puede observarse, el cambio de variables para la región Interior es el mismo que en el caso para $x \ge t + d + a/2$, sólo que la izquierda del origen de coordenadas. Nuevamente, los términos que contienen a los kerneles se reducen a los correspondientes términos para el caso del perfil de densidad del plano, de tal forma que basta mostrar que la integral que contiene al logaritmo en la ec. (85) se reduce correctamente en el límite $R_{a} + \infty$.

Sustituyendo el cambio de variables en la integral del logaritmo, ésta toma la forma

12

-a/2 $\int lm \left[\frac{(1+2i/R_{r})^{2} + (1+y'/R_{r})^{2} + |(1+2i/R_{r})^{2} - (1+y'/R_{r})^{2} || (R_{r}+y') \beta_{s}(y') dy' \right]_{2}$

Desarrollando y agrupando términos,

 $\int lm \left[1 + \frac{1}{R_{i}} (x' + y') + \frac{1}{2R_{i}^{2}} (x' + y'') + \left| \frac{(x' - y')}{R_{i}} + \frac{1}{2R_{i}^{3}} (x' - y') \right| \frac{R_{i}(1 + y')}{R_{i}} \right] \frac{R_{i}(y')}{R_{i}} d(y') dy'$

Haciendo un desarrollo del logaritmo a primer orden,

 $= \left(\int_{R_{i}}^{L} (x'+y') + \frac{1}{2R_{i}} (x'^{2}+y'^{2}) + \left| \frac{1}{R_{i}} (x'-y') + \frac{1}{2R_{i}} (x'-y'^{2}) \right| R_{i} (1+\frac{y'}{2R_{i}}) R_{i}(y') dy'$ + (O(R, ') fully') dy'

luego entonces, $\int \left[(x'+y') + \frac{1}{2R} (x'^{2}+y'^{2}) + \left| (x'-y') + \frac{1}{2R} (x'^{2}-y'^{2}) \right| (1+y') \right] \mathcal{P}_{ad}(y') dy'$ (B9) + \$ O(R,-') fad (y') dy' , y tomando el límite $R_i \rightarrow \infty$,
{[x'+y'+1x'-y']] fad (y')dy' (90) -00

Sustituyendo esta expreciones asintóticas en la ec. (85), tenemos,

Jus(x') = exp{-eB2, 4 + 217Be22, (x'+y'+1x'-y')] fuly' dy' 13 + $\int K(x',y') \beta_{s}(y') dy' + 2 + (L(x',y')) \beta_{s}(y') dy' + A(x')$

Esta es la expresión para el perfil de densidad del electrolito en las vecindades de una superficie plana.⁽²⁵⁾ RESUMEN DE ALGUNAS EXPRESIONES PARA LOS PERFILES DE DENSIDAD

Forma general:

Para $x \ge t + d + a/2$:

$$\mathcal{G}_{ax}(x) = \exp\left\{-e\beta z_{x}(y + \int K(x,y) \int_{as}(y) dy + z_{x} \int \mathcal{L}(x,y) \int_{au}(y) dy + A(x)\right\}$$

Para $0 \le x \le t + a/2$: $\mathcal{J}_{ux}(x) = \exp\left\{-e^{2x}X + \int_{K(x,y)}^{t} \mathcal{J}_{us}(y) dy + \frac{2}{2x} \int_{u}^{t} \mathcal{J}(x,y) \mathcal{J}(x,y) dy + \frac{2}{2x} \int_$

donde: $A(x) = -\int_{x}^{y} K(x,y) dy \qquad \forall R + q_{b} \leq x \leq R + 3ba \\ A(x) = -\int_{x}^{y} K(x,y) dy \qquad \forall R, -3ba \leq x \leq R, -9b \\ K(x,y) = \begin{cases} -4y \int_{x}^{y} [[c, J_{b} + b\eta G J_{a} + \frac{1}{2}\eta G_{a} J_{a}] dy \ j \ x - a \leq y \leq x + a \\ 0 \ j \ y > x + a \end{cases}$ $L(x,y) = \begin{cases} \frac{4e^{i}B}{e^{i}} y \int_{x}^{y} [J_{b} - \frac{2\Gamma}{(1+\Gamma a)} J_{a} + \frac{\Gamma^{i}}{(1+\Gamma a)} J_{a}] dy \ j \ x - a \leq y \leq x + a \end{cases}$ $Z(x,y) = \begin{cases} L(x,y) + f(x,y) \ j \ x - a \leq y \leq x + a \\ f(x,y) \ j \ x - a \leq y \leq x + a \end{cases}$

; y<x-a f'(x,y) $\mathcal{L}'(x,y) = \begin{cases} f(x,y) + f'(x,y) &; x - a \leq y \leq x + a \\ f'(x,y) + f'(x,y) &; y > x + a \end{cases}$

y con ψ , χ , f(x,y) y f'(x,y) de acuerdo a los siguientes casos, segun las ecuaciones del Apéndice A empleadas:

I. Driginales: $\begin{aligned}
\left(\int_{a}^{a} -\frac{4\pi}{e} \left[\left[\left(t + \frac{9}{2} \right) G_{t} + \left(t + \frac{1}{2} + \frac{9}{2} \right) G_{0} \right] - \frac{2\pi e}{e} \int_{a}^{a} \left[\int_{a}^{b} \left[\frac{x^{2} + y^{2} + 1x^{2} - y^{2} \right]}{a} \right]_{a}^{a} (y) y dy \\
\left(\chi = -\frac{4\pi}{e} \int_{a}^{b} \left[\left[\left[\left(t + \frac{9}{2} \right) G_{t} + \left(t + \frac{1}{2} + \frac{9}{2} \right) G_{0} \right] \right]_{a}^{b} (t + \frac{9}{2}) - \frac{4\pi}{e} \left[\left(t + \frac{1}{2} + \frac{9}{2} \right) \right]_{a}^{b} (y) y dy \\
- \frac{2\pi e}{e} \int_{a}^{b} \left[\frac{x^{2} + y^{2} + 1x^{2} - y^{2}}{a} \right]_{a}^{b} \left[\int_{a}^{b} (y) y dy \\
f(x, y) = 0 \\
f'(x, y) = 0 \\
\text{II. Usando las ecs. (57-A), (53-A) y (54c-A):} \\
\left(\chi = \frac{4}{e} \right) \\
\chi = \frac{4}{e} \\
f(x, y) = \frac{2\pi e}{e} y \ln \left[\frac{\left[\frac{t}{t} + \frac{1}{2} + \frac{9}{2} \right]^{2} (x^{2} + \frac{y^{2} + 1x^{2} - y^{2}}{a} \right]}{2x^{2} y_{-}^{4}} \right]
\end{aligned}$

$$f'(x,y) = \frac{2\pi\beta e^2}{\epsilon} y \ln \left[\frac{\chi^2 + y^2 + |\chi^2 - y^2|}{2(t + \frac{\alpha}{2})^2} \right]$$

IV. Usando las ecs (52-A) y (55-A):

 $\chi = \psi_{\mu}$ $f(x,y) = \frac{2\pi\beta e^2}{e^2} y \ln \left[\frac{(t+d+a)^2 (x^2+y^2+1x^2-y^2)}{ax^2 y^2} \right]$ $f'(x,y) = \frac{\partial \pi \beta e^2}{\epsilon} y \ln \left[\frac{x^2 + y^2 + 1x^2 - y^2}{\partial t^2} \right]$

Como puede observarse de las expresiones para los perfiles de densidad presentado en el resumen del Capítulo II, éstas son ecuaciones integrales no-lineales y su solución requiere del uso de métodos numéricos. Como veremos posteriormente en nuestro sistema particular utilizaremos el método de elemento finito (MEF) en la versión de colocación. La conveniencia de este método en la solución de ecuaciones integrales similares ha sido demostrado en el pasado^{(23),(24)}.

III.1. Método de elemento finito.

Existen diferentes caminos para resolver ecuaciones integrales aproximadas que sirven como base del Método de Elemento Finito (MEF). Dentro de estas alternativas⁽²⁵⁾ podemos mencionar el método de Rayleigh-Ritz, el cual se basa en el cálculo de Variaciones, o bien el método de Galerkin, el cual es un caso particular de un método más general conocido como el Método de Residuos Pesados. La esencia del MEF,a través del Método de Residuos Pesados, consiste en reducir un sistema de ecuaciones integrales o diferenciales a un sistema de ecuaciones algebraicas, mediante la división del dominio del problema en un conjunto de subdominios o **elementos**, elegidos convenientemente y bajo ciertos criterios que señalamos a continuación.

Consideremos la siguiente ecuación general,

$$Lu(x) = f(x)$$

(1)

definida sobre el dominio acotado B, y donde L es un operador

que actúa sobre cierta función desconocida u(x) para generar la función conocida f(x).

Sea $\{\phi_i\}$ un conjunto completo de funciones base linealmente independientes que satisfacen las condiciones a la frontera homogeneas, con las cuales construimos la función prueba siguiente:

Si proponemos a esta función como solución al problema planteado en la ec. (1), en vista de que $\tilde{u}(x)$ es sólo una combinación parcial de los elementos de la base, dicha solución será aproximada. Luego entonces

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) - \mathbf{f}^{(\mathbf{x})} \neq \mathbf{0}$$

o bieň, si definimos a $\mathcal{R}(x)$ como el residuo de la ecuación, tendremos:

$$\hat{L}\hat{u}(x) - f(x) = \mathcal{R}(x)$$
⁽³⁾

Obviamente, si la función prueba fuera la solución exacta, dicho residuo se anularía, lo cual sería posible si la combinación lineal propuesta en la ec. (2) fuese completa.

El método de residuos pesados, consiste en forzar a que el residuo $\mathcal{R}(x)$ se anule en promedio de acuerdo a ciertas funciones peso, que denotaremos por $w_i(x)$, dentro del dominio de definición B. Es decir,

$$\int_{B} \mathcal{R}(x) \omega_{i}(x) dx = 0 \quad , i = 1, 2, ..., M \quad (4)$$

de donde tendremos M ecuaciones, que junto con las condiciones a la frontera, en principio nos permitirán obtener los valores de los coeficientes ω_i de la combinación lineal en la ec. (2), y con ello la solución aproximada al problema.

Podríamas decir que lo anterior es en términos generales la esencia del Método de Residuos Pesados. Sin embargo, dependiendo de la selección de las funciones peso,tendremos diferentes versiones de dicho método⁽²⁵⁾, dentro de las cuales se encuentran las siguientes:

i)Versión de colocación: Consiste en seleccionar M puntos x_i en B y considerar como funciones peso a las funciones delta de Dirac en dichos puntos, a saber:

$$\omega_i(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \tag{5}$$

12

las cuales tienen la propiedad de reducir el problema a evaluar los residuos sólo en los puntos de colocación x_i .

(i) Versión de Minimos Cuadrados: Consiste en seleccionarcomo funciones peso las siguientes,

$$\omega_{i}(\mathbf{x}) = p(\mathbf{x}) \frac{\partial \mathcal{R}(\mathbf{x})}{\partial \omega_{i}} \tag{6}$$

donde p(x) es una función definida positiva arbitraria. Esta versión tiene-la peculiaridad de ser equivalente a minimizar el integrando con el cuadrado del residuo, respecto a los coeficientes ú, de la función prueba.

iii) Versión de Galerkin: Consiste en seleccionar como funciones prueba, precisamente a las funciones base de la combinación lineal de la ec. (2):

$$\omega_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{x}) \tag{7}$$

que en otra interpretación, es equivalente a pedir la ortogonalidad del residuo $\Re(x)$ con todas las funciones base ϕ_i

(*t*=1, 2, ..., M).

La idea central del MEF, es que З· funciones base puedan ser definidas por pedazos sobre as subregiones del dominio llamados elementos finitos. Y que sobre ada subdominio, la función base tome una forma muy sencilla, como: son los polinomios de primeros ordenes. Para construir las funciones base, primeramente se divide el dominio B de la función en un cierto número finito de elementos de longitud arbitraria, y cuya selección dependerá del problema concreto a resolver. A los puntos de partición del dominio se les denominan nodos, y al conjunto de elementos y puntos nodales, que constituirán el dominio del problema aproximado, se le conoce como malla del elemento finito. En la fig. 1 se ilustran las definiciones anteriores.



FIGURA 1.

Construida la malla en cuestión, se construye un conjunto de funciones base bajo los siguientes criterios fundamentales:

 Las funciones base se generarán a través de funciones sencillas definidas por pedazos —elemento por elemento— de la salla.

tt) Las funciones base se seleccionan de tal forma que los coeficientes ω_i que definen la solución aproximada $\hat{u}(x)$, coincidan con los valores de la solución exacta en los nodos de la malla.

Con estos criterios, es relativamente sencillo construir las funciones base deseadas. Usualmente se seleccionan de tal forma que estas sean polinomios de algun orden, generalmente los mas sencillos. En lo que a nuestro trabajo se refiere, se han seleccionado funciones base cuadráticas, obtenidas de proponer un polinomio de segundo orden para cada elemento, y definir un punto auxiliar dentro del elemento en cuestión, con el objetivo de poder evaluar las tres constantes que aparecen en la forma general de un polinomio de orden dos $(y=a+bx+cx^2)$. Específicamente, haciendo uso de la coordenada local ξ definida como,

$$\xi = \frac{2x - \chi_r - \chi_s}{\chi_s - \chi_r}$$
(B)

donde $x_{\mathbf{r}} \neq x_{\mathbf{p}}$ representan las posiciones de los nodos izquierdo yderecho que delimitan al elemento finito en cuestion, ver fig. 2a, las funciones base cuadráticas para cada elemento finito que conforme la malla seleccionada son las siguientes⁽²⁵⁾

$$\Phi_{i}^{e}(\xi) = \frac{1}{2}\xi(\xi - 1)$$

$$\Phi_{i}^{e}(\xi) = 1 - \xi^{2}$$

$$\Phi_{3}^{e}(\xi) = \frac{1}{2}\xi(\xi + 1)$$
(9)

donde, $-1 \leq \xi \leq 1$. En la fig. 2b se muestran las gráficas correspondientes a las funciones base especificadas en la ec. (9).



Pasemos ahora a aplicar todo lo anterior al sistema de ecuaciones para el capilar cilíndrico, dejando para una sección posterior la construcción concreta de la malla a nuestro problema.

III.2. Aplicación del método de elemento finito a la ecuación de cadena hipertejida.

En el capítulo II, obtuvimos:

 $g_{ax}(x) = \exp\{-e_{32}, q_{s} + \int K(x, y)f_{as}(y)dy + 2x\int L(x, y)f_{as}(y)dy + A(x)\}$ (11-44) $x \geq t + d + a/2$

 $g_{ax}(x) = exp\{-e\beta z_{s}(f_{t} + K(x,y))f_{s}(y)dy + Z_{s}(x,y)f_{s}(y)dy + A(x)\}_{(11)}$ -51) t+a/2

donde todas las cantidades que en ellas aparecen fueron definidas en el capítulo anterior.

Como puede observarse estas dos ecuaciones tienen un aspecto similar,_de tal forma que haremos un tratamiento único de la. aplicación del MEF, haciendo uso de las siguientes definiciones:

Con estas definiciones podemos escribir de forma compacta el perfil de densidades, como

L

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{as}(\mathbf{x}) &= \exp\left\{-e\beta z_{\mathbf{x}}\mathcal{G} + \int_{\mathbf{x}'}^{\mathbf{x}} \mathcal{K}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \mathcal{G}_{as}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \\ & + z_{\mathbf{x}} \int_{\lambda}^{\mathbf{y}'} \mathcal{K}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \mathcal{G}_{as}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \mathcal{A}_{s}(\mathbf{x}) \right\} \end{aligned} \tag{11}$$

s'

Sustituyendo las ecs. (II-Ba) y (II-Bb) en la ec. (11) y recordando que $h_{\alpha\gamma}(x) = g_{\alpha\gamma}(x) + 1$, tendremos:

$$h_{av}(x) = \exp\left\{-e\beta z_{*} \mathcal{L} + \int_{x'}^{\beta'} K(x,y) \sum_{m=1}^{n} f_{m} h_{sm}(y) dy + \int_{x'}^{\beta'} \lambda(x,y) \sum_{m=1}^{n} f_{m} Z_{m} h_{sm}(y) dy + \mathcal{L}(x) \right\} - 1$$
(12)

la cual hace evidente el hecho de que conocer $h_{\alpha\gamma}(x)$ implica resolver un sistema de ecuaciones integrales no-lineales, lo cual no es un problema sencillo ni la ruta para obtener la solución es única. Al respecto aquí se aplicará específicamente el MEF con el criterio de colocación.

Supongamos que $h_{\alpha\gamma}(x)$ se puede expresar como una combinación lineal de las funciones base $\phi(x)$

$$h_{xx}(x) = \sum_{k'=1}^{N} \omega_{xk'} \phi_{k'}(x) \qquad (13)$$

que al sustituirla en la ec. (12), toma la forma,

$$\sum_{k=1}^{N} \omega_{x,k} \varphi_{k}(x) = \exp\left\{-e\beta z_{s} (1 + \sum_{m=1}^{n} p_{m} \sum_{k'=1}^{N} \omega_{mk'} \int K(x,y) \varphi_{k}(y) dy + z_{s} \sum_{m=1}^{n} p_{m} z_{m} \sum_{k'=1}^{N} \omega_{mk'} \int \lambda(x,y) \varphi_{k}(y) dy \right\}$$

$$+ z_{s} \sum_{m=1}^{n} p_{m} z_{m} \sum_{k'=1}^{N} \omega_{mk'} \int \lambda(x,y) \varphi_{k}(y) dy$$

$$+ z_{k}(x) \left\{-1\right\}$$

Definiendo a los kerneles $K_{k'}(x) \neq L_{k'}(x)$ como,

$$K_{\pi'}(x) = \int_{a}^{c} K(x,y) \phi_{a}(y) \, dy \qquad (15)$$

$$L_{\mathbf{x}'}(\mathbf{x}) = \int \lambda(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \Phi_{\mathbf{x}'}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \qquad (16)$$

y sustituyendo en la ec. (14), tendremos:

 $\sum_{n=1}^{\infty} \omega_{n}(\mathbf{x}) = \exp\{-e\beta \mathbf{z}_{\mathbf{x}}\mathbf{y} + \sum_{n=1}^{\infty} p_n \sum_{n=1}^{\infty} \omega_{n\mathbf{x}} \cdot \mathbf{k}(\mathbf{x})\}$ + Zr 2 fm 2m 2 wm + L (x) + (17) $\mathcal{A}(x) \left\{ -1 \right\}$

Como de acuerdo al criterio o método de colocación⁽²⁵⁾, habría que multiplicar por la delta de Dirac e integrar en el dominio

donde se ha hecho uso de que $\phi_k(x_k) = \delta_{kk'}$.

La ecuación anterior muestra el hecho mencionado en la introducción del capítulo al respecto de que el MEF permite reducir el sistema de ecuaciones integrales no-lineales a un algebraicas no-lineales 🗧 para sistema de ecuaciones 105 coeficientes w de la combinación lineal. Al resolver dicho sistema algebraico, coñoceremos los valores de la función de distribución $h_{\alpha \gamma}(x)$ en los nodos de la malla selecionada y de la cual hablaremos posteriormente. Observemos que en la ec.(18) γ y m varían dependiendo del número de especies diferentes en el solvente. En nuestro caso particular nos reduciremos a sólo dos especies: iones positivos y negativos. Por otra parte, k y k' variarán dependiendo del número de nodos de la malla.

III.3. Sistemas de Ecuaciones Algebraicas.

Para obtener la solución numérica del sistema de ecuaciones no-lineales al que hemos llegado, ec. (18), aplicaremos el Método de Newton⁽²⁶⁾ para sistemas no-lineales que en general establece lo que se señala a continuación.

Sea el sistema no-lineal de ecuaciones el siguiente:

$$f_{1}(\chi_{1},\chi_{2},...,\chi_{n}) = 0$$

$$f_{2}(\chi_{1},\chi_{2},...,\chi_{n}) = 0$$

$$(17)$$

$$f_{1}(\chi_{1},\chi_{2},...,\chi_{n}) = 0$$

donde cada función f_i transforma el espacio n-dimensional R_n , en la recta real R.

Resulta conveniente reescribir el sistema anterior de forma vectorial. Sea $F(x_1, x_2, ..., x_n)$ tal que,

$$\vec{F}(x_{1}, \chi_{2}, ..., \chi_{n}) = \left[f_{1}(x_{1}, ..., \chi_{n}), f_{2}(x_{1}, ..., \chi_{n}), ..., f_{n}(x_{1}, ..., \chi_{n}) \right]$$
(20)

y $x = (x_1, x_2, ..., x_n)$, entonces el sistema de ecuaciones (19) queda expresado como,

 $\vec{-}(\vec{x}) = 0$ ⁽²¹⁾

El método de Newton, que es iterativo, establece que los valores de las variables × en la r-ésima iteración están dados por:

$$\vec{X}^{(r)} = \vec{X}^{(r-1)} - \vec{J}(\vec{X}^{(r-1)}) \vec{F}(\vec{X}^{(r-1)})$$
(22)

Donde, **J**(x^(r-1)) es la matriz Jacobiana del sistema de ecuaciones no-lineales, evaluada para los valores correspondientes de las

variables en la (r-1)-ésima iteración, y $x^{(r-1)}$ son los valores de las variables en la (r-1)-ésima iteración.

Como el algoritmo de la ec. (22) requiere la inversión de la matriz Jacobiana en cada iteración, y esto requiere mucho tiempo de cómputo, resulta conveniente expresar dicho algoritmo de forma más adecuada. Definamos al vector $\mathbf{y}(y_i, y_2, ..., y_n)$ tal que,

$$\mathbf{J}(\vec{\mathbf{X}}^{(m)})\vec{\mathbf{Y}}^{(m)} = -\vec{\mathbf{F}}(\vec{\mathbf{X}}^{(m)})
 (23)$$

Luego entonces el sistema de ecuaciones (22) queda expresado como:

$$\overrightarrow{X}^{(r+1)} = \overrightarrow{X}^{(r)} + \overrightarrow{Y}^{(r)}$$
(24)

En síntesis, para resolver el sistema de ecuaciones no-lineales *(21) por el método de Newton, se requiere que en la (r+1)-ésima iteración se efectuen los siguientes dos pasos:

()Resolver el sistema lineal:

$$\mathbf{J}(\vec{\mathbf{x}}^{(m)})\vec{\mathbf{y}}^{(m)} = -\vec{\mathbf{F}}(\vec{\mathbf{x}}^{(m)})$$
⁽²⁵⁾

_ 11)Efectuar la suma:

$$\vec{X}^{(r+1)} = \vec{X}^{(r)} + \vec{Y}^{(r)}$$

(26)

En nuestro caso partícular, el sistema no-lineal de ecuaciones es el siguiente:

$$(\omega_{i_1} - f_{i_1}(\omega_{i_1}, \omega_{i_2}, \dots, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \dots, \omega_{i_N}) + | = 0$$

$$(\omega_{i_1} - f_{i_2}(\omega_{i_1}, \omega_{i_2}, \dots, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \dots, \omega_{i_N}) + | = 0$$

$$(27)$$

$$(\omega_{i_1}, \omega_{i_2}, \dots, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \omega_{i_N}, \dots, \omega_{i_N}) + | = 0$$

$$(\omega_{2n} - f_{2n} (\omega_{11}, \omega_{12}, \dots, \omega_{2n}, \omega_{2n}, \omega_{2n}, \dots, \omega_{2n}) + 1 = 0$$

$$(\omega_{2n} - f_{2n} (\omega_{11}, \omega_{2n}, \dots, \omega_{2n}, \omega_{2n}, \omega_{2n}, \dots, \omega_{2n}) + 1 = 0$$

el cual fue desarrollado de la ec. (18) y en donde hemos denotado

Obsérvese que en las dos últimas ecuaciones ya se ha hecho uso explícito de que nos estamos restringiendo a dos espécies. Reacomodando el orden de las expresiones en la ec.(27),

$$\begin{aligned}
(\omega_{11} - f_{11}(\omega_{11}, \omega_{12}, ..., \omega_{2N}) + 1 &= 0 \\
(\omega_{21} - f_{21}(\omega_{11}, \omega_{12}, ..., \omega_{2N}) + 1 &= 0 \\
(\omega_{12} - f_{12}(\omega_{11}, \omega_{12}, ..., \omega_{2N}) + 1 &= 0 \\
(\omega_{22} - f_{22}(\omega_{11}, \omega_{12}, ..., \omega_{2N}) + 1 &= 0 \\
(\omega_{22} - f_{2N}(\omega_{2N}, \omega_{2N}, ..., \omega_{2N}) + 1 &= 0
\end{aligned}$$

y definiendo a los vectores w, f, y 1 como

$$\vec{W} = (\omega_{11}, \omega_{21}, \omega_{22}, \omega_{23}, \dots, \omega_{2N})$$

$$\vec{f} = (f_{11}, f_{21}, f_{12}, f_{22}, \dots, f_{2N})$$

$$\vec{1} = (1, 1, 1, 1, 1, \dots, 1)$$
(30)

tendremos que la ec. (29) toma la siguiente forma compacta

$$\vec{f}(\vec{\omega}) - \vec{\omega} - \vec{l} = 0$$
(31)

O bien, definiendo

$$\vec{\mathcal{F}}(\vec{\omega}) = \vec{f}(\vec{\omega}) - \vec{\omega} - \vec{l} \qquad (32)$$

tendremos que,

$$\vec{\mathcal{F}}(\vec{\omega}) = 0$$
 (33)

Obsérvese que la ec. (33) representa un sistema de 2N ecuaciones

097093

con 2N incógnitas, donde N representa al número total de nodos de la malla seleccionada.

Aplicando el algoritmo iterativo de Newton, ecs.(25) y (26), tendremos que el valor de la variable w en la $(\underline{r}+1)$ -ésima iteración será

$$\vec{\omega}^{(r+1)} = \vec{\omega}^{(r)} - \vec{\gamma}^{(r)} \qquad (34)$$

donde,

$$\int_{\mathcal{F}} \left(\vec{\omega}^{\prime\prime\prime} \right) \vec{\gamma}^{\prime\prime} = -\vec{\mathcal{F}} \left(\vec{\omega}^{\prime\prime} \right)$$
(35)

Sustituyendo la ec. (32),

$$\int_{\mathcal{F}} \left(\vec{\omega}^{(m)} \right) \vec{\gamma}^{(m)} = - - \left(\vec{\omega}^{(m)} \right) + \vec{\omega}^{(m)} + \vec{1}$$
(36)

y como de la ec. (34):

$$\vec{\gamma}^{(r)} = \vec{\omega}^{(r+1)} - \vec{\omega}^{(r)} \tag{37}$$

tendremos:

$$\int_{\mathcal{F}} (\vec{\omega}^{(m)}) \vec{\omega}^{(m)} = \int_{\mathcal{F}} (\vec{\omega}^{(m)}) \vec{\omega}^{(m)} - \vec{f} (\vec{\omega}^{(m)}) + \vec{\omega}^{(m)} + \vec{I} \qquad (38)$$

Como la matriz unitaria I es <u>t</u>al que $Iw^{(r)} = w^{(r)}$, podemos escribir la ecuación anterior como,

$$\int_{\mathcal{F}} (\vec{\omega}^{m}) \vec{\omega}^{m} = \left[\int_{\mathcal{F}} (\vec{z}^{m}) + \mathbf{I} \right] \vec{\omega}^{m} - \vec{f} (\vec{\omega}^{m}) + \vec{I} \quad (39)$$

Definiendo

$$\vec{\mathcal{G}}(\vec{\omega}^{m}) = \left[\vec{u}_{z}(\vec{\omega}^{m}) + \mathbf{I} \right] \vec{\omega}^{m} - \vec{f}(\vec{\omega}^{m}) + \vec{I} \quad (40)$$

tendremos,

$$\int_{\mathcal{F}}(\vec{\omega}^{(m)})\vec{\omega}^{(m)} = \vec{\mathcal{G}}(\vec{\omega}^{(m)})$$
(41)

que constituye en si un sistema de écuaciones lineales para la variable w en la (r+1)-ésima iteración.

Denotemos por j_{ij} a los elementos de la Jacobiana, tales que:

$$\int_{cj} = \frac{\partial \mathcal{F}_{i}(\vec{\omega}^{(r)})}{\partial \omega_{j}^{(r)}}$$
(42)

Haciendo uso de la ec.(32), tendremos que

donde

$$J'_{ij} = \frac{\partial f_i(\vec{\omega}^{(r)})}{\partial \omega_j^{(r)}}$$
(44)

(43)

la cual se calcúla explicitamente en el Apéndice E.

24

Regresando a la ec. (41), ésta es equivalente a 2N ecuaciones de la forma:

$$\sum_{j=1}^{2N} j_{ij} \omega_j^{(r+1)} = g_i^{(r)} \qquad (45)$$

$$i = 1, \partial, \quad \partial N$$

De tal forma que para una i dada, podemos escribirla como,

$$\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}} \int_{ij} \omega_j^{(r+i)} + \int_{i,2\omega+i} \omega_{2\omega+i}^{(r+i)} = 0 \qquad (46)$$

donde

$$\begin{aligned}
J_{i,sw+i} &= g_i^{(r)} \\
\omega_{gw+i}^{(r+i)} &= -1
\end{aligned}$$
(47)

Sustituyendo la ec. (44), tendremos:

2 N

$$\sum_{j=1}^{n} (j_{ij} - \delta_{ij}) \omega_{j}^{(r+i)} + j_{i,m+i} \omega_{m+i}^{(r+i)} = 0$$
(48)

Como veremos posteriormente, la ec. (48) será una primera versión de la expresión final que usaremos en la obtención de la solución del Método de Newton. Por el momento expresemos de forma explícita el término j_{i2N+1} . De la ec. (47), tendremos que para la *i*-ésima

componente:

$$\int_{i,sw+i} = \int_{c}^{(r)}$$
(47)

Luego entonces, haciendo uso de la ec. (40),_

$$\mathcal{J}_{i}^{(\prime)} = \left[\left(\mathcal{J}_{\mathcal{F}}(\vec{\omega}^{(\prime)}) + \mathbf{I} \right) \vec{\omega}^{(\prime)} - \vec{f}(\vec{\omega}^{(\prime)}) + \vec{1} \right]_{i}^{z} = \sum_{j=1}^{2N} \vec{J}_{ij} \omega_{j}^{(\prime)} + \vec{\omega}_{i}^{(\prime)} - \vec{f}_{i}(\omega^{(\prime)}) + 1 \quad (50)$$

y sustituyendo la ec. (44),

De tal forma que:

$$J_{i_{j}2}}_{i_{j}2}} = \sum_{j=1}^{2N} j_{ij}' \omega_{j}^{(r)} - f_{i}(\omega^{(r)}) + 1$$
 (52)

Sea ψ el potencial en la superficie del capilar y al cual corresponde la solución $w^{(r+4)}$. Si lo tomamos como parámetro de cambio, podemos obtener una estimación de $w^{(r+4)}$ para un potencial diferente $\psi^{r} > \psi$ en base a la "convergencia Jacobiana"⁽²⁶⁾, que establece lo siguiente:

$$\int_{\mathcal{F}} \left(\vec{\omega}^{(m)}; 4 \right) \vec{\omega}^{(m)} = \int_{\mathcal{F}} \left(\vec{\omega}^{(m)}; 4 \right) \vec{\omega}^{(m)} - \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial 4} \right) (4'-4)$$
(53)

Obsérvese que el primer término del miembro derecho coincide con $\mathfrak{F}(\mathfrak{w}^{(r)})$. En cuanto al segundo término, como de la ec. (28),

$$f_{i}(\vec{\omega}) = f_{\delta R}(\vec{\omega})$$
 (54)

su derivada respecto al potencial ψ es:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_i}{\partial \psi} \end{pmatrix} = f_i(\vec{\omega}) \frac{\psi_i}{\psi}$$
(55)

donde $\psi_i = -e\beta z_i \psi$. De forma compacta:

$$\frac{\partial \vec{f}}{\partial \psi} = \vec{f}(\vec{\omega}) \frac{\psi}{\psi}$$
(56)

Sustituyendo 🌫(w^(r)), y la ec. (56) en la ec. (53), tendremos:

$$\int_{\mathcal{F}} \left(\vec{\omega}^{(m)}; \psi \right) \vec{\omega}^{(m)} = \vec{\mathcal{G}} \left(\vec{\omega}^{(m)} \right) - \vec{f} \left(\vec{\omega}^{(m)} \right) \psi_{i} \left(\frac{\psi' - \psi}{\psi} \right)$$
(57)

que por componenetes y para una i dada toma la forma:

$$\sum_{j=i}^{2N} \int_{ij} \underline{\omega}_{j}^{(i+i)} = \mathcal{G}_{i}(\overline{\omega}^{(i)}) - f_{i}(\overline{\omega}^{(i)}) \mathcal{L}_{i}\left(\frac{\mathcal{L}'-\mathcal{L}}{\mathcal{L}}\right)$$
(58)

Sustituyendo la ec. (47), tendremos,

$$\frac{2\omega}{J_{\pi'}} j_{ij} \omega_{j}^{(r+i)} = j_{i,2\omega+i} - f_{i}(\overline{\omega}^{(r)}) \psi_{i}\left(\frac{\psi'-\psi}{\psi}\right)$$
(59)

Definiendo

$$J_{i,2N+2} = J_{i,2N+1} - f_i(\omega^{(m)}) f_i(\frac{4'-4}{4})$$

$$\omega_{2N+2}^{(r+1)} = -1$$
(60)

tendremos,

$$\sum_{j=1}^{2N} j_{ij} \frac{\omega_{j}^{(r+1)}}{\omega_{j}} + j_{i,2N+2} \frac{\omega_{2N+2}}{\omega_{2N+2}} = 0 \quad (61)$$

O bien, sustituyendo la ec. (44),

$$\sum_{j=1}^{2N} (j_{ij} - \delta_{ij}) \omega_j^{(r+i)} + j_{i,2N+2} \omega_{2N+2}^{(r+i)} = 0$$
(62)

Comparando las ecs. (48) y (62), observamos que tienen la misma forma general:

$$\sum_{j=1}^{2\omega} (j_{ij} - \delta_{ij}) u_j^{(m)} + j_{i,a} u_a^{(r+1)} = 0$$
(63)

donde:

-Si $\alpha = 2N + 1$, $j_{i\alpha} = j_{i2N+1}$, all resolver el sistema de ecuaciones, obtendremos $w^{(r+1)} = u^{(r+1)}$ que son los valores de h(x) en los nodos de la malla para el potencial ψ en la superficie del capilar.

-Si $\alpha = 2N + 2$, $f_{i\alpha} = f_{i2N+2}$, al resolver el sistema de ecuaciones obtendremos $\underline{w}^{(r+1)} = \underline{u}^{(r+1)}$ que serían los valores de **h**(x) en los nodos de la malla pero para el potencial ψ , cercano a ψ , en la superficie del capilar.

(48) y (62), en una sola ecuación,

$$\sum_{j=1}^{m} (j_{ij} - \delta_{ij}) \omega_{j}^{(r+i)} + j_{i,au+1} \omega_{au+1} + j_{i,au+2} \omega_{au+2}^{(r+i)} = 0$$
(64)

lo cual es motivado exclusivamente por ventajas en la manipulación numérica, además de que permite trabajar el sistema como de 2N ecuaciones con 2N + 2 incógnitas y en su debido momento tomar j' o j' igual a cero para obtener las $w^{(r+1)}$ o $w^{(r+1)}$, i,2N+1 i,2n+2respectivamente, segun sea el caso de interés.

Al respecto de lo anterior cabe señalar que como todo proceso iterativo requiere de un criterio de convergencia, si dicho criterio se establece respecto a $w^{(r+1)}$, que será nuestro caso, al converger el algoritmo para $w^{(r+1)}$ no implicará de ninguna manera que también lo haya hecho $w^{(r+1)}$. Sin embargo, si resolvemos el sistema de ecuaciones para ψ^{r} y tomamos como

valores de entrada a las w^(r+1) anteriores, la convergencia de la nueva w^(r+1) será mucho mas rápida. Lo cual es sumamente apreciado en cuanto a tiempo de cómputo se refiere.

Lo que hemos logrado hasta aquí es reducir el problema original de resolver iterativamente un sistema de ecuaciones no-lineales, al de resolver, en cada paso iterativo, un sistema de ecuaciones lineales, además de las ventajas obtenidas con la introducción de la convergencia Jacobiana.

En lo que resta de la sección obtendremos la solución del sistema lineal de ecuaciones (64), haciendo uso del Método de Eliminación Gaussiana⁽²⁶⁾.

Como la ec. (64) deberá resolverse de igual forma en cada iteración, omitiremos por sencillez los superíndices que aparecen en ella, además, reetiquetaremos los coeficientes de la siguiente forma: sean b_{ii} tales que,

$$O_{ij} = \int_{ij}^{i} - \int_{ij}^{ij} (65)$$

$$b_{i,2\nu+1} = \int i_{i,2\nu+1}$$

$$b_{i,2\nu+2} = \int i_{i,2\nu+2}$$

$$para \quad i \leq 2N$$

luego entonces el sistema de ecuaciones a resolver toma la forma:

 $b_{11} w_{1} + b_{12} w_{2} + ... + b_{1j} w_{j} + ... + b_{1,2} w_{22} + 20$ $b_{21} w_{1} + b_{22} w_{2} + ... + b_{2j} w_{j} + ... + b_{2,2} w_{22} + 20$ $b_{21} w_{1} + b_{22} w_{2} + ... + b_{2j} w_{j} + ... + b_{2,2} w_{22} + 20$ $b_{21} w_{1} + b_{22} w_{2} + ... + b_{2j} w_{j} + ... + b_{21,2} w_{22} + 20$ (67) (67)

56

Como sabemos, el Método de Eliminación Gaussiana consiste en lograr paso a paso la triangulación del sistema de ecuaciones. Procediendo en ese sentido, al terminar dicho proceso, tendremos $\omega_{i} + \sqrt{[3]_{i} + 1]} \omega_{a} + \dots + \sqrt{[3]_{i} + (2N+1)]} \omega_{au} + \sqrt{[3]_{i} + 2N]} \omega_{au} + \sqrt{[3]_{i} + (2N+1)} \omega_{au} = 0$ (68) $\omega_{i} + \dots + \sqrt{[3]_{i} + (2N-2)]} \omega_{au} + \sqrt{[3]_{i} + (2N-1)]} \omega_{au} + \sqrt{[3]_{i} + (2N-1)} \omega_{au} = 0$ (68) $\omega_{i} + \dots + \sqrt{[3]_{i} + (2N-2)]} \omega_{au} + \sqrt{[3]_{i} + (2N-1)} \omega_{au} + \sqrt{[3]_{i} + (2N-1)} \omega_{au} = 0$ (68)

 $\vec{\xi} = 2N(i-i) - (\underline{i-3}(\underline{i-2}) + 1)$ (69)

representa el número de términos en el renglón (i-1), y

 $V\left[\vec{z}_{i}+(j-i)\right] = \vec{b}_{ij}$ (70)

con i = 1, 2, ..., 2N y j = i+1, i+2, ..., 2N+2, representa al coeficiente de w en la *i*-esima ecuación. Tal que

$$b_{ij}^{i} = \frac{b_{ij}^{i-1}}{b_{ii}^{i-1}}$$
 (71)

El cálculo de los coeficientes que aparecen en este cociente evalúan tomando en cuenta lo siguiente: si observamos detenidamente el sistema triangulizado, ec. (68), vemos que 1a numeración de cada ecuación está acompañada de un super1ndice $[(1^{4}), (2^{2}), \ldots, (i^{i}), \ldots, (2N^{2N})], \text{ éste indica}$ el número de pasos requeridos para terminar la eliminación Gaussiana de 1 a

ecuación correspondiente. Así, la ec. (68-1) requiere 1 paso, la ec. (68-2) requiere 2 pasos,..., la ec. (68-1) requiere i pasos, etc.. Este significado del superíndice es extensivo al índice kque aparece en los coeficientes b_{ij}^k , los cuales son tales que, _ para k < i:

$$b_{ij} = b_{ij} - b_{ik} V [\vec{s}_{k} + (j - k)]$$
 (72)

donde:

1

i = 1, 2, 3, ..., 2N j = i, i+1, i+2, ..., 2N+2k = i-1, i-2, ..., 2, 1

A continuación y partiendo del sistema de ecuaciones (68), se iniciará el proceso de sustitución inversa con el cual se finalizá el tratamiento matemático del sistema de ecuaciones (67), obteniendo con ello la solución y los valores de las ω 'e. Sin embargo antes de abordar este proceso, cabe señalar que es precisamente en éste punto donde dividiremos nuetros resultados:

1)Sean:

$$\sqrt{\left[\left[i + (2N - (i-2))\right] = 0\right]}$$
 (73)

✓ i = 1, 2, ..., 2N

en el sistema de ecuaciones (68). Entonces dicho sistema nos dará las ω 's correspondientes al potencial ψ en la superficie del capilar.

(i)Sean:

$$\bigvee \left[\vec{\beta}_{i} + (2N - (i - 1)) \right] = 0 \tag{74}$$

 \forall *i* = 1, 2, ..., 2N

en el sistema de ecuaciones (68). Entonces dicho sistema nos dará las ω 'e correspondientes al potencial ψ ' en la superficie del capilar.

Tomando en cuenta estas considéraciones y recordando que $\omega_{2N+1} = \omega_{2N+2} = -1, \text{ecs.} (47) \text{ y } (60), \text{ tendremos de la ec. } 2N^{2N} \text{ que};$ $\omega_{2N} = \bigvee \left(\vec{\gamma}_{2N} + l \right) \qquad (75)$

sustituyendo en la ec. $(2N-1)^{2N-1}$, obtendremos ω_{2N-1} y ω_{2N-1} , respectivamente:

$$\begin{aligned}
\omega_{\partial u_{-1}} &= \bigvee \left(\overrightarrow{f}_{\partial u_{-1}} + \overrightarrow{d} \right) - \bigvee \left(\overrightarrow{f}_{\partial u_{-1}} + 1 \right) \omega_{\partial u} \\
\omega_{\partial u_{-1}} &= \bigvee \left(\overrightarrow{f}_{\partial u_{-1}} + \overrightarrow{d} \right) - \bigvee \left(\overrightarrow{f}_{\partial u_{-1}} + 1 \right) \omega_{\partial u}
\end{aligned}$$
(76)

De tal forma que al continuar esta sustitución inversa y para la i-esima ecuación, la ω_ι estará dada por la siguiente expresión:

$$\omega_{i} = V\left[\overline{\beta}_{i} + (2N - (i - i))\right] - \sum_{j=i+i}^{2N} V\left[\overline{\beta}_{i} + (j - i)\right] \omega_{j}$$
(77)

Similarmente, para la ω_i :

$$\omega_{i} = V[\overline{\beta}_{i} + (2N - (i - 1))] - \sum_{g=i+1}^{2N} V[\overline{\beta}_{i} + (g - i)] \omega_{j}.$$
 (78)

en las cuales i = 1, 2, ..., 2N.

Las ecuaciones (77) y (78) nos proporcionarán los valores de $h(x_i)$ en cada paso iterativo, en cada nodo de la malla (i=1, 2,...,N) y para cada una de las especies, positiva o negativa, segun sea el caso.

III.4. Constucción de la malla de elemento finíto para el sistema.

Como de las condiciones generales de nuestro problema se espera que los perfiles de densidad tengan mas estructura en las inmediaciones de las paredes del cápilar, y que conforme nos alejemos de ellas $h_{\alpha\gamma}(x) \rightarrow -1$, o equivalentemente $g_{\alpha\gamma}(x) \rightarrow 1$, construimos la malla tal que los elementos finítos en las vecindades de las paredes sean **más y de menor tamaño** que los correspondientes a distancias lejanas.

Como el dominio de $g_{\alpha\gamma}(x)$, [o $h_{\alpha\gamma}(x)$], es no-acotado en el exterior del capilar ($t+d+a/2 \le x \le \infty$), la partición del dominio culminará a una distancia R de la posición de máximo acercamiento de los iones (a/2 de la pared), suficientemente lejana como para suponer que $g_{\alpha\gamma}(x) + 1$. En el capítulo siguiente, en el cual presentamos los resultados numéricos, podremos ver que R dependerá de varios factores. Entre ellos, la concentración de la solución, el potencial electrostático en la pared del capilar y la valencia del electrolito. Sin embargo, en condiciones extremas el valor de R más grande es del orden de 400 radios iónicos (a/2). Seleccionada R, procedemos a dividirla en **intervalos** de acuerdo al criterio mencionado en el párrafo anterior.

En cuanto al interior del capilar, como el dominio de $g_{\alpha\gamma}(x)$ es acotado ($0 \le x \le t + a/2$), dividiremos dicha región en tantos intervalos como sea necesario para cubrirlo. Sin embargo, y de acuerdo al criterio de corte mencionado para la región externa, el capilar más grande (gigante) que se considera se toma de radio interno igual a R.

Como las regiones interna y externa del capilar son independientes para el caso estudiado, el grosor d del capilar $(d = R_2 - R_1)$ es irrelevante; de aquí pues que se halla seleccionado arbitrariamente igual a 10 $\alpha/2$. independientemente de los diferentes tamaños del capilar.

En la fig. 3 se ilustra lo anterior para el caso extremo de

capilar gigante, en donde se observa que los intervalos son de: 380, 8, 6, 3, 2, 1, 2, 3, 6, 8, y 380 $\alpha/2$. Obteniendo así una malla simétrica respecto a las paredes del capilar. Como en este trabajo nos restringiremos a la parte interna del capilar, para el caso extremo de la fig. 3 la malla estaría formada sólo por los primeros 5 intervalos.

097693



. 3

FIGURA 9.

Posteriormente, se procede a dividir cada intervalo en elementos finitos de igual tamaño, colocando más elementos en los más pequeños. Especificamente: 2 (de 170 a/2.) en I₁ e I₁₁, 2 por a/2 en I₂ e I₁₀, 4 por a/2 en I₃ e I_p, 10 por a/2 en I₄ e I₅, 20 por a/2 en I₅ e I₇. Finalmente 1 (de 12 a/2) en I₆ y el cual constituye la región de separación entre el interior y exterior del capilar. En esta zona no se tiene electrolito. En resumen, se tienen un total de 224 elementos finitos, 112 en cada región, y 226 nodos, 113 en cada región. El número de nodos de cada región es impar, debido a que se utiliza integración numérica de Sympson⁽²⁶⁾ en la evaluación de los kerneles $K_{\rm e}(x)$ y $L_{\rm e}(x)$.

Para capilares de menor tamaño, se procede a eliminar los intervalos extremos de cada región. O bien si el radio interno no

lo permite, se eliminan tantos elementos finitos, del tamaño correspondiente al intervalo extremo, como sea necesario. Es conveniente, por sencillez, mantener la simetría de la malla, aunque no es necesario. Por último, se defi<u>n</u>en las funciones base cuadráticas en cada elemento finíto.

IV. Análisis de Resultados.

En este capítulo presentamos algunos de los resultados obtenidos al resolver la ecuación HNC/MS para un electrolíto en el interior de un capilar cilíndrico cargado, ec.(63-II), para diferentes concentraciones, valores del radio interno del capilar y del potencial en su superficie interior. Los cálculos se realizaron para el MPR de un electrolito 1:1, T = 298 K, ε = 78.5 y α = 4.25 A. La constante dieléctrica del capilar se tomó igual a la del solvente para evitar el potencial imagen. Específicamente calculamos los perfiles de densidad, $g_{\pm}(x)$, el potencial electrostático promedio en el interior del capilar, $\psi(x)$, la densidad de carga inducida en la superficie interna del capilar, σ_i , "el potencial electrostático promedio a la distancia de máximo acercamiento de los iones a la pared interna, ψ_{ij} , y la adsorción isotérmica de carga, $q_y q_z$. Para la presentación de resultados se han dividido éstos en tres grupos: a)Comparación HNC/MS y PB como función de la concentración en el bulto, figs. 1-10; b)Comportamiento HNC/MS como función del tamaño del capilar, figs. 11-16; y c)Comparación HNC/MS y PB como función del potencial en la superficie interna de un capilar pequeño, figs. 17-28.

En las figuras se hace uso de escalas lineal y de Arcsenh, tanto para abscisas como ordenadas y sus combinaciones segun se consideró conveniente. El radio interno del capilar se denota por \mathbf{R} y se expresa en diámetros \boldsymbol{a} o radios \boldsymbol{r} iónicos. La escala de posición se expresa en radios iónicos medidos a partir del origen ubicado sobre la superficie interna del capilar. Los potenciales

 $\psi(x)$ y $\psi_{\rm H}$ se han expresado en mV. La densidad de carga superficial $\sigma_{\rm L}$ y la adsorción isotermica de carga en C/m².

En la fig. 1 se presentan los perfiles de densidad reducida de coiones y contraiones, obtenidos a partir de las ecuaciones HNC/MS y PB para un electrolito 1:1 a 0.01, 0.1 y 1.0 M en el interior de un capilar de radio infinito y potencial en su superficie de 95 mV. Como de esperarse, a era baias concentraciones las curvas PB y HNC/MS concuerdan razonablemente. Cabe mencionar que comparamos estas curvas con 1as correspondientes para una placa en un electrolito y la concordancia es completa⁽²⁷⁾. Dado que a su vez se ha demostrado^{(19),(23)} que la ecuación HNC/MS tiene un excelente acuerdo con datos de Monte Carlo (MC) para este sistema, hemos demostrado que, al menos en el límite de radios del capilar grandes, nuestra teoría da los resultados correctos.

En las figs. 2 y 3 se muestran los resultados para las mismas condiciones de la fig. 1, salvo que para radios del capilar cilíndrico pequeños, i.e., $R = 4\alpha$ y 1 α respectivamente. Como puede observarse, conforme se reduce el radio del capilar, aumenta la concentración de los contraiones a lo largo de todo el perfil. Lo cual trae como concecuencia que la concentración promedio en el interior del capilar aumente.

En las figs. 4, 5 y 6, se muestra el comportamiento del potencial electrostático promedio en el interior del capilar, ec.(51-A), para las condiciones correspondientes a las de las figs. 1, 2 y 3 respectivamente. Como puede observarse, para bajas

concentraciones la concordancia entre los resultados para PB y HNC/MS es excelente, sin embargo conforme se incrementa la concentración, estas discrepancias son significativas. Particularmente en las figs. 4 y 5,_para 1.0 M se observan zonas para las cuales el potencial electrostático promedio obtenidos con HNC/MS toma valores negativos mientras que los correspondientes PB mantienen su comportamiento monotónico decreciente. Por otra parte obsérvese como la derivada tiende a un valor practicamente constante e igual a cero para radios muy pequeños.

La densidad de carga superficial inducida en la superficie interna del capilar esta dada por

obtenida de la ec. (54b-A) bajo la condición $\psi_t = \psi_0$, ya que de lo contrario no es posible conocer σ_t exclusivamente del conocimiento del perfil de densidad en el interior del capilar.

En la fig. 7 se muestran los resultados para σ_{t} como función del radio interno del capilar, para las condiciones electrostáticas de las fig. 1-3. Nuevamente la concordancia entre los resultados HNC/MS y PB a bajas concentraciones es completa. Por otra parte y de acuerdo a lo esperado, conforme se aumenta el radio del capilar la densidad de carga superficial se incrementa hasta un valor constante. Por el contrario, en el límite $\mathbf{R} \rightarrow 0$, la densidad de carga se anula, lo cual es congruente con el comportamiento de la pendiente mencionado en la descripción de la fig. 6.

El potencial electrostático a la distancia de máximo acercamiento de los iones a la pared interna del capilar, ec. (55-A), puede ser identificado con el potencial (. Este potencial es de la mayor relevancia en el cálculo de propiedades de transporte⁽⁴⁾. En la fig. 8, se muestran los resultados HNC/MS y PB para dicho potencial como función del inverso del radio interno del capilar: Se observa el comportamiento creciente de ψ_{H} conforme se reduce el radio interno del capilar, siendo éste más agudo para altas concentraciones.

La adsorción isotérmica de carga se define como:

(2)

En las figs. 9 y 10 se muestran respectivamente los resultados para adsorción de contraiones, $q_{,}$ y coiones, $q_{,}$. Como puede observarse en la fig. 9, a 0.01 M el acuerdo entre HNC/MS y PB es razonable. Sin embargo, para 0.1 M y 1.0 M, las diferencias son apreciables. No así para los coiones en la fig. 10, donde las diferencias para ambos resultados es solo apreciable a 1.0 M. Por otra parte y de acuerdo a lo esperado, la suma de los valores para las adsorciones de coiones y contrariones para un mismo radio del capilar y concentración coincide con la correspondiente densidad de carga superficial.

De este conjunto de gráficas observamos las siguientes características generales:

- Al aumentar la concentración en el bulto, se reduce el

espesor de la doble capa, se incrementa la densidad de carga inducida en la superficie interna del capilar y por tanto tambien las adsorciones isotérmicas de carga. Por el contrario, se reduce el potencial electrostático promedio $\psi_{\rm H}$ a la distancia de máximo acercamiento de los iones con la pared interna del capilar. Así mismo se incrementan las diferencias entre los resultados obtenidos de HNC/MS y PB en todas las cantidades mostradas.

Independientemente del valor de la concentración en el bulto, se observa que los valores de las densidades de contacto son mayores en HNC/MS que los correspondientes valores de PB, la densidad de carga superficial inducida sobre la pared del capilar es mayor en HNC/MS que la correspondiente de PB. Por el contrario, los perfiles del potencial electrostático promedio de PB se encuentran por encima de los correspondientes HNC/MS, igualmente para el potencial electrostático promedio $\psi_{\rm H}$. Finalmente, el espesor de la doble capa obtenida de PB es mayor que el correspondiente HNC/MS, observandose mas destacadamente para altas concentraciones.

En las figs. 11, 12 y 13 se muestran los perfiles de densidad de coiones y contraiones para distintos radios del capilar, $\mathbf{R} = 1$, 4, 10 y 200 α , y un potencial en la superficie interna del capilar de 95 mV. La concentración de contraiones se incrementa conforme disminuye el radio interno del capilar. La concentración de coiones, por el contrario, disminuye. Este comportamiento se hace mas evidente conforme se disminuyen las concentraciones del electrolíto en el bulto. Finalmente obsérvese que para capilares pequeños la concentración de bulto no se alcanza en el interior del capilar.

En las figs. 14, 15 y 16 se muestra el potencial electrostático promedio para diferentes radios del capilar e iguales condiciones electrostáticas a las de las figs. 11, 12 y 13 respectivamente. Para capilares pequeños y bajas concentraciones, fig. 14 y 15, el potencial electrostático promedio en el interior del capilar no se anula. Para altas concentraciones su comportamiento deja de ser monotónico, presentando oscilaciones alrededor de 0 mV, fig. 16.

De estas figuras comparativas en función de las dimensiones del capilar, se obtienen las siguientes características generales:

1.15

- Conforme se disminuye el radio interno del capilar, se incrementa la densidad promedio y el potencial electrostático promedio en su interior.

- Las densidades de contacto varían muy poco (20%) al pasar de un capilar de radio muy grande, R = oo, a uno pequeño, R = 4α . Sin embargo, estas diferencias se intensifican para radios sumamente pequeños, R = $4\alpha \rightarrow 1\alpha$, principalmente para altas concentraciones.

- Para capilares grandes y altas concentraciones el potencial electrostático promedio presenta oscilaciones alrededor de cero.

En las figs. 17 y 18 se muestran los resultados HNC/MS y PB para los perfiles de densidad y potencial electrostático promedio, respectivamente, para una concentración de 0.1 M en el interior de un capilar de radio $\mathbf{R} = 4\alpha$ y diferentes potenciales en la superficie interna del capilar, 95, 160 y 215 mV. Las diferencias entre los perfiles de densidad de los contraiones HNC/MS y PB se

hacen mas significativas conforme se incrementa el potencial en la superficie interna del capilar. Por el contrario, los perfiles de los coiones en ambas teorías son practicamente identicos, constantes e iguales a cero.

En la fig. 18 se muestran los perfiles del potencial electrostático promedio correspondiente a la fig. 17, en donde se observan diferncias significativas entre los perfiles HNC/MS y PB solo a 215 mV.

En la fig. 19 se muestra la adsorción isotérmica de coiones y contraiones como función del radio del capilar, para un electrolíto a una concentración de 0.01 M y potencial en la superficie interna de 160 mV. Como puede observarse, y de acuerdo a lo mencionado en la fig. 9, se presentan diferencias apreciables entre las adsorciones de los contraiones HNC/MS y PB. Por el contrario las adsorciones de los coiones en ambas teorías son practicamente indistinguibles (ver fig. 9).

-

En la fig. 20 se muestra la densidad de carga superficial inducida en la pared interna del capilar como función de su radio para diferentes potenciales en la superficie. Obsérvese que para 95 mV el comportamiento de las curvas es similar al presentado en la fig. 7. Sin embargo, conforme se incrementa el potencial superficial, las diferencias entre ambas teorías se hace cada vez mas evidente. Se muestra interesante el comportamiento que presenta para 215 mV en capilares cuyo radio se encuentra entre 2 y 6 r. En la figura se ha interrumpido la curva en R 2.5r por razones de presentación, ya que para este tamaño del capilar la

densidad de carga superficial toma un valor de 1.8 C/m². Cabe mencionar que este comportamiento ya ha sido observado en un electrolito inmerso entre dos placas planas cargadas⁽²⁸⁾.

En la fig. 21 se muestra el potencial electrostático promedio $\psi_{\rm H}$ como función del inverso del radio interno del capilar, para las mismas condiciones electrostáticas de la fig. 20. Nuevamente, hay diferencias significativas entre los resultados HNC/MS y PB conforme se incrementa el potencial superficial. Observándose una caida drástica del potencial para un potencial en la superficie de 215 mV y radio del capilar pequeños. Al igual que en la fig. 20, por razones de presentación, se interrumpio la curva alrededor de 1/(R/r) = 0.6, en donde $\psi_{\rm H}$ toma un valor de -600mV.

En la fig. 22 se muestra la densidad de carga superficial como función del radio del capilar para un elecrolito a 0.1M de concentración y diferentes potenciales superficiales. Las diferencias entre los resultados HNC/MS y PB son más evidentes conforme se incrementa el potencial superficial. Al igual que en la fig. 20, se muestra, aunque de forma más sutil, una distorción de la curva para potenciales grandes y capilares pequeños.

En la fig. 23 se muestra el potencial electrostático promedio $\psi_{\rm H}$ como función del inverso del radio del capilar para las mismas condiciones electrostáticas de la fig. 22. Nuevamente, las diferencias entre los resultados HNC/MS y PB se hacen mas evidentes conforme se incrementa el potencial superficial. Para 150 mV, y al igual que en la fig. 21, la curva presenta una desviación de su comportamiento monótono creciente para radios
pequeños, aunque de forma menos evidente.

En las figs. 24 y 25 se muestran los perfiles de densidad y potencial electrostático promedio de un electrolíto а una concentración de 1.0 M en el interior de un capilar cilíndrico de -radio igual a 4α para diferentes potenciales. En la fig. 24, las diferencias entre los resultados HNC/MS PB Y son significativamente diferentes tanto para contraiones como para coiones. Esta diferencia es aún mayor en los perfiles del potencial electrostático promedio de la fig. 25. En contraste con el comportamiento monótono de los perfiles obtenidos de la teoría de PB. los correspondientes a HNC/MS presentan leves oscilaciones alrededor de O mV, más pronunciadas conforme se incrementa el potencial superficial.

E- las figs. 26 y 27 se presentan la densidad de carga superficial σ_i y el potencial electrostático promedio $\psi_{\rm H}$ como función del tamaño del capilar, para las condiciones electrostáticas de las figs. 24 y 25 anteriores. Las diferencias entre los resultados obetenidos de HNC/MS y PB se magnifican. Es de notar, sin embargo, que a pesar del comportamiento regular de la densidad de carga para un potencial superficial de 95 mV, la correspondiente curva del potencial de máximo acercamiento de los iones a la pared, $\psi_{\rm H}$, si mantiene el comportamiento señalado anteriormente en las figs. 21 y 23.

Finalmente, en la fig. 28, se presenta la adsorción isotérmica de coiones y contraiones como función del radio del capilar para una concentración de 1.0 M y potencial en la

superficie interna de 20 mV. Como puede observarse la diferencia entre los resultados HNC/MS y PB tanto para la adsorción de coiones como de contraiones es apreciable, principalmente en esta última.

De este último conjunto de figuras comparativas observamos lo siguiente:

- Conforme se incrementa el potencial electrostático en la superficie interna del capilar, aumentan los valores de la densidad de contacto, asi como tambien se incrementa la densidad de carga superficial y el potencial electrostático promedio ψ_{n} .

- Para altos potenciales y drásticamente para bajas concentraciones, se observa un comportamiento irregular tanto de la densidad de carga superficial como del potencial electrostático promedio ψ_{u} en capilares muy pequeños.

- Al incrementar el potencial superficial aumentan las diferencias entre los resultados HNC/MS y PB.

De todo lo anterior concluimos que para altas concentraciones, altos potenciales y capilares pequeños las diferencias entre los resultado HNC/MS y PB son significativas.



(73)



(74)

-+/



(75)



(76)



(77)



(78)



(79)

CONCLUSIONES.

- Se derivaron las ecuaciones para la electrostática de un fluido cargado en las vecindades de un capilar de geometría cilíndrica, asi como las ecuaciones HNC/MS y PB para describir la estructura de dicho fluido.

3

Se desarrolló un programa computacional de Elemento Finíto para resolver los sistemas de ecuaciones integrales obtenidas a partir de la teoría.

-Se resolvieron estas ecuaciones para un fluido de iones puntuales y para el **MPR** de un electrolíto.

-Se analisó la dependencia de la estructura del fluido como función de la valencia del electrolíto, su concentración, y como función del radio y la densidad de carga interna del capilar. Se observaron importantes diferencias entre la teoría PB y HNC/MS. Estas diferencias esperamos modifiquem de manera, quisas importante, resultados establecídos para el transporte de fluidos cargados en capilares cilíndricos a partir de la ecuación de PB. En el futuro es nuestra intensión utilizar las funciones de distribución, aquí obtenidas, para calcular propiedades de transporte. Sin embargo queremos hacer notar que el mero cálculo de la estructura del fluido en una cavidad cilíndrica æs actualmente del mayor interés en el campo de la Teoría de Fluidos. Consideramos pués, el cálculo de un fluido en el interior de una cavidad cilíndrica una contribución importante en sí misma.

APENDICE A

Potencial electrostático promedio^{(8),(29)}

para el capilar cilíndrico.

Notación:

-

De acuerdo a la fig. (1):

Región V: $x \ge t + d + a$ Región IV: $t + d + a/2 \le x \le t + d + a$ Región III: $t + a/2 \le x \le t + d + a/2$ Región II: $t \le x \le t + a/2$ Región II: $0 \le x \le t$

Parámetros:

a: Diámetro iónico.

d : Grosor de la pared del Capilar.

t: Distancia de máximo acercamiento a la pared interna del capilar.

- Densidad de carga superficial en la pared externa
 del capilar.
- o Densidad de carga superficial en la pared interna del capilar.
- Potencial electrostático en la pared externa del capilar.
- ψ_t : Potencial electrostático en la pared interna del capilar.
- e : Carga del electrón.
- Potencial electrostático a un radio iónico de la pared externa del capilar.
- $\psi_{\mathbf{k}}$: Potencial electrostático a un radio iónico de la

pared interna del capilar.

 ψ_{a} : Potencial electrostático en el centro del capilar.

q : Carga en la superficie externa del capilar.

q : Carga en la superficie interna del capilar.

 q_{in} : Carga del electrolito interior al capilar (DC).

 $\psi_i(x)$: Potencial electrostático promedio en la *i-é*sima región (*i*=1,2,3,4,5).

 $\rho_{na}(x)$: Perfil de la densidad de carga de la doble

capa del capilar.

Operadores:

∇²: Laplaciano en coordenadas cilíndricas con simetría axial:

$$\nabla^{2} = \frac{d^{2}}{dx^{2}} + \frac{1}{x}\frac{d}{dx} = \frac{1}{x}\frac{d}{dx}\left(x\frac{d}{dx}\right) \quad (1-A)$$

La ecuación de Poisson se aplica en Tas regiones donde exista electrolíto. (Regiones V y I):

$$\nabla^{2} \mathcal{L}(\mathbf{x}) = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{L}(\mathbf{x}) \qquad (2-A)$$

La ecuación de Laplace, en las regiones donde no exista electrolíto. (Regiones IV, III y II).

 $\nabla^{2} \mathcal{L}(x) = 0 \tag{3-A}$

Región V: De las ecs. (1-A) y (2-A), con las condiciones a la frontera

2

$$(\psi, i)$$
 $(\chi \to \infty) \to 0$ (ψ, i)

 $\frac{d \left(\frac{f_{\sigma}}{dx}(\chi)\right)}{d\chi} \rightarrow 0 \qquad (V.ii)$

Se obtiene

$$d\left[\chi \frac{d\Psi_{s}(\chi)}{d\chi}\right] = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{ad}^{a} \chi \chi d\chi \qquad (5-A)$$

Integrando de $x = \infty$ y haciendo uso de (V.*ii*):

$$\chi d \frac{4}{5} (x) = \frac{4\pi e}{E} \int_{x} g f_{w}(y) dy$$
 (6-A)

Integrando de nuevo, de $x \ge \infty$ y haciendo uso de (V.t):

$$(f_{5}(x) = -\frac{4\pi e}{E} \int_{x} \frac{dx'}{x'} \int_{x'} \frac{g}{f} \frac{dy}{dy} dy$$
 (7-A)

Ś

Integrando por partes el miembro derecho de la ecuación anterior, con:

$$u = - \int_{x'} y f_{u}(y) dy \qquad dv = \frac{dx'}{x'}$$

$$du = -x' f_{u}(x') dx' \qquad v = \ln x'$$
(B-A)

tenemos

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{5} (x) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \left\{ -\ln x \int_{x} \frac{y \rho_{ed}(y) dy}{y \rho_{ed}(y) dy} + \int_{x} \ln y \rho_{ed}(y) y dy \right\} \end{aligned}$$

Desarrollando tenemos finalmente

$$(f_{5}(x) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \int lm\left(\frac{x}{y}\right) f_{s}(y) y dy$$
 (10-A)

 $Comp \ \varphi_h = \psi_s (x=t+d+a):$

$$\mathcal{Y}_{h} = \mathcal{U}_{t} \underbrace{\mathcal{F}}_{t+d+a} \left(\frac{t+d+a}{y} \right) \mathcal{Y}_{t+d+a} \left(\mathcal{Y} \right$$

Región IV: De las ecs. (1-A) y (3-A), con las condiciones a

la frontera

$$\Psi_{+}(t+d+a) = \Psi_{5}(t+d+a) = \Psi_{h}$$
(IV.1)

$$\frac{d(\frac{1}{25}(x))}{dx} = \frac{d(\frac{1}{4}(x))}{dx} \qquad (IV.ii)$$

Integrando la ec. de Laplace tenemos

$$\chi d \frac{f_{\chi}(\chi)}{d\chi} = C, \qquad (12-A)$$

Integrando de nuevo

$$\mathcal{Y}_{4}(\mathbf{x}) = C_{4} + C_{2} \ln \mathbf{x} \qquad (13-A)$$

Haciendo uso de (IV.*i*), (IV.*ii*) y la ec. (12-A) tenemos

.

$$C_{1} = -\frac{4\pi e}{e} \ln \left(t + d + a \right) \left(\frac{y}{f_{ad}} \left(\frac{y}{y} \right) dy + \frac{4\pi e}{e} \int \ln \left(\frac{t + d + a}{y} \right) \frac{y}{f_{ad}} \left(\frac{y}{y} \right) dy + \frac{4\pi e}{e} \int \frac{y}{f_{ad}} \left(\frac{y}{y} \right) dy$$

$$C_{2} = \frac{4\pi e}{e} \int \frac{y}{e} \frac{f_{ad}}{y} \frac{f_{ad}}{y} dy$$
(15-A)

$$\frac{d\psi_{4}(x)}{dx} = \frac{C_{a}}{t+d+a} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \frac{-1}{(t+d+a)} \left(\frac{y}{t+d+a} \right) \left(\frac{y}{t+d+a} \right) \frac{dy}{dx} = -E \quad (16-A)$$

Sustituyendo c_{1} y c_{2} en $\psi_{1}(x)$,

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \psi_{4}(\chi) = -\frac{4\pi e}{E} \ln \left(t + d + a \right) \int_{\xi} y f_{ad}(y) dy + \frac{4\pi e}{E} \int_{\xi + d + a} \left(\frac{t + d + a}{y} \right) y f_{ad}(y) dy \\ + \frac{4\pi e}{E} \ln \chi \int_{\xi} y f_{ad}(y) dy \\ + \frac{4\pi e}{E} \ln \chi \int_{\xi} y f_{ad}(y) dy \end{aligned}$$

Finalmente

Comp $\psi_o = \psi_4 (x=t+d+a/2)$:

:2

$$\begin{aligned}
\begin{aligned}
\begin{aligned}
\begin{aligned}
& \downarrow_{o} = \frac{4\pi e}{E} \int \ln\left(\frac{t+d+a}{y}\right) g_{od}(y) \, dy \\
\end{aligned}$$
(19-A)

Expresenos a $\psi_4(x)$ en términos de otros parámetros. De la ley de Gauss⁽²⁸⁾:

æ

$$\in \int \vec{E} \cdot d\vec{S} = 4\pi (q_0 + q_1 + q_{1n})$$
 (20-A)

Haciendo uso de la ec. (16-A), en términos de las densidades de carga $\sigma_{\rm c}$ y $\sigma_{\rm c}$ obtenemos

$$E = \frac{4\pi}{E} \left[\overline{U_0} + \overline{U_t} \left(\frac{t+a/2}{t+a/a/3} \right) + \frac{q_{in}}{2\pi I \left[t+a/a/3 \right]} \right]$$
(21-A)

Como *ep (*y) es la densidad de carga volumétrica del electrolíto:

$$q = e \iiint \int_{a} \int_$$

Sustituyendo en la expresión para el campo eléctrico y de la ec. (16-A), -

$$E = \frac{4\pi}{\varepsilon} \left[\sigma_0 + \sigma_t \left(\frac{t+q_0}{t+d+q_0} \right) + \frac{\varepsilon}{(t+d+q_0)} \right)_{ed} \left[\sigma_0 \left(y \right) \right]$$
(23-A)

Haciendo uso de la ec. (12-A) para x = t+d+a/2 e integrando de t+ d + a/2

$$(f_{4}(x) = f_{0} - \frac{4\pi}{E} lm \left(\frac{x}{t+d+q_{0}}\right) \left[\sigma_{0} + \sigma_{t} \left(\frac{t+q_{0}}{t+d+q_{0}}\right) + \frac{e}{(t+d+q_{0})} \left(\int_{e}^{e} l(y) y \, dy \right] (24-A) \right]$$

Tengamos presente que por electroneutralidad $q_0^+ + q_1^+ + q_{in}^+ + q_{ex}^+ = 0;$

o bien, en términos de las densidades de carga superficial:

$$- O_0(t+d+a/a) - O_t(t+a/a) = e \int_{a}^{b} f_{a} d(y) y dy \qquad (25-A)$$

Región III: De las ecs. (1-A) y (3-A), con las condiciones a la frontera

$$(4,(1+d+a_{3})=4,(1+d+a_{3})=4,$$
 (111.1)

- - 1

$$\varepsilon \mathcal{E}_{4} - \varepsilon \mathcal{E}_{3} = -\varepsilon d \frac{4}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + \varepsilon d \frac{4}{3} \frac{1}{4} \frac{1}{4} = 4770_{0} \quad (111.11)$$

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}$$

De las ecs. (12-A) y (16-A), tenemos que

$$\chi d \frac{\mathcal{U}_{3}(\chi)}{d\chi} = \frac{4\pi \mathcal{U}_{0}}{\mathcal{E}} \left(\left(+ d + \frac{q}{2} \right) + \frac{4\pi \mathcal{E}}{\mathcal{E}} \right) \int_{ad} (g) y dy \qquad (26-A)$$

Integrando de $t + d + \alpha/2$ a x, y haciendo uso de (III.*i*)

$$\begin{aligned} \begin{aligned} & (x) = 4_0 + 4 \frac{\pi\sigma_0}{\epsilon} (t + d + q_0) \ln\left(\frac{x}{t + d + q_0}\right) + \\ & \frac{4\pi\epsilon}{\epsilon} \ln\left(\frac{x}{t + d + q_0}\right) \int_{t + d + q_0} y \, dy \end{aligned}$$

$$(27-A)$$

Sustituyendo la ec. (19-A) y agrupando terminos

$$(f_3(x) = \frac{4170}{\varepsilon} (t+d+q_3) \ln\left(\frac{x}{t+d+q_3}\right) + \frac{477e}{\varepsilon} \left(\ln\left(\frac{x}{y}\right) f_{rd}(y) y \, dy \right)$$
(28-A)

 $Como \ \psi_t = \psi_n (x=t+\alpha/2)$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{t} &= \mathcal{L}_{0} + \frac{4\pi\sigma_{0}}{\epsilon} \left(\frac{t+d+q_{0}}{\epsilon} \right) \ln \left(\frac{t+q_{0}}{t+d+q_{0}} \right) + \\ & \frac{4\pi\sigma_{0}}{\epsilon} \ln \left(\frac{t+q_{0}}{t+d+q_{0}} \right) \int_{t+d+q_{0}}^{\infty} \int_{t+d+q_{0}}^{\infty} dy \end{aligned}$$

$$(29-A)$$

o evaluando en la ecs. (28-A) y (25-A) obtenemos respectivamente

y como en la región $t \le x \le t + d + \alpha$, $\rho_{cd}(y) = 0$, la ecuación anterior toma la forma

$$\begin{aligned} & (t_{t} = (t_{t} - \frac{4\pi 0}{\epsilon}) \ln \left(\frac{t+q_{2}}{t+d+q_{2}}\right) \left(y \int_{ad}^{t} (y) dy \right) \\ & (32-A) \end{aligned}$$

Región II: De las ecs. (1-a) y (3-A), con las condiciones a la frontera

$$4_{3}(t+a_{3}) = 4_{3}(t+a_{3}) = 4_{4}$$
 (11.1)

$$EE_3 - EE_3 = -E\frac{dt_3(x)}{dx} + e\frac{dt_3(x)}{dx} = 4\pi\sigma_4 \qquad (11.11)$$

Sustituyendo la ec. (26-A) evaluada en $x = t + \alpha/2$ en la ecuación anterior

$$\frac{d(f_{s}(\mathbf{x}))}{d\mathbf{x}} = \frac{4\pi e}{\epsilon (t+q_{0})_{t+1+a}} \int_{e^{-1}} \int_{e^{-1$$

Haciendo uso de la ec. (25-A) tenemos,

$$\frac{(t+a)_{2}\left(\frac{1}{2}\right)}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int_{t \neq 0} \int_{$$

Considerando que en la región $t \le x \le t + d + a$, $\rho_{cd}(y) = 0$:

$$(t+a_{1})\frac{d(t_{s}(x))}{dx} = -\frac{4\pi e}{\epsilon}\int_{ad}^{t}(y)y\,dy \qquad (35-A)$$

Integrando la ec. de Laplace y haciendo uso de la ecuación anterior,

$$\chi \frac{d4_{3}(x)}{dx} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{0}^{t} f_{ad}(y) y dy \qquad (36-A)$$

Finalmente, integrando de x a $t + \alpha/2$:

$$(f_{3}(x) = (f_{t} + \frac{4\pi}{E} lm \left(\frac{t+q}{x}\right)) \int_{ad} (g) y dy \qquad (37-A)$$

 $Como \psi_h = \psi_2(x=t):$

: 2

$$(f_{H} = (f_{t} + \frac{4\pi e}{\epsilon} lm (\frac{t+q/2}{t})) \int_{ad} (y) y dy$$
(3B-A)

Región I: De las ecs. (1-A) y (2-A), con las condiciones a la frontera

$$\frac{\langle 4, (t) \rangle}{\langle 4, (x) \rangle} = \frac{\langle 4, (x) \rangle}{\langle 4, (x) \rangle}$$
(I.1)
(I.1)
(I.1)

tenemos:

$$\frac{d\mathcal{L}(x)}{d\mathcal{X}}\Big|_{t} = \frac{d\mathcal{L}(x)}{d\mathcal{X}}\Big|_{t} = -\frac{4\pi e}{\epsilon t} \int_{t}^{t} \mathcal{L}(y) y \, dy \qquad (39-A)$$

Integrando la ecuación de Poisson de x a t y sustituyendo la ecuación anterior

$$\chi \frac{d(4, (\chi))}{d\chi} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{as}^{t} (y) y dy + \frac{4\pi e}{\epsilon} \int_{as}^{t} (y) y dy \quad (40-A)$$

Integrando nuevamente de x a t:, t

$$\begin{aligned} (41-A) &= (4,(t) + \frac{y\pi e}{\epsilon} \ln\left(\frac{t}{x}\right) \int_{aJ} (y) y \, dy \\ &- \frac{y\pi e}{\epsilon} \int_{x'}^{t} \int_{aJ} (y) y \, dy \end{aligned}$$

Integrando por partes la última integral de la ecuación anterior, con: ,t

$$\mathcal{U} = -\sum_{x} \mathcal{Y}_{\text{ad}}(y) dy \qquad dv = \frac{dx'}{x'}$$

$$du = -x' f_{\text{ad}}(x') dx' \qquad v = mx'$$
(42-A)

tenemos,

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{i}(x) &= \mathcal{Y}_{i}(t) + \frac{y\pi e}{\varepsilon} \ln\left(\frac{t}{x}\right) \int \mathcal{Y}_{e\sigma}(y) dy \\ &- \frac{4\pi e}{\varepsilon} \left[\ln x \int_{ad}^{t} \mathcal{Y}_{i}(y) dy + \int_{x}^{t} \ln y \mathcal{Y}_{e\sigma}(y) y dy \right] \end{aligned} \tag{43-A}$$

Desarrollando y sustituyendo (I.*i*) t

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{t}(\mathbf{x}) &= \mathcal{Y}_{t} + \frac{4\pi e}{e} \ln\left(\frac{t+q}{t}\right) \int_{\mathbf{x}} \mathcal{Y}_{t}(\mathbf{y}) \, \mathbf{y} \, d\mathbf{y} + \\ &+ \frac{4\pi e}{e} \ln\left(\frac{t}{x}\right) \int_{\mathbf{y}}^{\mathbf{x}} \mathcal{Y}_{t}(\mathbf{y}) \, d\mathbf{y} + \frac{4\pi e}{e} \int_{\mathbf{x}}^{t} \left(\frac{t}{y}\right) \int_{\mathbf{x}} \mathcal{Y}_{t}(\mathbf{y}) \, \mathbf{y} \, d\mathbf{y} \end{aligned}$$
(44-A)
Imente agrupando términos:

Finalmente agrupando términos:

$$\begin{aligned} (45-A) = 4_{t} + \frac{4\pi e}{E} \ln\left(\frac{t+a/s}{x}\right) \int y \beta_{ad}(y) dy + \\ \frac{4\pi e}{E} \int \ln\left(\frac{x}{y}\right) \beta_{ad}(y) y dy \end{aligned}$$

 $\mathsf{Como} \ \psi_{\mathbf{d}} = \psi_{\mathbf{i}} (\mathbf{x} = 0)$

$$\begin{aligned}
\begin{aligned}
\begin{aligned}
\begin{aligned}
\begin{aligned}
& \left(\frac{1}{d} = \left(\frac{1}{t_{t}} + \frac{4\pi}{e} \right) \int_{0}^{t} \left(\frac{t + \frac{q}{a}}{y} \right) \int_{0}^{t} d(y) y \, dy \end{aligned}
\end{aligned}$$
(46-A)

A continuación se presenta un resumen de expresiones.

Resumen del Apéndice A.

 $(f_{5}(x) = \frac{4\pi e}{E} \int lm(\frac{x}{4}) f_{s}(y) y \, dy$

 $(f_{+}(x) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \int ln(\frac{x}{y}) f_{eo}(y) y dy$

(48-4)

(**4**7-A)

(49-A)

 $(f_{\sigma}(x) = (f_{\tau} + 4\pi e \ln(t + q/{\sigma})) \int_{\mathcal{H}_{\sigma}} (y) y \, dy$

 $(4_{3}(x) = 4_{0} - \frac{4\pi}{5} (t + d + q_{3}) \ln \left(\frac{t + d + q_{3}}{x}\right)$

- 4TTE m (t+d+al) (frod (y) y dy

 $(f_{1}(x) = \hat{f}_{t} + \frac{4\pi e}{c} \ln\left(\frac{t+a_{0}}{x}\right) \left(f_{x,s}(y) y dy \right)$ + 4TTE Stm (x) for (y) ydy

(51-A)

(50-A)

 $\mathcal{P}_{n} = \frac{4\pi e}{E} \int ln \left(\frac{t+d+a}{g} \right) \mathcal{P}_{\sigma}(g) g dy$

(52-A)

(53-4)

 $4_{o} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \int lm\left(\frac{t+d+a_{o}}{y}\right) f_{os}(y) y dy$

 $4_{t} = 4_{0} - \frac{4\pi}{E} G_{0}(t+d+q_{2}) \ln \left(\frac{t+d+q_{2}}{4+q_{1}}\right)$ 549-A - 4TTem (t+d+9/2) Pad (y) y dy $(f_{t} = f_{0} + \frac{417}{\epsilon} G_{t} (t + \frac{q}{2}) lm \left(\frac{t + d + \frac{q}{2}}{t + \frac{a}{2}} \right)$ (54b-A) $+\frac{4\pi}{E}em\left(\frac{t+d+q_{2}}{t+a_{3}}\right)\left(\int_{a_{1}}^{t}(y)y\,dy\right)$ $f_{t} = -\frac{4\pi}{6} G_{o} \left(\frac{1}{4} d + \frac{a}{b} \right) \ln \left(\frac{1}{4} d + \frac{a}{b} \right)$ (54c-A) - 4 TTe (m (y / folly) y dy $4_{H} = 4_{e} + 4\overline{11e} \ln \left(\frac{t+9}{5} \right) \left(\int_{ad} (g) y dy \right)$ (55-4) $\begin{aligned} \mathcal{L}_{d} &= \mathcal{L}_{t} + \frac{4\pi e}{\epsilon} \left(\ln \left(\frac{t + a/s}{y} \right) \right) \mathcal{L}_{d}(y) y \, dy \end{aligned}$ $(t+d+9/3)O_{0} + (t+9/3)O_{t} = -e \int_{\beta \neq J(y)} y \, dy$

APENDICE B

Potencial electrostático capilar-ion.

I. Región $x \ge t + d + a/2$:

De la Ley de Gauss⁽³⁰⁾:

$$E(\mathbf{x}) = \frac{4\pi}{\epsilon \mathbf{x}} \left[(t + \frac{a}{a}) \sigma_t + (t + d + \frac{a}{a}) \sigma_t \right]$$

Como además,

-

$$U_{xx}(x) = -eZr\int_{\infty}^{x} E(x)dx$$

Sustituyendo e integrando, tenemos finalmente:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{xr}(\chi) &= -\frac{4\pi e}{\varepsilon} \mathcal{Z}_{r} \Big[(t+q_{2}) \mathcal{O}_{t} + (t+d+q_{2}) \mathcal{O}_{0} \Big] m \chi \\ &+ \frac{4\pi e}{\varepsilon} \mathcal{Z}_{r} \Big[(t+q_{2}) \mathcal{O}_{t} + (t+d+q_{2}) \mathcal{O}_{0} \Big] m (\infty) \end{aligned}$$

II. Región $0 \le x \le t + a/2$:

Como se observa de la fig. 1.A, y aplicando la Ley de Gauss en las regiones A, B y C,

$$E_{A}(\mathbf{x}) = \underbrace{4\pi}_{\mathbf{e}\mathbf{x}} \left[(t + a/_{\partial}) \mathcal{G}_{t} + (t + d + a/_{\partial}) \mathcal{G}_{t} \right] \quad (2-B)$$

$$E_{o}(x) = \frac{4\pi}{ex} (t + a/a) \sigma_{e}$$
(3-B)

 $E_c(x)=0$



FIGURA I.A.

Como en este caso $0 \le x \le t + \alpha/2$, dividamos la integral correspondiente a u_{ar}(x) en tres partes:

$$U_{\alpha x}(x) = -eZ_{x} \int E_{A}(x) dx - eZ_{x} \int E_{O}(x) dx - eZ_{x} \int E_{O}(x) dx - eZ_{x} \int E_{O}(x) dx$$

Sustituyendo las expresiones de E_A , E_B y E_C , -7(,

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{ax}(x) &= -\frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left[(\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} + (\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right] \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_{e} \right) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{4\pi e^{2x}}{\epsilon} \left((\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2}) \mathcal{U}_$$

Integrando \tilde{y} agrupando términos tenemos finalmente:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{**}(\mathbf{x}) &= -\frac{4\pi e^{2} \varepsilon}{\varepsilon} \left[(t+a/a) \mathcal{G}_{*} + (t+d+a/a) \mathcal{G}_{0} \right] l_{m}(t+a/a) \\ &- \frac{4\pi e^{2} \varepsilon}{\varepsilon} \left[(t+d+a/a) \mathcal{G}_{0} l_{m} \left(\frac{t+d+a/a}{t+a/a} \right) \\ &+ \frac{4\pi e^{2} \varepsilon}{\varepsilon} \left[(t+a/a) \mathcal{G}_{1} + (t+d+a/a) \mathcal{G}_{0} \right] l_{m}(\infty) \end{aligned}$$

(4-B)

APENDICE C

INTEGRALES: I, J, J, J, y J

Notación:

$$s = [z^{2} + x^{2} + y^{2} - 2xyCosp]^{1/2}$$

$$A = x^{2} + y^{2} - 2xyCosp$$

$$z = [a - x - y + 2xyCosp]^{1/2}$$

ı°:

$$I_{o} = \int \int dy \, dy \, dy \, dy \, d\phi \int \frac{dz}{\sqrt{z^{2} + x^{2} + y^{2} - 2xy} \cos \phi}$$

Ø

₽Tī

Denotando por I' tenemos:

$$I_{o} = \int d\varphi \int \frac{dz}{\sqrt{z^{2} + x^{2} + y^{2} - 2xy} \cos \varphi}$$

Evaluemos primeramente la integral respecto a 🗷 🤷

$$\int \frac{dz}{\sqrt{z^2 + x^2 + y^2} - \partial x y \cos \varphi} = \ln \left[z + \sqrt{z^2 + x^2 + y^2} - 2x y \cos \varphi \right]$$
Luego entonces:

$$\prod_{o}^{1} = \int d\varphi \int \frac{dz}{\sqrt{z^2 + x^2 + y^2} - 2x y \cos \varphi}$$

$$= \pi \ln(\infty) - \frac{1}{2} \ln \left[x^2 + y^2 - \partial x y \cos y \right]$$

Denotando por α 'y b'a :

$$a^{2} = x^{2} + y^{2} > 0$$

$$b^{2} = a \times y > 0$$

ténemos²⁹,

 $\int \ln (a' - b' \cos \varphi) d\varphi = TT \ln \left[\frac{a' + \sqrt{a'} - b'}{2} \right]$

Sustituyendo en I' y ésta en I, tenemos finalmente:

$$I_{o} = 4\pi \ln(\infty) \int_{1}^{\infty} f_{v}(y) y dy = \partial \pi \int_{1}^{\infty} \int_{1}^{\infty} \int_{1}^{\infty} \frac{[\hat{x}^{2} + y^{2} + 1x^{2} - y^{2}]}{2} \int_{1}^{\infty} f_{v}(y) y dy \qquad (1-C)$$

$$J_o = \int_{a}^{a} dz$$

Directamente tenemos:

ງູ:

J

$$J_0 = \sqrt{a^2 - x^2 - y^2 + 2xy} \cos \varphi \qquad (2-c)$$

$$J_1 = \int_{a}^{a} s dz$$

Sustituyendo s:

$$J_{i} = \int_{0}^{20} \sqrt{z^{2} + x^{2} + y^{2}} - \partial x y \cos \varphi \, dz$$

Haciendo uso de A e integrando⁽²⁹⁾,

$$J_{1} = \frac{1}{2} Z (z^{2} + A)^{2} + \frac{1}{2} A \ln \left[z + (z^{2} + A)^{2} \right]$$

Evaluando tenemos,

$$J_{1} = \frac{1}{2} Z_{0} (Z_{0}^{2} + A)^{\prime 2} + \frac{1}{2} A \ln [Z_{0} + (Z_{0}^{2} + A)^{\prime 4}] - \frac{1}{2} A \ln A^{\prime 4}$$

Agrupando, tenemos finalmente:

Sustituyendo la expresión de *s* y utilizando la definición anterior de A, se tiene que:

$$J_{z} = \int_{\sqrt{z^{2}+A}}^{z^{2}} \frac{dz}{\sqrt{z^{2}+A}}$$

Integrando²²⁹,

J_z:

J_:

$$J_{a} = \ln\left[z + \sqrt{z^{2} + A}\right] \Big|_{a}^{a}$$

Evaluando y agrupando, tenemos finalmente:

$$J_{2} = lm \left[\frac{a + \sqrt{a^{2} - x^{2} - y^{2} + \partial xy} log}{\sqrt{x^{2} + y^{2} - \partial xy} los \varphi^{-1}} \right] \qquad (4-c)$$

Sustituyendo s y haciendo uso de A: $\int_{3} = \int_{2}^{4} \left[z^{2} + A \right]^{3} dz$

 $J_3 = \int_{a}^{z_0} S^3 dz$

Integrando²⁹,

$$J_{3} = \frac{1}{4} Z \left(2^{2} + A \right)^{3/2} + \frac{3}{8} A Z \left(2^{2} + A \right)^{1/2} + \frac{3}{8} A^{2} lm \left[2 + \left(2^{2} + A \right)^{1/2} \right]$$

Evaluando

$$J_{3} = \frac{1}{4} 2_{0} (2^{2} + A)^{3/3} + \frac{3}{3} A Z_{0} (2^{2} + A)^{1/2} + \frac{3}{8} A^{2} \ln \left[2_{0} + (2^{2} + A)^{1/3} \right] - \frac{3}{8} A^{2} \ln A^{1/3}$$

Agrupando términos, tenemos finalmente:

 $J_{3} = \frac{\alpha}{4} \left[\alpha^{2} + \frac{3}{2} \left(x^{2} + y^{2} - \alpha x y \cos \varphi \right) \right] \sqrt{\alpha^{2} - x^{2} - y^{2} + \alpha x y \cos \varphi}$ ·C) $+\frac{3}{g}(x^{2}+y^{2}-2xy\cos\varphi)^{2}\ln\left[\frac{\alpha+\sqrt{\alpha^{2}-x^{2}-y^{2}+2xy}\cos\varphi}{\sqrt{x^{2}+y^{2}-2xy}\cos\varphi}\right]$

APENDICE D

K(x, y) y L(x, y) en los casos límites:

x = 0 y/o y = 0

Como se mencionó en la obtención de los límites de integración z_o y φ_o [ecs. (21) y (22)], involucrados en las expresiones de los kerneles K(x,y) y L(x,y), debemos tratar de forma especial los casos x=0 y/o y=0, por la siguiente razón: estos kerneles tienen las formas generales de las ecs. (26) y (31), donde φ_c está dado por

$$\varphi_{o} = Cos' \left[\frac{\chi' + y^{2} - a^{2}}{\partial x y} \right]$$

Como se ha construido una malla cuyo origen se encuentra precisamente en el centro del capilar, existe la posibilidad de que x y/o y sean nulas, en cuyo caso φ_{o} presentaría una divergencia matemática, específicamente en el cálculo de $g_{ay}(x)$ para la región interna del capilar. Abordemos el problema por casos:

I. x = 0, $y \neq 0$.

Este caso se muestra en la fig. 1.D, en donde se observa que: (1-D) de aquí que la condición $s^2 \leq \alpha^2$ impliqua que z_0 este dado por:

$$Z_{o} \leq \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}} = Z_{o} \qquad (2-D)$$

en la cual ha desaparecido la dependencia en φ . Denotemos por I a la integral:

$$I_s = \int_{a}^{a} C_s(s) dz$$



FIGURA 1. D.

Sustituyendo la eç. (4),

$$I_{s} = -\left[C, \int_{a}^{z_{o}} dz + 6\eta c_{2} \int_{a}^{z_{o}} dz' + \frac{1}{2}\eta C_{s} \int_{a}^{z_{o}} dz'\right]$$

Observese que en ella aparecen las integrales J_0 , J_1 y J_2 del Apéndice C. Retomando dichas expresiones y evaluandolas para z_0 de la ec. (2-D), tenemos:

$$\int_{0}^{z_{0}} g \, dz = \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}}$$

$$\int_{0}^{z_{0}} g \, dz = \frac{\alpha}{a} \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}} + \frac{y^{2}}{2} \ln \left[\frac{a + \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}}}{y} \right]$$

$$\int_{0}^{z_{0}} g^{3} \, dz = \frac{\alpha^{2}}{4} \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}} + \frac{3\alpha}{8} y^{2} \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}} + \frac{3}{8} y^{4} \ln \left[\frac{a + \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}}}{y} \right]$$

(3-D)

. ____ Sustituyendo estas integrales en la ec. (3-D), tenemos que:

$$\left[_{s} = -\left\{ \left[C_{1} + \frac{3}{7}C_{2}\alpha + \frac{\gamma C_{3}\alpha^{3}}{g}\right]\sqrt{\alpha^{2} - y^{2}} + \frac{3}{76}\gamma C_{3}\alpha y^{2}\sqrt{\alpha^{2} - y^{2}} + \frac{3}{76}\gamma C_{3}\alpha y^{2}\sqrt{\alpha^{2} - y^{2}} + \frac{3}{76}\gamma C_{3}\alpha y^{2}\sqrt{\alpha^{2} - y^{2}}\right] + \frac{3}{76}\gamma C_{3}\alpha y^{4}\ln\left[\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}}}{y}\right] + \frac{3}{76}\gamma C_{3}\alpha y^{4}\ln\left[\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^{2} - y^{2}}}{$$

Sustituyendo I en K(x,y),

$$K(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \begin{cases} 4y \mathbf{J}_s \int_{a}^{y} d\varphi & ; -a \leq y \leq a \\ 0 & ; & y > a \end{cases}$$
(4-D)

Como puede observarse tanto I como K(x,y) son funciones exclusivas de la variable y; en cuanto a la integral en φ volveremos a ella más delante.

Denotemos por I_d^{ar} a la integral:

$$I_{J}^{sr} \equiv \int_{0}^{2} C_{J}^{sr}(s) dz \qquad (5-D)$$

Sustituyendo la ec.(5),

$$I_{J}^{sr} = \frac{e^{2}\beta}{\epsilon} \left\{ \int_{0}^{2} \frac{d^{2}}{S} - \frac{2\Gamma}{(1+\Gamma a)} \int_{0}^{2} dz + \frac{\Gamma^{2}}{(1+\Gamma a)^{2}} \int_{0}^{2} sdz \right\}$$

Obsérvese que en ella aparecen las integrales J_0 , J_1 y J_2 del Apéndice C, y de las cuales las dos primeras ya se utilizaron para la evaluación de I_0 ; retomando dichas expresiones y evaluando J_2 para z_0 dado por la ec.(2-D), tenemos:

$$\int \frac{d^2}{s} = \ln \left[\frac{a + \sqrt{q^2 - y^2}}{y} \right]$$

Sustituyendo estas integrales en la ec. (5-D),

$$\begin{split} I_{J}^{sr} &= \frac{e^{2}\rho}{e} \left\{ \left[\frac{\Gamma a}{2(1+\Gamma a)} - 2 \right] \frac{\Gamma}{(1+\Gamma a)} \sqrt{a^{2} - y^{2}} + \ln \left[\frac{a^{2} + \sqrt{a^{2} - y^{2}}}{y} \right] + \frac{1}{2} \frac{\Gamma^{2}}{(1+\Gamma a)^{2}} y^{2} \ln \left[\frac{a + \sqrt{a^{2} - y^{2}}}{y} \right] \right\} \end{split}$$

Sustituyendo I_d^{er} en L(x,y),

$$L_{a}(x,y) = \begin{cases} 0 & , y < -a \\ 4y I_{a}^{*} \int_{0}^{4} d\phi & , -a \leq y \leq a \\ 0 & , y > a \end{cases}$$
 (6-D)

Obsérvese que al igual que en I, $I^{\circ r}$ es función exclusiva de y.

Para concluir este primer caso, obordemos las integrales en φ . Como se observa en la fig. 2.D, independientemente del valor que tome y, siempre y cuando sea tal que $y < \alpha$, el "área" de la intersección entre los iones existe para todo valor de φ y además es única; luego entonces $\varphi_o = \pi$. Haciendo uso de este hecho, las expresiones (4-D) y (6-D), tenemos finalmente que K(x,y) y L(x,y) toman la forma:

$$K(x,y) = \begin{cases} 4\pi y I_s & ; 0 \le y \le a \\ 0 & ; y > a \end{cases}$$

$$L(x,y) = \begin{cases} 4\pi y I_s' & ; 0 \le y \le a \\ 0 & ; y > a \end{cases}$$
(B-D)



FIGURA 2. D

II. y = 0, $x \neq 0$:

3

Este caso se muestra en la fig. 3.D, en donde se observa que,

$$S^2 = Z^2 + X^2$$

de aquí que la condición $s \leq \alpha$ implique que z_{o} este dada por:

$$Z \leq \sqrt{\alpha^2 - \chi^2} = 20 \qquad (10-D)$$

Observando la simetría entre las ecs. (1-D) y (9-D), (2-D) y (10-D), concluimos que las integrales $I_s \in I_d^{ar}$ correspondientes a este caso, serán iguales a las del caso anterior, sólo hay que cambiar y por x,

$$I_{s} = -\left\{ \left[C_{1} + 3\eta C_{s} \alpha + \eta C_{3} \Omega^{3} \right] \sqrt{a^{2} - \chi^{2}} + \frac{3}{76} \eta C_{3} \alpha \chi^{3} \sqrt{a^{2} - \chi^{3}} + 3\eta C_{s} \chi^{3} \ln \left[\frac{\alpha + \sqrt{a^{2} - \chi^{2}}}{\chi} \right] + \frac{3}{76} \eta C_{3} \chi^{4} \ln \left[\frac{\alpha + \sqrt{a^{2} - \chi^{2}}}{\chi} \right] \right\}$$
(11-D)

$$\begin{split}
\vec{L}_{d}^{\text{fr}} &= \frac{e^{2}\beta}{e} \left\{ \frac{\Gamma a}{2(1+\Gamma a)} - 2 \right] \frac{\Gamma}{(1+\Gamma a)} \sqrt{a^{2} - \chi^{2}} + \ln \left[\frac{a^{2} + \sqrt{a^{2} - \chi^{2}}}{\chi} \right]_{(12-D)} \\
&+ \frac{i}{a} \frac{\Gamma^{2}}{(1+\Gamma a)^{2}} \chi^{2} \ln \left[\frac{a + \sqrt{a^{2} - \chi^{2}}}{\chi} \right] \right\}
\end{split}$$

y en principio,

$$\begin{aligned} \langle (x,y) &= \begin{cases} 0 & y < x-a \\ 4y Is \int dy & x-a \leq y \leq x+a \\ 0 & y > x+a \end{cases} \\ L(x,y) &= \begin{cases} 0 & y < x-a \\ 4y I_{s} \int dy & x-a \leq y \leq x+a \\ 0 & y > x+a \end{cases} \end{aligned}$$

pero como en este caso y= 0,

K(x,y) = L(x,y) = 0

(13-D)

2

¥ ×



FIGURA S. D.

III. x = y = 0.

Este caso se muestra en la fig. 4.D, en donde se observa que:

 $S^{2} = Z^{2} \tag{14-D}$

de aquí que la condición $s \leq \alpha$, implique que z este dada por,

 $Z \leq \alpha = Z_0$ (15-D)

Retomando la definición de I, ec.(3-D), y en vista de que se tienen integrales de polinomios muy sencillas, directamente obtenemos:

$$I_s = -\left[c_1 \alpha + 3\eta c_2 \alpha^2 + \frac{1}{g} \eta c_3 \alpha^2\right] = cr \epsilon.$$

sin embargo, como x = y = 0, al igual que en el caso anterior,

$$K(x,y) = 0 \tag{16-D}$$

para x=y=0

Retomando la definición de I_d^{*r} , y de las ecs. (14-D) y (15-D), tenemos,

$$I_{J}^{sr} = \frac{e^{2}\beta}{\epsilon} \left[\ln 2 - \frac{2\Gamma}{(1+\Gamma a)}^{2} + \frac{\Gamma^{2}}{(1+\Gamma a)^{2}} \frac{z^{2}}{z^{2}} \right]_{0}^{2}$$

y al evaluarla,

$$I_{a}^{sr} = \frac{e^{2}\beta}{e} \left[\ln a - \frac{2\Gamma a}{(1+\Gamma a)} + \frac{\Gamma a^{2}}{2(1+\Gamma a)^{2}} \right] - \frac{e^{2}\beta}{e} \ln(0)$$

La divergencia observada en el último término no genera ningun problema, ya que al sustituir en L(x,y) [ec. (6-D)], y en vista de que y = 0, tendríamos un término de la forma $Oln(0) = ln(0^\circ) =$ ln(1) = 0, luego entonces:

$$(x,y) = 0$$
 (17-D)

para x=y=0



FIGURA 4. D.

De los casos anteriores se observa que K(x,y) y L(x,y) son

diferentes de cero sólo en el caso en que $y \neq 0$, lo cual es congruente en el sentido de que sólo en el primer caso los "iones y" contribuyen a la función de distribución "radial" $g_{\alpha\gamma}(x)$. Por otra parte, hemos mostrado que las aparentes divergencis no fueron tales, por el contrario en éstos casos límites los kerneles tienen formas perfectamente bien definidas. APENDICE E

Cálculo de f_{ij}^* .

De las ecs. (III-28) y (III-30), sabemos que w, f y $f_{\gamma k}$ están dadas por:

$$\vec{\omega} = (\omega_{1}, \omega_{2}, \dots, \omega_{n}, \omega_{n}) = (\omega_{1}, \omega_{2}, \omega_{2}, \omega_{2}, \omega_{2}, \dots, \omega_{n}) (1-E)$$

$$\vec{f} = (f_{1}, f_{2}, \dots, f_{2n-1}, f_{2n}) = (f_{11}, f_{21}, f_{12}, f_{22}, \dots, f_{2n}) (2-E)$$

$$f_{ik} = \exp\left\{-e\beta t_{i} f_{k} + \sum_{m=1}^{n} \int_{m} \sum_{k'=1}^{N} \omega_{mk'} K_{R'}(X_{k}) + \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{n} \int_{m} \sum_{k'=1}^{N} \omega_{mk'} L_{R'}(X_{k}) + \frac{1}{2}\int_{0}^{n} (X_{k})\right\}$$

$$(3-E)$$

Luego entonces, como:

Ξ

$$\dot{f}'_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial \omega_j} \tag{4-E}$$

En vista de que tanto ω_j como f_i dependen de dos indices, la ecuación anterior es equivalente a,

$$\frac{\partial f_i}{\partial w_j} = \frac{\partial f_{\star p}}{\partial w_{j\ell}}$$
(5-E)

Derivando,

$$\frac{\partial f_{ab}}{\partial \omega_{je}} = f_{ab} \left[\sum_{m=1}^{n} \sum_{m=1}^{N} K_{a}(X_{R}) \frac{\partial \omega_{me}}{\partial \omega_{je}} + Z_{y} \sum_{m=1}^{n} \int_{m} Z_{m} \sum_{k=1}^{N} L_{x}(X_{a}) \frac{\partial \omega_{me}}{\partial \omega_{je}} \right] (6-E)$$

Recordando que dos ω 's son iguales sólo si sus dos indices coinciden,
$\frac{\partial f_{ab}}{\partial \omega_{ja}} = f_{ab} \left[\sum_{m=i}^{n} \int_{m} \sum_{k'=i}^{n} K_{k'}(\chi_{p}) \delta_{mj} \delta_{k'a} + Z_{a} \sum_{m=i}^{n} \int_{m} Z_{n} \sum_{k'=i}^{n} L_{a}(\chi_{p}) \delta_{mj} \delta_{k'a} \right] (7-E)$

Efectuando las sumas, tenemos finalmente:

$$J_{ij} = \int_{\mathcal{J}} \left[K_{x'}(x_{p}) + \mathcal{Z}_{z} \mathcal{Z}_{j} L_{x'}(x_{p}) \right] f_{ap} \qquad (B-E)$$

Ahora bien, al utilizar la expresión anterior en los cálculos de cómputo deberemos tener presente el juego de indices siguiente , de las ecs.(1-E) y (2-E):

- Si f_i es impar $\alpha = 1$ y $\beta = (i+1)/2$ - Si f_i es par $\alpha = 2$ y $\beta = i/2$

Similarmente,

- Si ω_j es impar s = 1 y l = (j+1)/2- Si ω_j es par s = 2 y l = j/2

Luego entonces, para las combinaciones posibles de indices tenemos las siguientes reglas:

1. $\forall i, j \text{ impares:}$ $\beta = \frac{i+1}{2} \quad ; \quad l = \frac{j+1}{2} \quad ; \quad \alpha = S = 1 = 1$

2. \forall *i*, *j* pares:

$$\beta = \frac{i}{2} \quad ; \quad l = \frac{i}{2} \quad ; \quad d = s = z$$

3. ♥ í impar y j par:

$$\beta = \frac{i+1}{2} , \quad l = 4 \quad j \quad \alpha = 1 , \quad S = 2$$

4.
$$\forall i \text{ par y } j \text{ impar:}$$

$$\beta = \frac{i}{2} \quad j \quad l = \frac{j+j}{2} \quad j \quad d = 2 \quad j \quad S = j$$

$$27$$

BIBLIOGRAFIA

Rice C. L. and Whithead R., Jour. Phys. Chem. <u>69</u>, 11 (1965).
 Faraday Symposium No. 20, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, <u>82</u>, 1569 (1986). Levine. S., Marriott J. R., Neale G. and Epstein N.,
 J. Colloid Interface Sci., <u>52</u>, 136 (1975). Vlachy V. and
 Haymet A. D. J., J. Am. Chem. Soc., <u>111</u>, No. 2 (1989).

2. Hille B., Ionic Channels of Excitable Membranes (Sinauer Assocs. 1984). ISBN 0-87893-322-0. LC 84-10587.

3. Brücke E., Ann. Phys. Chem., 58, 77-94 (1843).

4. Hubel D. H., The Brain; Stevens C. F., The Neuron; Scientific American, The Brain, <u>241</u>, No. 3 (1979)..

5. Hansen J. F. and Mc Donald I. R., Theory of Simple Liquids (Academic Press Inc., London 1986). Friedman H. L., Ann. Rev. Phys. Chem., 32, 179-204 (1981).

6. Carnie S. L. and Torrie G. M., in Advances in Chemical Physics, ed. by Prigogine I. and Rice S. A. (Wiley, N.Y. 1984) Vol. 56. Henderson D., Prog. in Surface Sci., <u>13</u>, 197-224 (1983).

7. Gouy G., J. Phys. (Paris), 9, 457 (1910). Chapman D. L., Phil. Mag., 25, 457 (1913). Ref. 6.

8. Debye P. and Hückel Z., Physik, 24, 185 (1923). Watts R. O. and

Mc Gee I. J., Liquid State Chemical Physics (John Wiley & Sons. Inc. 1976). Mc Duarrie D. A., Statistical Mechanics (Harper & Row, N. Y. 1976).

9. Henderson D., Abraham F. F and Barker J. A., *Mol. Phys.*, <u>31</u>, 1291 (1976). Lozada-Cassou M., *J. Chem. Phys.*, <u>75</u>, 1412 (1981); <u>77</u>, 5258 (1982). Lozada-Cassou M., *J. Phys. Chem.*, <u>87</u>, 3279 (1983). Gonzales-Tovar E. and Lozada-Cassou M., *J. Chem. Phys.*, **83**, 361 (1985).

10. Martynov G. A., in Research in Surface Force, Vol. 2 (Consultants Bureau, N. Y. 1966).

11. Buff F. F. and Stillinger F. H., J. Chem. Phys., <u>25</u>, 312 (1956).

12. Bell G. M. and Rangecroft P. D., *Mol. Phys.*, <u>24</u>, 255 (1972). Outhwaite C. W., Bhuiyan L. B. and Levine S., *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. II*, <u>76</u>, 1388 (1980). Outhwaite C. W., *Chem. Phys. Lett.*, <u>7</u>, 636 (1970).

13. Rushbrooke G. S., Physica, 26, 259 (1960). Ref. 31.

14. Percus J. K. and Yevick G. J., *Phys. Rev.*, <u>110</u>, 1 (1958). Ref. 31.

15. Lozada-Casscu M., J. Chem. Phys., 75(3), (1981).

16. Drstein L. S. and Zernike F., *Proc. Acad. Sci. (Amsterdam)*, 17. 793 (1914). Ref. 6.

17. Henderson D. and Lozada-Cassou M., J. Chem. Phys., <u>79</u>, 3055 (1983), Reg. 6.

18. Hiroike K., J. Phy. Soc. Jpn., <u>27</u>, 1415 (1969); Mol. Phys., 33, 1195 (1977).

19. Lozada-Cassou M., Saaverda-Barrera R. and Henderson D., J. Phys. Chem., <u>77</u>, 5150 (1982). Henderson D. and Blum L., J. Electroanal. Chem., <u>111</u>, 217 (1980).

20. Henderson D., Lozada-Cassou M and Blum L., J. Chem. Phys., 79, 3055 (1983).

21. Ronis D. and Vertenstein M., J. Chem. Phys., <u>87</u>, 4132 (1987).

-

22. Lozada-Cassou M, J. Phys. Chem., <u>87</u>, 3279 (1983). Gonzales-Tovar E. and Lozada-Cassou M., J. Phys. Chem., <u>93</u>, 3761 (1989). Lozada-Cassou M., Saavedra-Barrera R. and Henderson D., J. Phys. Chem., <u>77</u>, 5150 (1982).

23. Mier y Terán L., Diaz-Herrera E.,Lozada-Cassou M. and Saavedra-Barrera R., *J. Comput. Phys.*, <u>84</u>, 2 (1989).

24. Lozada-Cassou M. and Henderson D., J. Phys. Chem., 87,

2821 (1983).

25. Stang G. and Fix G. J., An Analysis of the Finite Element Method (Prentice Hall, Englewood Cliff, N. J. 1973). Pinder G. F. and Gray W. G., Finite Element Simulation in Surface and Subsurface Hydrology (Academic Press Inc., London 1977). Becker E. B., Carey G. F. and Oden J. T., Finite Element: An Introduction (Prentice-Hall, Englewood Cliff, N. J. 1973) Vol. 1.

26. Burden R. L., Faires J. D. and Reynolds A. C., Numerical Analysis, (Prindle, Weber & Schmidt, Boston Mass. 1978). Mc. Cracken D. D. and Dorn W. S., Numerical Methods and Fortran Programming (John Wiley & Sons Inc. 1982).

27. Carnie S. L., Mol. Phys., 54, 509 (1985). Ref. 6.

28. Lozada-Cassou M and Diaz-Herrera E., *J. Chem. Phys.*, <u>92</u> (2), (1990).

29. Gradshteyn I. S. and Ryzhik I. M., Table of Integrals, Series and Products (Academic Press. Inc. London 1980).

30. Jackson J. D., Classical Electrodynamics (John Wiley & Sons Inc. 1975).

31. Barcker J. A. and Henderson D., *Rev. of Mod. Phys.*, <u>48</u> (4), (1976). Rodriguez A. E. y Caligaris R. E., *Teoria Estadistica de Fluidos Simples en Equilibrio*, Serie Física, Monografia No. 16

(Sec. Gral. de la O. E. A., Prog. Reg. de Des. Científico y Tecnológico 1987)

3

-