



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



Escuela de Posgrado
de la Facultad de Química

MODELO SIMPLE DE UN ELECTROLITO
Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ELECTRODICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
Q U I M I C O
P R E S E N T A :

VICENTE AUGUSTO TALANQUER ARTIGAS



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

I. Introducción	... 1
II. Formalismo	...
II.a El Fluído de van der Waals	... 9
II.b Interfase Sólido-Líquido	... 22
II.c Termodinámica de la Interfase Electrificada	... 35
III. Resultados y Discusión	... 42
III.a Electrolito Primitivo (Tipo Plasma)	... 43
III.b Fluído de Dipolos	... 54
III.c Solución Electrolítica	... 65
IV. Conclusiones y Perspectivas	... 82
Apéndice A. Determinación de Coexistencia de Fases	... 87
Apéndice B. Determinación de la Condición de Mínimo para el Funcional de la Energía Libre de Hemholtz.	... 90
Apéndice C. Determinación de la Relación $\frac{d\mu^h}{d\mu^s}$ para la Solución Electrolítica Homogénea.	... 92
Apéndice D. Perfiles de Densidad para el Fluído de Dipolos.	... 95
Bibliografía	... 98

I. INTRODUCCION

A finales del siglo XIX, S. Arhenius basado en ciertos hechos experimentales conocidos proponía su teoría sobre la disociación electrolítica. Desde entonces los fisicoquímicos se han sentido fascinados por la termodinámica peculiar y propiedades características de las soluciones iónicas, y en la actualidad, la electroquímica renace como una ciencia interdisciplinaria cuyo campo de aplicación comienza a perder sus fronteras (1).

A pesar de que en el siglo pasado hombres como Grothuss, Faraday, Van't-Hoff, Arhenius, Ostwald, Gibbs..., habrían de dar a luz las ideas que hicieron nacer una nueva rama de la ciencia en el siglo XX, historicamente debemos a Debye y Hückel (1923) los primeros pasos en el camino de un entendimiento cuantitativo de los sistemas electrolíticos homogéneos. Sin embargo no podemos olvidar que de alguna manera el concepto básico por ellos desarrollado, la nube iónica difusa, ya había sido introducido diez años antes por G. Gouy y G. Chapman, en su teoría sobre la interfase electrodo-electrolito.

La presentación de un modelo simple sobre la estructura de la superficie de separación electrodo-solución puede remontarse al trabajo de G. Helmholtz quien, alrededor de 1853, propone un modelo de condensador plano para la región interfacial e introduce el concepto de doble capa (1), (2). Esta teoría predice correctamente los órdenes de magnitud para la capacitancia de la doble capa, explica la forma de las curvas electrocapilares de tensión superficial (1), (3), pero se ve limitada en la predicción de la dependencia de estas cantidades frente a variaciones en la concentración del electrolito y en la temperatura.

Posteriormente G. Gouy en 1910 y por su parte G. Chapman en 1913, proponen una teoría conocida como de capa de difusión, en la que los iones situados alrededor del electrodo se estudian en el contexto de una nube iónica difusa formada por cargas puntuales sin carozo repulsivo. Esta teoría explica cualitativamente bien la dependencia de la capacitancia diferencial y la tensión superficial con la concentración del electrolito y la temperatura, sin embargo, la ausencia de un término de exclusión de volumen introduce una inconsistencia que se manifiesta en los órdenes de magnitud de las propiedades calculadas.

En 1924, O. Stern, tomando en consideración las dimensiones propias de los iones y la presencia de fuerzas de interacción no electrostáticas entre estos y el metal, sugiere la existencia de una distancia de máximo acercamiento ión-pared igual al diámetro del carozo de repulsión del ión. Esta idea lleva al surgimiento de un modelo dual de la interfase eléctrica en donde la doble capa es subdividida en dos regiones; una compacta, denominada capa interna de Hemholtz en la que los iones están en posiciones fijas cerca de la pared, y una región difusa en la cual la teoría de Gouy-Chapman resulta válida. En este caso, las observaciones sobre la dependencia de la capacitancia diferencial y la tensión superficial con el voltaje aplicado al electrodo, la concentración iónica, y la temperatura, se interpretan asignando un rol dominante a la estructura de la capa interna.

Extrañamente a partir de esta fecha y hasta hace cerca de una década, el tratamiento de las interfases electrónicas tuvo poco cambio con respecto a las ideas básicas de Gouy, Chapman y Stern.

Durante muchos años los electroquímicos dedicados a este campo se avocaron a la introducción de una serie de perfeccionamientos semiempíricos^{(3), (4)} que si bien han ayudado a la comprensión de los fenómenos interfaciales, no sentaron las bases para generar un tratamiento riguroso.

Hoy en día, el esfuerzo teórico se halla centrado básicamente en tres tipos de aproximaciones mecánico estadísticas que tratan de generar las propiedades principales de dos modelos conceptuales.

El primero de ellos, conocido como modelo primitivo restringido, modela al electrolito como un sistema de esferas duras con cargas puntuales embebidas, de igual tamaño y con una constante dieléctrica ϵ , situadas en un medio continuo uniforme con la misma permitividad eléctrica, que representa al solvente. En el segundo, el electrolito es considerado como una mezcla de iones de igual tamaño, modelados como esferas duras cargadas, y un solvente dipolar representado por esferas duras con dipolos puntuales permanentes.

Aunque a este nivel resulta claro que este último modelo es una mejor aproximación a la situación real, la complejidad de su abordaje ha provocado que la mayoría de los resultados teóricos importantes hasta ahora conocidos, sean el producto del estudio del modelo primitivo por, esencialmente, tres teorías mecánico estadísticas.

La primera de ellas y quizás la más antigua y popular se conoce de forma generalizada como aproximación de la ecuación modificada de Poisson-Boltzmann (MPB), y su objetivo principal ha sido el de tratar de producir mejoras en la teoría básica de Gouy-Chapman-Stern⁽⁵⁻⁸⁾. Este tratamiento por tanto introduce el concepto

de la doble capa dual de manera ad-hoc, pero logra incluir de manera consistente efectos asociados a tamaño iónico, manejar ciertos factores de fluctuación, y tomar en cuenta la presencia de interacción de imágenes. Esto permite obtener ecuaciones con gran precisión, aunque a veces el significado de los parámetros no es claro y la solución numérica debe restringirse a situaciones límite, por la dificultad y oscuridad de las soluciones matemáticas obtenidas.

En los últimos años se ha desarrollado una teoría de la doble capa eléctrica totalmente diferente a la antes descrita. Está basada en las ideas generadas en el estudio de la termodinámica y estructura de fluidos simples y soluciones, y la atención se centra esencialmente en funciones de distribución iónica ⁽⁹⁾ más que en la ecuación para el potencial electrostático (MPB).

El punto de partida generalmente ha sido la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) para mezclas líquidas homogéneas, y una modificación introducida por Henderson, Abraham y Barker (HAB) ⁽¹⁰⁾ para describir el comportamiento de un fluido en contacto con una superficie plana. El sistema se modela como una mezcla de partículas esféricas en el que la interfase plana se genera a partir de una de ellas (componente 0) disminuyendo su concentración ρ_0 a cero, al mismo tiempo que su radio atómico R_0 tiende a infinito, de forma tal que el producto $\rho_0 R_0^3$ tienda a cero.

El problema reside entonces en encontrar una expresión para las funciones de correlación pared-partícula y partícula-partícula, situación que ha venido resolviéndose principalmente a través de dos métodos aproximados, la llamada aproximación esférica media (MSA)

con sus extensiones^{(11), (12)} y la aproximación hiperanudada^{(13), (14)} (HNC).

En este contexto, la resolución numérica del problema ha permitido generar resultados en bastante concordancia con cálculos de simulación (Monte Carlo) para el modelo primitivo⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. (Las ecuaciones de tipo OZ-HAB han permitido comenzar a tratar el problema más complejo en el que al solvente se le asigna cierta estructura⁽¹⁸⁻²⁰⁾).

Como podemos ver, el tratamiento riguroso de sistemas electrolíticos homogéneos e inhomogéneos casi siempre ha sido precedido por un desarrollo amplio de una teoría determinada diseñada en principio para comprender las propiedades y comportamiento de fluidos simples y mezclas homogéneas. Este es también el caso del tercer tipo de aproximación que mencionaremos, la cual se halla basada en el formalismo de funcionales de la densidad, teoría que desde su nacimiento en la década de los sesenta, ha sido ampliamente utilizada en el estudio de fluidos constituidos por átomos o moléculas que interactúan vía potenciales de corto alcance⁽²¹⁾.

Este tratamiento, aunque joven en el camino de la comprensión de los fenómenos característicos de la doble capa eléctrica, ha permitido establecer resultados y analogías importantes en sistemas electrolíticos inhomogéneos^{(22), (23)}, y abre un campo de investigación promisorio y quizás bastante más accesible a nuestra intuición física en electroquímica^{(24), (25)}.

A este nivel quizás resulte conveniente preguntarse, dada la situación planteada, cual es el objetivo del presente trabajo o cuales son nuestras intenciones al tratar de presentar un modelo

simple de un sistema que parece tan complicado y evasivo, al grado de que teorías sofisticadas sobre el mismo tan solo han podido obtener resultados válidos aproximados bajo ciertas condiciones limitadas.

A pesar de lo anterior podemos decir que en este trabajo se tiene la ambiciosa pretensión de obtener algunas de las propiedades de superficie de tres sistemas definidos; un electrolito primitivo simétrico, tipo plasma; un fluido de dipolos, y una solución electrolítica característica; modelados todos ellos como mezclas de barras rígidas unidimensionales que presentan un potencial de interacción atractivo de menor alcance que el coulombiano clásico, pero que permite obtener resultados de forma relativamente sencilla, en el contexto de una aproximación en campo promedio.

Al primero de ellos, nuestro electrolito primitivo, se le modelará como una mezcla binaria tipo van der Waals en la que cada una de las especies representa, bien a los iones positivos o a los negativos, y su interacción se establece a través de un potencial de naturaleza exponencial (tipo Kac) cuya magnitud se ve regulada tanto por la "carga" asignada a las partículas interactuantes como por lo que podríamos denominar la permitividad del medio.

En el caso del fluido dipolar supondremos que el sistema se encuentra restringido a la posibilidad de presentar únicamente dos orientaciones dadas ($\vec{\mu}^+$ y $\vec{\mu}^-$) que se modelarán como especies distinguibles e intercambiables de una mezcla binaria tipo van der Waals con potenciales de interacción semejantes a los del caso an-

terior, interacción que se limita a considerar el potencial entre los extremos más cercanos de un par de partículas dado.

Por último, el modelo de la solución electrolítica, parte central de este trabajo, resulta de la suma de los dos sistemas ya mencionados, pues se constituye como una mezcla pseudocuaternaria de tipo van der Waals en la que dos de las especies representan el sistema iónico, y las otras dos al solvente dipolar que actúa como medio soporte y que de nuevo está restringido a presentar tan solo dos orientaciones bien definidas.

En todos ellos trataremos de establecer primero algunas de las propiedades de bulto del sistema homogéneo para después poder, con más facilidad, avocarnos a la búsqueda de las propiedades de superficie generadas por la presencia de una pared rígida que ejerce un potencial sobre el sistema, cuya forma suponemos conocida.

Hasta donde es posible llegar con modelos tan simples y burdos de los que se podría decir que la electroquímica ha sido relegada, dadas las aproximaciones y restricciones introducidas tanto en la forma y simetría como en el tratamiento de las interacciones iónicas y dipolares, es quizás la pregunta principal que pretende resolver este trabajo. Nuestra intención no es la de generar un tratamiento riguroso que nos lleve a resultados cuantitativos válidos para una interfase electródica dada. Simplemente se trata de presentar los resultados para un modelo que por su sencillez permite introducir de manera consistente factores tales como, exclusión de volumen, estructura del solvente, etc., y que en su análisis nos dice mucho de la física del problema estudiado, de

hasta que punto los fenómenos experimentales observados dependen de la forma de un potencial de interacción característico o de la distribución de las partículas en la región interfacial, y que permite establecer analogías con otros sistemas ya conocidos con propiedades bien definidas, situación que siempre nos ayudará a mejorar nuestra comprensión del problema.

Por las características del trabajo, presentaremos inicialmente, en el marco del modelo planteado y de forma relativamente extensa, el formalismo teórico básico necesario para obtener las propiedades de bulto de los sistemas homogéneos. Posteriormente manejaremos las ideas fundamentales necesarias para generar las propiedades de superficie de cada uno de los modelos a estudiar, y nos introduciremos en la termodinámica característica de la interfase electrodo-electrolito. La presentación de resultados y la discusión de los mismos se hará en el mismo orden que iremos estableciendo a lo largo de la exposición, para finalmente poder llegar a conclusiones que nos marquen y aclaren, los logros, las posibilidades, y el futuro de una descripción sencilla de la región interfacial electrodo-electrolito.

II. FORMALISMO

IIa. El Fluido de van der Waals

- 186... Europa. Siglo XIX. Desde Belfast hasta Leiden. Los trabajos de Thomas Andrews sobre equilibrio de fases para el anhídrido carbónico (CO_2), comienzan a aclarar la naturaleza del equilibrio líquido-gas. Tiempo después, Johannes Diederik van der Waals interpretaba sus resultados desde el punto de vista de la física molecular y aclaraba ideas sobre la continuidad de estados.

Casi cien años después, el trabajo del científico holandés abrió el camino para comprender muchas de las propiedades de los sistemas fluidos.

Y hoy, donde el relato comienza,

poco espacio tendríamos para presentar cual ha sido el legado de J.D. van der Waals a la ciencia moderna^{(26), (27)}, particularmente a aquella parte de esta que se preocupa por comprender el comportamiento y propiedades de los sistemas fluidos. Sin embargo podemos afirmar, que la comprensión de la naturaleza y generalidad de sus ideas a través de la redefinición y rederivación de su trabajo con métodos de la mecánica estadística, ha dado pauta para más investigaciones que en su propio tiempo.

Hoy en día, su ecuación de estado se identifica con una aproximación en campo promedio o, de manera similar, con un modelo en el que el potencial de interacción molecular presenta cierta forma particular, y ha llegado a convertirse en un arma poderosa en la descripción cualitativa de fluidos. Mas aún, los tratamientos estadísticos basados en las ideas de van der Waals han permitido descubrir y comprender muchos de los fenómenos de superficie que se

presentan en sistemas tan complejos como, cristales líquidos, espumas y microemulsiones⁽²⁸⁾.

Hasta donde pueden llegar las aplicaciones de un modelo físico tan intuitivamente simple, es una de las interrogantes que se plantearon al inicio de este trabajo. Es por esto, y por el interés que presenta para comprender el fundamento en que se basa el modelo teórico que hemos desarrollado, que a continuación presentamos las ideas principales de la teoría de distribución del potencial, teoría cuyos principios generales se desarrollaron hace más de 20 años⁽²⁹⁾, y que ha demostrado ser la ruta más directa hacia la ecuación de estado de un fluido homogéneo⁽³⁰⁾, así como para establecer la estructura de la interfase entre fases coexistentes al equilibrio, ambos problemas tratados en el marco de una aproximación de campo promedio, donde el resultado final retoma la estructura de las ecuaciones de van der Waals.

Las fórmulas de esta teoría fueron derivadas originalmente para un fluido uniforme monocomponente, en un arreglo canónico.

Sin embargo, en esta ocasión, aunque seguiremos la derivación original, presentaremos directamente el caso de una mezcla binaria homogénea, ya que este tratamiento puede generalizarse fácilmente a sistemas con un mayor número de componentes.

Supongamos un fluido constituido por N_1 y N_2 moléculas de la especie 1 y 2, respectivamente, en equilibrio, a temperatura constante y contenido en un recipiente de volumen V . Para este sistema, la probabilidad de encontrar n cualesquiera moléculas (con $n < N_1$) de la especie 1 en los elementos de volumen dr_1, dr_2, \dots, dr_n , está dada por⁽³¹⁾

$$(1a) \dots \rho_i^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N_i!}{(N_i-n)! Z_{N_i N_j}} \int \dots \int \text{EXP}[-W_{N_i N_j}(r_1, \dots, r_n, s_1, \dots, s_{N_j})/KT] dr_{n1} \dots dr_{nN_i} ds_1 \dots ds_{N_j}$$

donde k es la constante de Boltzmann; $W_{N_i N_j}$ es la energía potencial del sistema en la configuración $r_1, \dots, r_{N_i}; s_1, \dots, s_{N_j}$; y $Z_{N_i N_j}$ es la integral de configuración

$$(2a) \dots Z_{N_i N_j} = \int \dots \int \text{EXP}[-\beta W_{N_i N_j}] dr_1 \dots dr_{N_i} ds_1 \dots ds_{N_j} \quad \beta = 1/KT$$

Por tanto, la función de distribución para una partícula de la especie 1, $\rho_1(r_1)$, que establece la probabilidad de encontrar una molécula en el elemento de volumen dr_1 , resulta así

$$(3a) \dots \rho_1(r) = \frac{N_1}{Z_{N_1 N_2}} \int \dots \int \text{EXP}[-\beta W_{N_1 N_2}] dr_2 \dots dr_{N_1} ds_1 \dots ds_{N_2}$$

Donde para un fluido homogéneo $\rho(r) = \rho$

Cuando una molécula de la especie 1 se añade en un punto arbitrario de un sistema con $(N_1-1)+N_2$ partículas, la energía potencial varía en

$$\Psi_1 = W_{N_1 N_2} - W_{(N_1-1)+N_2}$$

Relación que permite, de (3a), obtener la expresión

$$\rho_1 = \frac{N_1}{Z_{N_1 N_2}} \int \dots \int \text{EXP}[-\beta(\Psi_1 + W_{(N_1-1)+N_2})] dr_2 \dots dr_{N_1} ds_1 \dots ds_{N_2}$$

y entonces (4a)

$$\rho_1 = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \left\langle \text{EXP}[-\beta \Psi_1] \right\rangle_{(N_1-1)+N_2}$$

donde $\langle \text{EXP}[-\beta\psi_i] \rangle_{N_1, N_2}$ es el promedio canónico de la función ψ_i en el sistema de $(N_1-1)+N_2$ partículas.

Por otro lado, para N_1 y N_2 muy grandes, podemos escribir de forma casi rigurosa ⁽³¹⁾

$$(5a) \dots \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T} = F(N_1, N_2, V, T) - F(N_1-1, N_2, V, T)$$

F - Energía libre de Hemholtz

donde $-\beta F = \ln Q_{N_1, N_2}$ con $Q_{N_1, N_2} = \frac{1}{N_1! N_2!} \left(\frac{V}{\Lambda_1^3} \right)^{N_1} \left(\frac{V}{\Lambda_2^3} \right)^{N_2} Z_{N_1, N_2}$ $\Lambda_i = \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m_i} \right)^{1/2}$

Relación que permite definir una energía libre configuracional F^c dada por

$$-\beta F^c = \ln \frac{Z_{N_1, N_2}}{N_1! N_2!}$$

y de (5a), una expresión para el potencial químico configuracional

$$\beta \mu_i^c = \ln \frac{Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}}$$

Definiendo la actividad termodinámica para la especie 1, λ_1 , como $\lambda_1 = \text{EXP}[\beta \mu_1^c]$ resulta que

$$\lambda_1 = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}}$$

y de (4a),

$$(6a) \dots \beta_i = \lambda_i \langle \text{EXP}[-\beta\psi_i] \rangle_{N_1+N_2-1}$$

De forma general $\beta_i / \lambda_i = \langle \text{EXP}[-\beta\psi_i] \rangle_{\sum N_i - 1}$ $i = 1, 2, \dots$

La expresión anterior puede considerarse como la forma básica de la teoría de distribución del potencial, en la que la determinación de la ecuación de estado para el sistema se ha reducido a la evaluación del promedio canónico $\langle \text{EXP}[-\beta\psi_i] \rangle_{N_1, N_2-1}$

Este problema puede resolverse de forma rigurosa para un sistema unidimensional de barras rígidas con potenciales de interacción infinitamente repulsivos⁽³²⁾, y en aproximación de campo promedio para el caso en que se considera la presencia de cierto potencial atractivo entre las moléculas. Para esta situación, si definimos ψ_i^h como la energía potencial configuracional ligada a la adición de la N_i ésima partícula al sistema de las N_1+N_2-1 restantes, y ψ_i^{at} como el potencial de interacción atractivo experimentado por nuestra partícula de prueba, de (6a) tenemos que

$$(7a) \dots \beta_i/\lambda_i = \langle \text{EXP}[-\beta(\psi_i^h + \psi_i^{at})] \rangle_{N_1, N_2-1} = \langle \text{EXP}[-\beta\psi_i^h] \rangle \langle \text{EXP}[-\beta\psi_i^{at}] \rangle$$

En aproximación de campo promedio, el promedio de la exponencial (para ψ_i^{at}) es reemplazado por⁽³⁰⁾ $\text{EXP}[-\beta\langle \psi_i^{at} \rangle]$, donde ψ_i^{at} se convierte en una medida de la energía de interacción de la partícula de prueba, donde quiera que se localice en el fluido.

Esta aproximación es justificable si el potencial de interacción ψ_i^{at} es lo suficientemente pequeño como para escribir

$$\langle \text{EXP}[-\beta\psi_i^{at}] \rangle \approx 1 - \langle \beta\psi_i^{at} \rangle \approx \text{EXP} \langle -\beta\psi_i^{at} \rangle$$

En este caso $\langle \psi_i^{at} \rangle = \int_{r>q_i} \beta_i \phi_{ii}^{at}(r) dr + \int_{r>q_i} \beta_j \phi_{ij}^{at}(r) dr$

Donde σ_i es la longitud de las partículas de la especie i.

Si definimos

$$\alpha_{ij} = -\frac{1}{2} \int \phi_{ij}(r) dr \quad \begin{array}{l} \phi_{ij}(r) \text{---Potencial de interacción} \\ \alpha_{ij} > 0 \text{ (Atracción)} \end{array}$$

Entonces

$$(8a) \dots \langle \psi_i^{at} \rangle = 2 (\alpha_{ii} \rho_i + \alpha_{ij} \rho_j)$$

Para potenciales infinitamente repulsivos sin interacciones atractivas, la función $\text{EXP} \langle -\beta \psi_i^h \rangle$ es la unidad cuando la partícula prueba no se superpone con las restantes $N_1 + N_2 - 1$, y cero de cualquier otra forma. Esto permite asignar un significado simple particular a la relación anterior. El promedio canónico $\langle \text{EXP} \langle -\beta \psi_i^h \rangle \rangle$ resulta ser la probabilidad de añadir una partícula al fluido de $N_1 + N_2 - 1$ partículas similares, sin superposición alguna.

Las expresiones para esta probabilidad han sido construidas de manera rigurosa para un fluido simple homogéneo⁽³²⁾ y pueden ser extendidas para la mezcla binaria a través de argumentos similares.

Es posible demostrar que para este caso

$$\langle \text{EXP} \langle -\beta \psi_1^h \rangle \rangle = \rho_1 \lambda_1^{h-1} = (1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2) \text{EXP} \left[\frac{-\sigma_1 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} \right]$$

y

$$\langle \text{EXP} \langle -\beta \psi_2^h \rangle \rangle = \rho_2 \lambda_2^{h-1} = (1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2) \text{EXP} \left[\frac{-\sigma_2 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} \right]$$

De esta forma, para el fluido estudiado, finalmente tenemos

$$\rho_i \lambda_i^{-1} = \langle \text{EXP} \langle -\beta \psi_i^h \rangle \rangle \text{EXP} \langle -\beta \psi_i^{at} \rangle \quad \rho_i \lambda_i^{-1} = \rho_i \lambda_i^{h-1} \text{EXP} \langle -\beta \psi_i^{at} \rangle$$

y de (8a)
$$\lambda_i^{-1} = \lambda_i^{n_i} \exp \left[-2\beta (\alpha_{ii} p_i + \alpha_{ij} p_j) \right]$$

Expresiones que conducen finalmente a

(9a)....
$$\beta \mu_1 = \ln \frac{p_1}{1 - \sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} + \frac{\sigma_1 (p_1 + p_2)}{1 - \sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} - 2\beta (\alpha_{11} p_1 + \alpha_{12} p_2)$$

(9'a)...
$$\beta \mu_2 = \ln \frac{p_2}{1 - \sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} + \frac{\sigma_2 (p_1 + p_2)}{1 - \sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} - 2\beta (\alpha_{12} p_1 + \alpha_{22} p_2)$$

Relaciones que contienen toda la información termodinámica del sistema.

En fluidos uniformes podemos definir potenciales termodinámicos por unidad de volumen, es decir, por ejemplo, $\tilde{F} = F/V$. Esto nos permite obtener relaciones termodinámicas en términos de las densidades moleculares, tales como

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \rho_1} \right)_{T, V, \rho_2} = \mu_1 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_2} \right)_{T, V, N_1} = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \rho_2} \right)_{T, V, \rho_1} = \mu_2$$

a partir de las cuales es posible construir la energía libre del sistema

$$\beta \tilde{F}(T, \rho_1, \rho_2) = \rho_1 (\ln \rho_1 - 1) + \rho_2 (\ln \rho_2 - 1) + (\rho_1 + \rho_2) \ln (1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2) - \sum_i \sum_j \alpha_{ij} \rho_i \rho_j$$

Por consideraciones similares puede demostrarse que

$$\beta P = \frac{\rho_1 + \rho_2}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} - \sum_i \sum_j \alpha_{ij} \rho_i \rho_j$$

Los estados de equilibrio del sistema a V y T constantes, es

tarán determinados por los mínimos de la energía libre de Hemholtz con la restricción de N_1 y N_2 constantes. Sin embargo es posible definir el potencial gran canónico Ω como⁽³³⁾

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i = -PV$$

$$\frac{\Omega}{V} = \omega = \tilde{F} - \sum_i \mu_i \rho_i = -P \quad \omega = \omega(T, \mu_i)$$

Para el que las condiciones $\frac{d\omega}{d\rho_i} = 0$ determinan directamente los estados de equilibrio.

Las expresiones para $\mu_i = \mu_i(\rho_1, \rho_2)$ no pueden resolverse analíticamente para las densidades de cada especie, en función de los potenciales químicos termodinámicos; sin embargo puede demostrarse que la función

$$\omega^* = \omega^*(T, \mu_1, \mu_2, \rho_1, \rho_2) = \tilde{F}(T, \rho_1, \rho_2) - \sum_i \mu_i \rho_i$$

permite establecer los estados de equilibrio del sistema a través de las relaciones

$$\frac{d\omega^*}{d\rho_1} = 0 \quad \frac{d\omega^*}{d\rho_2} = 0$$

y que las densidades correspondientes a las mismas, satisfacen las relaciones (9a, 9'a) para los potenciales químicos del fluido (ver APENDICE A).

Este tratamiento ha sido extendido al problema de fluidos no uniformes en los que la no uniformidad se origina por la presencia de regiones interfaciales, de campos externos, o de una combinación de ambos⁽³⁴⁾.

En este caso, la teoría de distribución de potencial puede presentarse como un problema de valores propios en el espacio de las funciones de distribución de las partículas del sistema⁽³⁵⁾.

En este contexto, se define un operador de inserción $\hat{q}^{(1)}$ que presenta la propiedad de que aplicado a la función de distribución de 1-partículas $\rho^{(1)}(r_1, \dots, r_1)$ de un fluido, da lugar a la probabilidad de adicionar un conjunto de 1 partículas (en la configuración fija (r_1, \dots, r_1)) sin sobreposición con ninguna de las N-1 restantes.

Es decir, $\hat{q}^{(1)}$ puede definirse de forma general como

$$\hat{q}^{(1)} \rho^{(1)}(r) = \langle \exp[-\beta \Psi(r)] \rangle_{N-1}$$

Donde $\Psi(r_1, \dots, r_{N-1}, r) = W_N(r_1, \dots, r_{N-1}, r) - W_{N-1}(r_1, \dots, r_{N-1})$ representa el cambio en la energía potencial del sistema al adicionar las 1 partículas.

Para mezclas multicomponentes no uniformes, la teoría de distribución de potencial relaciona, de forma análoga a la ya presentada, a la actividad termodinámica λ_i con el promedio canónico anterior

$$(10a) \dots \frac{\rho_i(r)}{\lambda_i} = \langle \exp[-\beta \Psi_i(r)] \rangle_{N_i-1} \approx \langle \exp[-\beta \Psi_i(r)] \rangle_{N_i} \quad \text{Para } N_i \gg 1$$

$i = 1, \dots, n^\circ$ de componentes

Donde la actividad λ_i así definida, resulta independiente de la posición en el fluido⁽³⁴⁾, y su constancia puede explotarse para derivar ecuaciones funcionales para los perfiles de densidad en el sistema.

De las relaciones (10a), y tomando en cuenta la definición de $\hat{q}^{(1)}$ se obtienen las ecuaciones de valores propios

$$(11a) \dots \quad \hat{q} \rho_i(r) = \lambda_i^{-1} \rho_i(r) \quad i = 1, \dots, n^{\circ} \text{de componentes}$$

Donde vemos que los valores propios del operador de inserción de orden inferior ($l=1$), resultan ser los inversos de las actividades para cada especie, siempre y cuando las funciones propias $\rho_i(r)$ sean las de equilibrio y las condiciones a la frontera sean las adecuadas (Estas condiciones permiten establecer si la no uniformidad es debida a la coexistencia de fases, a la presencia de una pared rígida, etc.).

La resolución de las ecuaciones acopladas (11a), permite obtener todas las propiedades termodinámicas del sistema, de forma que el problema se reduce a encontrar una representación detallada de los operadores de inserción.

Para mezclas binarias de tipo van der Waals, en las que se establecen potenciales de interacción entre pares de partículas del tipo

$$\phi_{ii}(r) = \begin{cases} \infty & |r| < \sigma_i \\ \phi_{ii}^{at}(r) & |r| > \sigma_i \end{cases} \quad \phi_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & |r| < \bar{\sigma} \\ \phi_{ij}^{at}(r) & |r| > \bar{\sigma} \end{cases} \quad \bar{\sigma} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

Con $\phi_{ij}^{at}(r) = -\alpha_{ij} \mu e^{-\beta \mu |r|}$, $|r| > \sigma_j$ $\sigma_j = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$

es posible demostrar que en el límite $\mu \rightarrow 0$ ⁽²⁷⁾, los operadores de inserción pueden factorizarse ⁽³⁶⁾

$$\hat{q}_1 = \hat{q}_1^{at} \hat{q}_1^h$$

$$\hat{q}_2 = \hat{q}_2^{at} \hat{q}_2^h$$

y que la forma del potencial de interacción propuesto (tipo Kac) permite recuperar las expresiones de van der Waals para sistemas homogéneos.

En estas condiciones, el potencial de interacción $\phi(r)^{at}$ es infinitamente débil y de largo alcance, de forma que el efecto de las atracciones es simplemente el de proporcionar un potencial de trasfondo efectivo, para el que la aproximación de campo promedio es exacta.

El operador de inserción para la parte atractiva puede representarse de forma general como

$$\hat{q}_i^{at} \rho_i(r) = \langle \text{EXP}[-\beta \psi_i^{at}(r)] \rangle \quad i = 1, 2$$

El cual, para aproximaciones en campo promedio adquiere la forma

$$\hat{q}_i^{at} \rho_i(r) = \text{EXP} \left[-\beta \langle \psi_i^{at}(r) \rangle \right] \quad i = 1, 2$$

donde

$$\langle \psi_i^{at}(r) \rangle = \int \phi_{ii}^{at}(1r-r') \rho_i(r') d\underline{r}' + \int \phi_{ij}^{at}(1r-r') \rho_j(r') d\underline{r}'$$

Por otro lado, la parte $q_{ii}^h \rho_i(r)$ representa la probabilidad de añadir un partícula del tipo i a un fluido de moléculas con potenciales de interacción infinitamente repulsivos y con distribuciones de densidad $\rho_i(r)$.

Esta parte del operador de inserción total ha sido construida rigurosamente para un sistema monocomponente unidimensional (35), (37)

de barras rígidas.

Se encuentra que, en espacio continuo

$$\hat{q}^h \rho(r) = \left[1 - t(r) \right] \text{EXP} \left[- \int_{r-\sigma}^r \frac{\rho(y)}{1-t(y)} dy \right]$$

con

$$t(r) = \int_r^{r+\sigma} \rho(y) dy$$

σ - tamaño de la barra

Relación que permite apreciar la naturaleza no local de la densidad simple, hecho que nos indica que la inserción de una partícula en un fluido de partículas similares, sin interferir con ellas, no solo depende del punto donde se localiza su centro, sino del espacio total que va a ocupar.

Analizando la relación integral no lineal anterior, podemos ver que si la densidad $\rho(r)$ es una función aproximadamente constante en distancias del orden de la longitud de la barra, σ , podemos aproximar a

$$\hat{q}^h \rho(x) = \left[1 - \sigma \rho(x) \right] \text{EXP} \left[\frac{-\sigma \rho(x)}{1 - \sigma \rho(x)} \right]$$

Donde x es una distancia variable que reemplaza a r en una nueva escala expandida.. Definiendo $x = \lambda r$ bajo la condición $\lambda \rightarrow 0$ y extendiendo este tratamiento a mezclas binarias⁽³⁶⁾, tenemos finalmente una expresión para la actividad termodinámica, dada por

$$\text{EXP} \left[\beta \left(\alpha_{ii} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x} \rho_i(x') dx' + \alpha_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x} \rho_j(x') dx' \right) \right] \hat{q}_i^h \rho_i(x) = \lambda_i^{-1} \rho_i(x)$$

$$\text{con } q_{i,i}^h \rho_i(r) = \left[1 - \sigma_i \rho_i(x) - \sigma_j \rho_j(x) \right] \text{EXP} \left[\frac{-\sigma_i (\rho_i(x) + \rho_i(x))}{1 - \sigma_i \rho_i(x) - \sigma_j \rho_j(x)} \right] \quad \begin{cases} [i=1, j=2] \\ [i=2, j=1] \end{cases}$$

Relaciones que conducen a un par de ecuaciones integrales acopladas que determinan, eligiendo las condiciones a la frontera adecuadas, los perfiles de densidad del sistema no uniforme. (Es importante hacer notar que la transformación de escalas limita la posibilidad de observar fluctuaciones en la densidad en distancias del orden de la longitud de la escala λ^{-1}).

Para sistemas con mayor número de componentes, la construcción del operador de inserción para cada una de las partes consideradas es una extensión directa de las expresiones anteriores de forma que, en el caso general

$$\hat{q}_{i,i}^{\text{at}} \rho_i(x) = \text{EXP} \left[\beta \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_j(x') dx' \right]$$

y

$$q_{i,i}^h \rho_i(x) = \left[1 - \left(\sum_{j=1}^n \sigma_j \rho_j(x) \right) \right] \text{EXP} \left[\frac{-\sigma_i \left(\sum_{j=1}^n \rho_j(x) \right)}{1 - \left(\sum_{j=1}^n \sigma_j \rho_j(x) \right)} \right] = \lambda_i^{h-1} \rho_i(x)$$

II. b Interfase Sólido - Líquido

Tratar de establecer las propiedades y estructura de la interfase sólido-líquido es un problema que ha sido abordado durante mucho tiempo a través de consideraciones basadas en diferentes aproximaciones mecánico estadísticas⁽³⁸⁾, sin obtener resultados satisfactorios debido a la sensibilidad de las propiedades superficiales a cada potencial intermolecular propuesto, y a la dificultad de establecer adecuadamente el efecto del potencial de la pared, sobre el sistema.

Recientemente^{(39), (40)} se ha desarrollado un modelo mecánico estadístico para la adsorción de fluidos simples (líquidos o gases), basado en el concepto de van der Waals de dividir el potencial de interacción entre pares de moléculas en dos partes, una parte repulsiva de corto alcance (tipo esferas duras), y una atractiva, infinitamente débil y de largo alcance; modelando de forma semejante, la interacción del fluido con el sustrato. Este tratamiento ha permitido clasificar el comportamiento de la película de material adsorbido, en base al conocimiento de unos pocos parámetros tales como, la temperatura, y las fuerzas relativas de interacción entre partículas, y entre éstas y el sustrato.

El modelo ha sido generalizado a mezclas binarias⁽⁴¹⁾ en las que los componentes presentan parámetros de interacción característicos que permiten la resolución del problema en forma analítica.

Este último tratamiento puede ser utilizado para realizar una descripción simple y aproximada de dos de los sistemas estudiados, la solución electrolítica primitiva (tipo plasma), y el fluido de dipolos, pues la simetría en los parámetros de interacción asocia-

dos a cada uno de ellos, permite resolver el problema de la estructura de la interfase con la pared cargada y obtener propiedades características en el marco de la teoría para mezclas binarias antes mencionado⁽⁴¹⁾ y cuyos principios básicos desarrollamos a continuación.

El estudio de la estructura y termodinámica de sistemas no uniformes ha sido abordado desde dos puntos de vista. El primero de ellos está basado en las ideas establecidas por la teoría de distribución del potencial⁽³⁰⁾, cuyos principios básicos se desarrollaron en la sección anterior, mientras que el otro, se sitúa dentro del marco del formalismo de los funcionales de la densidad, en el que la función de distribución de las partículas del sistema en equilibrio, está determinada por un principio variacional⁽²¹⁾. La relación entre ambos enfoques ya ha sido esclarecida⁽⁴²⁾.

El funcional de la densidad para la energía libre de Hemholtz de un sistema multicomponente sobre el que se ejerce un potencial externo $V_i(r)$ puede escribirse como

$$F[\rho_i(r)] = \int \tilde{F}_h(\rho(r)) d\underline{r} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iint \omega_{ij}(|\underline{r}-\underline{r}'|) \rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}') d\underline{r} d\underline{r}' + \sum_i \int V_i(\underline{r}) \rho_i(\underline{r}) d\underline{r}$$

donde $\rho_i(\underline{x})$ es la densidad de la especie i en el punto \underline{r} , y se considera adecuado el principio de aditividad por pares para la descripción del potencial de interacción intermolecular. $\tilde{F}_h(\rho(r))$ es la densidad de energía libre de Hemholtz para una mezcla de esferas duras con densidad ρ (aproximación local). Las fuerzas atractivas entre moléculas se manejan directamente en el marco de la aproxima-

ción en campo promedio con $w_{ij}(\underline{r})$ como el potencial atractivo entre pares.

La expresión del funcional para F permite recuperar las relaciones termodinámicas para fluidos uniformes, en el límite de densidad constante.

Si suponemos que $V_i(\underline{r})$ representa el potencial externo ejercido por la pared sobre las partículas de la especie i, los perfiles de densidad en equilibrio estarán determinados al imponer condiciones de minimización al funcional anterior, bajo la restricción

$$\sum_i \int \rho_i(\underline{r}) d\underline{r} = N = \text{cte}$$

El problema puede resolverse definiendo un factor multiplicador μ_i , que permite introducir la restricción a la condición de extremo para la derivada funcional⁽⁴³⁾, y buscando los estados para los que la energía libre de Hemholtz es mínima:

$$\delta [F [\{ \rho_i(\underline{r}) \}] - \sum_i \mu_i \int \rho_i(\underline{r}) d\underline{r}] = 0$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(\underline{r})} = 0 \quad (\text{ver APENDICE B})$$

Se tiene

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(\underline{r})} = \frac{\delta \tilde{F}_i(\rho_i(\underline{r}))}{\delta \rho_i(\underline{r})} + \sum_j \int \omega_{ij}(|\underline{r}-\underline{r}'|) \rho_j(\underline{r}') d\underline{r}' + V_i(\underline{r}) - \mu_i = 0$$

$i = 1, \dots, n^\circ$ de componentes

Ahora, sí $\frac{\partial \check{F}_h}{\partial \rho_i(r)} = \mu_i^h(r)$

El sistema de ecuaciones integrales que determinan los perfiles de equilibrio estará dado por

$$(1b) \dots \mu_i^h(r) + \sum_j \int \omega_{ij}(1r-r') \rho_j(r') dr' = \mu_i - V_i(r) \quad i=1, \dots, n$$

En este caso, y por las consideraciones ya mencionadas, estudiaremos la solución para mezclas binarias unidimensionales, en el límite en que la aproximación de campo promedio resulta válida. Es decir, para un potencial de interacción atractivo intermolecular del tipo

$$\omega_{ij}(r) = \begin{cases} -\alpha_{ij} \mu e^{-\mu r} & r > \sigma_{ij} \\ 0 & r < \sigma_{ij} \end{cases} \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

En el límite $\mu \rightarrow 0$

De forma semejante, el potencial de interacción fluido-sustrato se modela como

$$V_i(r) = \begin{cases} \infty & r < 0 \\ -\varepsilon_i e^{-\mu r} & r > 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Condición que corresponde a localizar a la pared en } r=0 \end{array}$$

Tomando $x = \mu r$, tenemos de (1b)

$$(2b) \dots \mu_1^h(x) - \left[\alpha_{11} \int_0^\infty e^{-1x-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{12} \int_0^\infty e^{-1x-x'} \rho_2(x') dx' \right] = \mu_1 + \varepsilon_1 e^{-1x}$$

$$(2'b) \dots \mu_2^h(x) - \left[\alpha_{21} \int_0^\infty e^{-1x-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{22} \int_0^\infty e^{-1x-x'} \rho_2(x') dx' \right] = \mu_2 + \varepsilon_2 e^{-1x}$$

Es importante señalar que el cambio abrupto en el potencial $V_1(x)$ en $x=0$, debe dar lugar a oscilaciones de corto alcance en la función de distribución $\rho_1(x)$. Oscilaciones que no pueden ser descritas en el límite $\mu \rightarrow 0$.

Si suponemos que los parámetros de interacción α_{ij} satisfacen la regla de combinación

$$(3b) \dots \quad \alpha_{12} = (\alpha_{11} \alpha_{22})^{1/2} \quad (\text{Media Geométrica})$$

y que para el potencial fluido pared tenemos $\epsilon_i = (\epsilon_{\omega} \alpha_{ii})^{1/2}$

Puede demostrarse que de (2b, 2'b)

$$\mu_2^h(x) - \mu_2 = \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{11}} (\mu_1^h(x) - \mu_1)$$

Relación sencilla que reduce el problema original de dos variables a determinar $(\rho_1(x), \rho_2(x))$, a una teoría efectiva con un solo parámetro de orden. (En este caso eligiremos $\mu_1^h(x)$ como parámetro de orden de forma que $\rho_1(\mu_1^h(x)), \rho_2(\mu_1^h(x))$).

La elección del potencial de interacción tipo Kac permite transformar las ecuaciones integrales anteriores. Diferenciando con respecto a x , se tiene

$$(4b) \dots \quad \frac{d\mu_1^h(x)}{dx} - \left[-\alpha_{11} \int_0^x e^{-\alpha_{11}x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{11} \int_x^{\infty} e^{-\alpha_{11}(x-x')} \rho_1(x') dx' - \alpha_{12} \int_0^x e^{-\alpha_{12}x'} \rho_2(x') dx' + \alpha_{12} \int_x^{\infty} e^{-\alpha_{12}(x-x')} \rho_2(x') dx' \right] = -\epsilon_1 e^{-\alpha_{11}x}$$

$$(5b) \dots \quad \frac{d^2\mu_1^h(x)}{dx^2} - \left[\alpha_{11} \int_0^{\infty} e^{-\alpha_{11}(x-x')} \rho_1(x') dx' + \alpha_{12} \int_0^{\infty} e^{-\alpha_{12}(x-x')} \rho_2(x') dx' \right] + 2(\alpha_{11} \rho_1(x) + \alpha_{12} \rho_2(x)) = \epsilon_1 e^{-\alpha_{11}x}$$

y de (2b)

$$(6b) \dots \quad \frac{d^2\mu_1^h(x)}{dx^2} = \mu_1^h(x) - \mu_1 - 2(\alpha_{11} \rho_1(x) + \alpha_{12} \rho_2(x))$$

Multiplicando la expresión anterior por $\frac{d\mu_i^h}{dx}$ y considerando la relación

$$\frac{d\mu_i^h(x)}{dx} \frac{d^2\mu_i^h(x)}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\mu_i^h(x)}{dx} \right)^2$$

Resulta
$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\mu_i^h(x)}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d\mu_i^h}{dx} \left[(\mu_i^h(x) - \mu_i) - 2(\alpha_{11}\rho_1(x) + \alpha_{12}\rho_2(x)) \right]$$

Si por otro lado la relación de Gibbs-Duhem establece

$$\rho_i(x) = \frac{dP}{d\mu_i} = \frac{dP^h(x)}{d\mu_i^h(x)} \quad i = 1, 2$$

Donde $\mu_i^h(x)$ y $P^h(x)$ son, el potencial químico y la presión local de barras rígidas, respectivamente.

Entonces

$$\frac{dP^h}{d\mu_i^h} = \frac{\partial P^h}{\partial \mu_i^h} + \left(\frac{\partial \mu_2^h}{\partial \mu_i^h} \right) \frac{\partial P^h}{\partial \mu_2^h} \quad \text{y de (3b)} \quad \frac{dP^h}{d\mu_i^h} = \rho_i + \sqrt{\frac{\alpha_{22}}{\alpha_{11}}} \rho_2$$

Relación que permite transformar la ecuación (6b) en

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\mu_i^h(x)}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d\mu_i^h}{dx} \left[(\mu_i^h(x) - \mu_i) - 4\alpha_{11} \frac{dP^h}{d\mu_i^h} \right]$$

Integrando esta expresión desde el bulbo ($x \rightarrow \infty$) hasta x , se obtiene

$$(7b) \dots \left(\frac{d\mu_i^h(x)}{dx} \right)^2 = (\mu_i^h(x) - \mu_i)^2 - 4\alpha_{11} (P^h(x) - P) = \Psi(\mu_i^h(x))$$

Esta relación provee una solución implícita para $\mu_i^h(x)$ y por tanto para $\rho_1(x)$, $\rho_2(x)$ y $P^h(x)$. Es decir, permite evaluar los perfiles de densidad del sistema una vez seleccionado el modelo de barras rígidas que relaciona el potencial químico local con las densidades.

$$(8b) \dots \quad dx = \frac{d\mu_i^h(x)}{\pm \sqrt{\Psi(\mu_i^h(x))}} \quad x = \int_{\mu_i^h(0)}^{\mu_i^h(x)} \frac{d\mu_i^h(x)}{\pm \sqrt{\Psi(\mu_i^h(x))}}$$

La elección del signo en el denominador depende del valor de $\mu_i^h(x)$ en $x=0$, el cual puede determinarse imponiendo la condición de contacto en las expresiones para $\mu_i^h(x)$ y $\frac{d\mu_i^h(x)}{dx}$, (2b), (4b), lo que conduce a la relación suplementaria

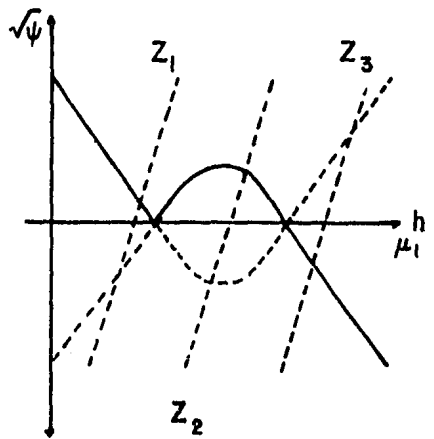
$$\left. \left(\frac{d\mu_i^h(x)}{dx} \right) \right|_{x=0} = \mu_i^h(0) - \mu_i - Z\epsilon_i$$

De forma que $\mu_i^h(0)$ estará dada por la intersección de las funciones

$$Z(\mu_i^h(x)) = \mu_i^h(x) - \mu_i - Z\epsilon_i \quad \text{y} \quad \sqrt{\Psi(\mu_i^h(x))}$$

Una vez elegido el signo adecuado para $\sqrt{\Psi(\mu_i^h(x))}$, el valor de contacto de $\mu_i^h(0)$ está completamente determinado y es único para las condiciones de temperatura, potencial químico y potencial fluido-pared, establecidas.

Típicamente la función Ψ presenta varios mínimos, uno de ellos siempre a $\mu_i^h = \mu_i^h(p_i, p_i)$ con p_i y p_i las densidades correspondientes al fluido homogéneo en equilibrio y, $\Psi(\mu_i^h) = 0$. Para valores arbitrarios de p_i y p_i , los otros mínimos se localizan normalmente a valores de Ψ más elevados. Cuando se satisfacen condiciones de equilibrio de fases, tales extremos se presentan para valores de $\Psi = 0$ y de $\mu_i^h(p_i, p_i)$ correspondientes a las fases en equilibrio.



El modelo teórico planteado permite la evaluación de ciertas cantidades que resultan de suma importancia para conocer el comportamiento del fluido frente al potencial externo aplicado (sobre todo en sistemas electrolíticos). Entre ellas, el exceso superficial para cada especie i , que puede expresarse como

$$\Gamma_i = \int_0^{\infty} (\rho_i(x) - \rho_i^b) dx \quad \text{y de (8b)} \quad \Gamma_i = \int_{\mu_i^h(0)}^{\mu_i^h} \frac{(\rho_i(\mu_i^h(x)) - \rho_i^b)}{\mu_i^h(x) \pm \sqrt{\Psi(\mu_i^h(x))}} d\mu_i^h(x)$$

ρ_i^b - Densidad en el bulo

y la tensión superficial fluido-pared ($\bar{\sigma}$) que se obtiene de la relación (40), (41)

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2\alpha_{11}} \left[\int_{\mu_i^h(0)}^{\mu_i^h} \left(\pm \sqrt{\Psi(\mu_i^h)} \right) + \frac{1}{2} (\mu_i^h(0) - \mu_i - 2E_1)^2 - E_1^2 \right] d\mu_i^h$$

$\bar{\sigma}$ es la tensión superficial de una mezcla binaria en la que existe un potencial externo inicial y puede, por tanto, tomar valores negativos.

El modelo es estrictamente aplicable solo en el límite irreal en el que las fuerzas atractivas varían infinitamente despacio. Sin embargo, los resultados son tan cualitativamente válidos como la ecuación de estado de van der Waals para fluidos homogéneos.

El estudio de las propiedades de interfase de nuestro modelo de solución electrolítica completa, representada por una mezcla pseudocuaternaria tipo van der Waals, en la que las entidades con carga neta (positiva o negativa) constituyen dos de las especies, y al medio soporte (solvente) de tipo dipolar se le permite presentar

dos orientaciones bien definidas modeladas como un par de especies distinguibles pero intercambiables, aunque semejante al caso anterior, no resulta una extensión directa del mismo por lo que creemos conveniente presentar el formalismo detallado.

En este caso el funcional de la energía libre de Hemholtz para el sistema en presencia de un potencial externo $V_i(r)$, puede escribirse como

$$F[\{\rho_i(r)\}] = \int \tilde{F}_h(\rho_i(r)) dr + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \omega_{ij}(r-r') \rho_i(r) \rho_j(r') dr dr' + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int_0^{\infty} \int_r^{\infty} \omega_{ij}(r-r') \rho_i(r) \rho_j(r') dr dr' + \sum_i \int V_i(r) \rho_i(r) dr$$

En el que asignamos la dependencia espacial de la interacción, en el orden de escritura de los índices i, j (ij - i a la izquierda de j).

A este funcional se le aplican el mismo tipo de consideraciones ya mencionadas y en él se incluye la dependencia crítica de la posición y de la especie considerada, al establecer el término de interacción atractiva.

Los perfiles de densidad al equilibrio estarán determinados al imponer las condiciones de mínimo al funcional anterior, bajo las restricciones

$$\int \rho_1(r) dr = N_1 = \int \rho_2(r) dr = N_2 \quad \oplus - \text{Especie 1}$$

$$\quad \quad \quad \ominus - \text{Especie 2}$$

para satisfacer el requisito de electroneutralidad, y

$$\int \rho_3(r) dr = N_3 \quad \text{y} \quad \int \rho_4(r) dr = N_4 \quad \rightleftharpoons - \text{Especie 3} \quad \leftarrow - \text{Especie 4}$$

con $\left(\frac{\partial F}{\partial N_3}\right)_{r,v} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_4}\right)_{r,v}$ por consistencia del modelo.

La derivación funcional bajo los requisitos impuestos conduce a la serie de ecuaciones integrales siguientes

$$(9b) \dots \frac{\partial \tilde{F}_h}{\partial \rho_i(r)} - \left[\sum_j \int_0^r \omega_{ji} (|r-r'|) \rho_j(r') dr' + \sum_j \int_r^\infty \omega_{ji} (|r-r'|) \rho_j(r') dr' \right] = \mu_i - V_i(r)$$

$i = 1, \dots, 4$

Donde $\frac{\partial \tilde{F}_h}{\partial \rho_i(r)} = \mu_i^h(r)$ y $\mu_1 = \mu_2$, $\mu_3 = \mu_4$

Ahora bien, si restringimos nuestro problema al caso unidimensional, tomamos un potencial de interacción intermolecular (tipo Kac) y de interacción fluido-pared semejantes a los del problema para mezclas binarias antes estudiado, y establecemos las condiciones siguientes en los parámetros de interacción intermolecular

$$(10b) \dots \begin{aligned} \alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{14} = \alpha_{31} = \alpha_{23} = \alpha_{42} = \alpha_{34} = \alpha_{43} = \\ -\alpha_{33} = -\alpha_{44} = -\alpha_{41} = -\alpha_{13} = -\alpha_{32} = -\alpha_{24} = -\alpha_{12} = -\alpha_{21} \end{aligned} \quad \alpha_{11} < 0$$

y $\epsilon_1 = -\epsilon_2 = -\epsilon_3 = \epsilon_4$ para los de la fluido-sustrato,

restricciones que corresponden a la situación física de repulsión entre cargas iguales y atracción entre contrarias, a considerar la dependencia posicional de la interacción, y a asignar a cada dipolo una estructura de par iónico ($\oplus \ominus$), puede demostrarse que las ecuaciones (9b) conducen a las relaciones

$$\begin{aligned} \mu_1^h(x) + \mu_2^h(x) &= 2\mu_1 \\ \mu_3^h(x) + \mu_4^h(x) &= 2\mu_3 \end{aligned} \quad \text{con } x = \mu r \text{ en el límite } \mu \rightarrow 0$$

que reducen el problema a una teoría con solo dos parámetros de orden ($\mu_1^h(x), \mu_3^h(x)$).

De (9b) y (10b) tenemos

$$\mu_1^h(x) - \left[\alpha_{11} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{12} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_2(x') dx' + \alpha_{13} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_3(x') dx' + \alpha_{13} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_3(x') dx' + \alpha_{14} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_4(x') dx' + \alpha_{14} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_4(x') dx' \right] = \mu_1 - \varepsilon_1 e^{-ix}$$

(11b)....

$$\mu_3^h(x) - \left[\alpha_{33} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_3(x') dx' + \alpha_{34} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_4(x') dx' + \alpha_{31} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{31} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{32} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_2(x') dx' + \alpha_{32} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_2(x') dx' \right] = \mu_3 + \varepsilon_3 e^{-ix}$$

La derivación con respecto a la posición de estas ecuaciones, tomando en cuenta las relaciones entre los parámetros de interacción, conduce a las expresiones

$$\frac{d\mu_1^h(x)}{dx} - \left[\alpha_{33} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_3(x') dx' + \alpha_{34} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_4(x') dx' + \alpha_{31} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{31} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{32} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_2(x') dx' + \alpha_{32} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_2(x') dx' \right] = \varepsilon_1 e^{-ix} - 2(\alpha_{33} \rho_3(x) + \alpha_{34} \rho_4(x))$$

$$\frac{d\mu_3^h(x)}{dx} - \left[\alpha_{11} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_1(x') dx' + \alpha_{12} \int_0^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_2(x') dx' + \alpha_{13} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_3(x') dx' + \alpha_{13} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_3(x') dx' + \alpha_{14} \int_0^x e^{-ix-x'} \rho_4(x') dx' + \alpha_{14} \int_x^{\infty} e^{-ix-x'} \rho_4(x') dx' \right] = -\varepsilon_3 e^{-ix} - 2(\alpha_{11} \rho_1(x) + \alpha_{12} \rho_2(x))$$

Relaciones que de (11b), pueden simplificarse a

$$(12b) \dots \frac{d\mu_1^h(x)}{dx} = \mu_3^h(x) - \mu_3 - 2(\alpha_{33} \rho_3(x) + \alpha_{34} \rho_4(x))$$

$$\frac{d\mu_3^h(x)}{dx} = \mu_1^h(x) - \mu_1 - 2(\alpha_{11} \rho_1(x) + \alpha_{12} \rho_2(x))$$

Por otro lado, imponiendo la condición de contacto en las expresiones (11b), $x=0$; y considerando las restricciones impuestas en la forma de interacción intermolecular, se puede encontrar una relación suplementaria

$$\mu_1^h(0) - \mu_4 - \mu_3^h(0) + \mu_3 + 2\varepsilon_1 = 0$$

a satisfacer en la pared.

Esta expresión junto con la posibilidad de conocer explícitamente la dependencia de $\mu_i^h(x)$ con respecto a $\mu_3^h(x)$, o viceversa, como función de la posición ($\frac{d\mu_i^h(x)}{d\mu_3^h(x)}$ de (12b)), permite realizar la integración numérica necesaria para, partiendo de las condiciones de bulto, obtener los valores de los potenciales químicos de esferas duras, en contacto con la pared ($x=0$).

Es importante señalar que en el seno del líquido a estudiar, $\frac{d\mu_i^h}{dx} = \frac{d\mu_j^h}{dx} = 0$, por lo que el inicio del cálculo requiere de la determinación de $\frac{d\mu_i^h}{d\mu_3^h}$ en el bulto, a través de consideraciones matemáticas suplementarias (ver APENDICE C).

La resolución de este problema conduce a un par de valores para cada par de potenciales químicos $\mu_1^h(0)$ y $\mu_3^h(0)$, calculados a cada temperatura, potencial químico y potencial fluido-pared establecido; sin embargo, solo uno de ellos da lugar a perfiles de equilibrio que satisfacen las condiciones a la frontera $\rho_i(x) = \rho_i^b$ para $x \rightarrow \infty$.

Los perfiles de densidad al equilibrio se obtienen por integración numérica de las relaciones (12b), donde, como ya debe resultar claro

$$\beta \mu_i^h(x) = \ln \frac{\rho_i(x)}{1 - \sum_j \sigma_j \rho_j(x)} + \frac{\sigma_j \sum \rho_j(x)}{1 - \sum_j \sigma_j \rho_j(x)}$$

y se pide que

$$\mu_i^h(x) \Big|_{x=0} = \mu_i^h(0) \quad \mu_i^h(x) \Big|_{x \rightarrow \infty} = \mu_i^h$$

El conocimiento de los perfiles de densidad al equilibrio para este sistema abre la posibilidad de cálculo de cantidades tales como, la adsorción superficial Γ_i , y la tensión interfacial fluído-pared, $\bar{\sigma}$. Esta última definida como el exceso de energía libre superficial de un sistema inhomogéneo frente a uno homogéneo, ambos en presencia de un potencial externo, y puede evaluarse a partir de la expresión del funcional para la energía libre de Hemholtz y las ecuaciones integrales (11b), de forma que

$$\bar{\sigma} = \Omega [\rho_i(w)] - \Omega^u = \int_0^\infty (\tilde{f}^h[\rho_i(x)] - \omega^u) dx - \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\sum_i [\mu_i^h(x) + \mu_i - V_i(x)] \right) \rho_i(x) dx$$

con w^u , la densidad de potencial gran canónico en el fluído homogéneo, y si

$$\tilde{\omega}^h = \tilde{f}^h(\rho_i(x)) - \sum_i \mu_i \int_0^\infty \rho_i(x) dx$$

entonces

$$\bar{\sigma} = \int_0^\infty (\tilde{\omega}^h(\rho_i(x)) - \omega^u) dx - \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(\sum_i [\mu_i^h(x) + \mu_i - V_i(x)] \right) \rho_i(x) dx$$

El formalismo aquí presentado ofrece una amplia gama de posibilidades de cálculo en condiciones varias, con una interpretación física bastante directa, cuya riqueza podrá apreciarse de mejor manera a nivel de los resultados finales.

II. c Termodinámica de la Interfase Electrificada

El poder de toda teoría eminentemente representacional como lo son todas aquellas que se fundamentan en principios de la mecánica estadística, radica en su capacidad para interpretar los fenómenos de la naturaleza en términos de propiedades de las moléculas individuales que se supone constituyen el sistema. Sin embargo, a lo largo del desarrollo de la ciencia, la conquista conceptual de la realidad se ha iniciado, normalmente, a través del planteamiento de teorías generales y globales, de tipo fenomenológico⁽⁴⁴⁾, fuertemente ancladas en la experiencia, que establecen conexiones entre muchas de las propiedades del sistema que estudian, pero resultan incapaces de proporcionar la magnitud real de alguna de ellas o de asignarles interpretación física alguna.

De entre estas últimas, la Termodinámica, teoría física fenomenológica por excelencia, es capaz de establecer relaciones matemáticas simples entre varias propiedades del sistema macroscópico en equilibrio, lo que la ha convertido en un arma poderosa en la guía del trabajo experimental y, en la evaluación de los modelos teóricos propuestos para un sistema dado.

Todo estudio termodinámico comienza con la descripción de la porción del universo que pretende estudiar, es decir, el sistema. Para nosotros este estará constituido por la interfase electrodo-electrolito, cuyas propiedades principales deseamos establecer⁽³⁾.

Definamos los potenciales electroquímicos $\bar{\mu}_i$ de cada una de las especies de una solución electrolítica, como el trabajo total requerido para transportar un mol de cargas (i) desde el infinito (vacío) hasta el interior de la fase, tal que

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i + z_i N_A e_0 (\psi + \chi)$$

F- Constante de Faraday

N_A - N° de Avogadro

e_0 - Carga del electrón

z_i - Valencia del ión

Donde μ_i es el potencial químico de la especie i en el electrolito; ϕ , el potencial total sobre la fase i (Potencial de Galvani), al que se supone constituido por una parte debida a la carga neta en la interfase (ψ - Potencial de Volta), y otra debida a la formación de capas dipolares (χ). (En descripciones a través de modelos primitivos en los que el solvente actúa simplemente como un soporte que modula la interacción entre partículas cargadas a través de su permitividad eléctrica, χ toma el valor 0).

En este contexto, el gradiente de potencial electroquímico es quien determina el flujo de especies cargadas en el sistema, por efectos tanto de difusión como de conducción. De ahí que para describir el estado de equilibrio en la interfase de un electrodo, la condición necesaria sea $\frac{d\bar{\mu}_i}{dx} = 0$ para cada especie i en todo el sistema, o equivalentemente $(\bar{\mu}_i)_{\text{metal}} = (\bar{\mu}_i)_{\text{sol}}$. Condición que implica el flujo libre de especies a través de la interfase, situación característica de electrodos en los que la diferencia de potencial de Galvani (Metal-Solución) no se ve afectada por cambios en el potencial aplicado V . A estos últimos se les conoce como electrodos no polarizables.

Para estas interfases

$$(\bar{\mu}_i)_s - (\bar{\mu}_i)_m = (\mu_i)_s - (\mu_i)_m + z_i N_A e_0 (\phi_s - \phi_m) = 0$$

$$\Delta\phi_{s-m} = \phi_s - \phi_m = - \frac{1}{z_i N_A e_0} ((\mu_i)_s - (\mu_i)_m)$$

y puesto que $\Delta\phi_{s,m}$ solo depende de cambios en la concentración ($\frac{\partial\Delta\phi}{\partial V}=0$) y $(\mu_i)_m$ no se ve afectado por estos últimos

$$(1c) \dots d(\Delta\phi_{s,m}) = - \frac{1}{z_i N_i e_0} d(\mu_i)_s$$

Por otra parte, para la interfase electrodo-electrolito (M_1/S), la primera y segunda ley de la Termodinámica establecen que

$$(2c) \dots dU = TdS - W + \sum_i \mu_i dN_i$$

con $W = PdV - \bar{\sigma}dA - \Delta\phi_{ms} dq_m$

dq_m - Variación de la carga sobre el electrodo.
 $\bar{\sigma}$ - Tensión Interfacial
 A - Area del electrodo

Expresión que, dada la homogeneidad de primer orden de U, conduce a la relación

$$U = TS - PV + \bar{\sigma}A + \Delta\phi_{ms} q_m + \sum_i \mu_i N_i$$

Diferenciando y observando la expresión (2c) para dU, tenemos

$$SdT - VdP + Ad\bar{\sigma} + q_m d(\Delta\phi_{ms}) + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

Que a temperatura y presión constantes se reduce a

$$(3c) \dots d\bar{\sigma} = - \frac{q_m}{A} d(\Delta\phi_{ms}) - \sum_i \frac{N_i}{A} d\mu_i$$

Expresión que relaciona los cambios en la tensión interfacial, con las variaciones en la diferencia de potencial en la interfase, y de composición en la solución.

En este punto resulta conveniente introducir una cantidad que ha resultado de gran utilidad en el estudio de las propiedades de la interfase electrodo-electrolito.

El tipo de información que uno quisiera tener sobre el sistema que estudiamos, consiste esencialmente en las posiciones promedio en el tiempo de todas las partículas que pueblan la interfase electrificada. Sin embargo, hoy en día, no existe una técnica lo suficientemente sensitiva como para determinar experimentalmente la variación con la distancia de las concentraciones relativas de las varias especies en solución.

Este tipo de limitaciones no anulan la posibilidad de definir cantidades que aunque no proporcionan información sobre el detalle microscópico, si proveen información que es posible comparar con la que se obtiene de modelos teóricos propuestos que permiten el cálculo de los perfiles de densidad de las especies.

Una de éstas cantidades es el denominado exceso superficial, Γ_i , definido como la cantidad de sustancia adsorbida en exceso, para una especie dada, relativa a la que habría si la interfase no estuviese presente (homogeneidad)

$$(4c) \dots \Gamma_i = \int_0^{\infty} (C_i(x) - C_i^0) dx = \frac{1}{A} \int_0^{\infty} (C_i(x) - C_i^0) dV = \frac{1}{A} \int_0^{\infty} d(N_i) = \frac{N_i}{A} - \frac{N_i^0}{A}$$

- $C_i(x)$ - Concentración local
- C_i^0 - Concentración en la fase homogénea
- N_i - Cantidad de sustancia

En términos de esta relación, la ecuación obtenida para las variaciones de la tensión interfacial puede simplificarse. De (3c)

y de (4c)

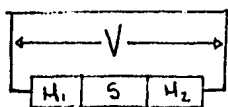
$$d\bar{\sigma} = -\frac{q_m}{A} d(\Delta\phi_{m.s}) + \sum_i \left(\Gamma_i + \frac{N_i^0}{A}\right) d\mu_i$$

y por la relación de Gibbs- Duhem para el bulto $\sum_i N_i^0 d\mu_i = 0$ T, V cte

(5c).... $d\bar{\sigma} = -\rho_m d(\Delta\phi_{m.s}) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$ con $\rho_m = \frac{q_m}{A}$ Densidad de carga en el electrodo

La cantidad $d(\Delta\phi_{m.s})$, que establece la magnitud del cambio en la diferencia de potencial de Galvani a través de la interfase, puede ser determinada experimentalmente si el dispositivo diseñado es tal que la interfase en estudio M_1/S es idealmente polarizable (resiente todos los cambios en el potencial aplicado V), y se encuentra unida a una interfase de referencia M_2/S no polarizable, de potencial constante, formando una celda electrolítica en la cual

$$V = \Delta\phi_{M_1.S} + \Delta\phi_{S.M_2} + \Delta\phi_{M_2.M_1}$$



V - Potencial aplicado

$\Delta\phi_{M_1.M_2}$ - Diferencia de potencial

de unión (no depende de V)

Diferenciando esta relación se obtiene

$$-d(\Delta\phi_{M_1.S}) = -dV + d(\Delta\phi_{S.M_2})$$

que transforma a la expresión (5c) en

$$d\bar{\sigma} = -\rho_m dV + \rho_m d(\Delta\phi_{S.M_2}) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Donde de (1c), (para interfases no polarizables)

(6c).... $d\bar{\sigma} = -\rho_m dV - \frac{\rho_m}{z_j N_j^0} d\mu_j^s - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$

Esta es la ecuación fundamental para el tratamiento termodinámico de interfases electrodo-electrolito polarizables, en las que no existe intercambio de especies a través de ellas.

La determinación experimental de la tensión interfacial en lo que se conoce como medidas de electrocapilaridad, es decir, medidas de la tensión superficial de un electrodo (generalmente de gota de mercurio, por sus características peculiares), en contacto con la solución electrolítica, como función de la diferencia de potencial en la interfase (V), permite la evaluación indirecta de cantidades tales como ρ_m , la densidad de carga al electrodo, a través de lo que se conoce como ecuación de Lippmann

$$(7c) \dots \left(\frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -\rho_m$$

$\bar{\sigma}$ - Tensión interfacial
 V - Voltaje aplicado

y Γ_i , el exceso superficial de cada especie, dado por $\left(\frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \mu_i} \right)_{T, V} = -\Gamma_i$, cuya evaluación permite conocer, la carga neta en solución, y su distribución relativa entre las diversas especies ($\rho_{sol} = \Gamma_+ - \Gamma_-$, con Γ_+ la adsorción superficial de cargas positivas y de forma semejante para Γ_-).

Esta capacidad para adsorber iones en la región interfacial le da a esta parte del sistema, la posibilidad de almacenar carga, propiedad característica de un capacitor eléctrico. Esto permite introducir una cantidad que hoy en día se ha convertido en el centro de atención del trabajo electroquímico, teórico y práctico, pues presenta características peculiares fuertemente dependientes de la estructura molecular de la interfase.

Se define así la denominada Capacitancia Diferencial C , como

(8c)....
$$C = \left(\frac{\partial p_m}{\partial V} \right)_{\mu, T} = - \left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial V^2} \right)_{\mu, T}$$

y baste decir por el momento, que su comportamiento frente a variaciones del potencial aplicado no ha podido ser representado ni aún cualitativamente, por las teorías mecánico estadísticas que lo han intentado.

De esta forma es posible, a través de mediciones simples de tensión interfacial, obtener gran información sobre propiedades del sistema, que no solo nos dan una idea de su comportamiento bajo ciertas condiciones, sino que abren un amplio campo en el que los modelos conceptuales propuestos pueden ser contrastados.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Hasta aquí hemos presentado de forma somera los motivos y objetivos de este trabajo y más extensamente el formalismo que lo sustenta. El análisis detenido y cuidadoso de la teoría desarrollada permite extraer la metodología necesaria para abordar los modelos conceptuales generados, y obtener de ellos los resultados numéricos que presentamos.

En gran medida el presente trabajo carecería de valor si no fuera posible establecer una comparación rigurosa entre los resultados obtenidos y aquellos generados bien vía la experimentación, por simulaciones computacionales, o a partir de otros modelos teóricos. A estos niveles, la falta de evidencia experimental satisfactoria sobre el comportamiento de diversas interfases electródicas, ha marcado la pauta para establecer los puntos principales sobre quien contrastar los resultados generados por los nuevos tratamientos teóricos. Es así como el comportamiento de propiedades de interfase tales como, la carga adsorbida, la tensión superficial y la capacitancia diferencial, frente a variaciones en el potencial aplicado, en la temperatura y en la concentración del electrolito, se convierten en el centro de atención de todo estudio electroquímico.

Es por ello que en esta presentación nos avocaremos principalmente a la descripción de ese tipo de resultados aunque, debido a la diversidad de ideas expresadas y con el fin de poder adquirir una visión global del trabajo realizado, consideramos conveniente introducir ciertos detalles conceptuales importantes para la realización de los cálculos, a la vez que retomamos los modelos estudiados y discutimos los resultados obtenidos.

III.a Electrolito Primitivo (Tipo Plasma)

En los tratamientos convencionales basados en el modelo primitivo para soluciones electrolíticas, estas se modelan como un sistema de esferas duras de igual tamaño, con cargas puntuales embebidas, que representan a los iones, situadas en un medio continuo uniforme que representa al solvente. Generalmente se supone que tanto los iones como el solvente tienen la misma permitividad eléctrica, lo que evita tratar efectos asociados a polarización iónica. (De igual forma en el tratamiento de la interfase electro-electrolito, se asigna la misma constante dieléctrica al electrodo si se desea eludir el problema de interacción con cargas imagen).

En nuestro caso, el electrolito primitivo estará representado por una mezcla binaria unidimensional tipo van der Waals en la que cada una de las especies representa a los iones con cargas contrarias (diámetros iguales $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$), y su interacción se establece a través de un potencial de naturaleza exponencial (tipo kac) de menor alcance que el coulombiano clásico. La descripción de este tipo de sistema (ver FORMALISMO) requiere del establecimiento de parámetros de interacción α_{ij} , que en este caso $\alpha_{11} = \alpha_{22} = -\alpha_{12} = -1$, introducen la condición de repulsión entre especies semejantes y atracción entre contrarias.

En el contexto de mezclas binarias de van der Waals es posible racionalizar y clasificar el comportamiento termodinámico de cada sistema (Diagrama de Fases), a través de la asignación de tres parámetros definidos como⁽⁴⁵⁾

$$\xi = (\sigma_2 - \sigma_1) / (\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$\xi = \left(\frac{\alpha_{22}}{\sigma_2^2} - \frac{\alpha_{11}}{\sigma_1^2} \right) / \left(\frac{\alpha_{11}}{\sigma_1^2} + \frac{\alpha_{22}}{\sigma_2^2} \right) \quad \Lambda = \left(\frac{\alpha'_{11}}{\sigma_1^2} - \frac{2\alpha_{12}}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{\alpha'_{22}}{\sigma_2^2} \right) / \left(\frac{\alpha'_{11}}{\sigma_1^2} + \frac{\alpha'_{22}}{\sigma_2^2} \right)$$

que caracterizan a la mezcla.

Los parámetros ξ, ζ, Λ , están asociados a , diferencias en tamaño molecular, diferencias en temperatura y presión crítica de los componentes puros que constituyen la mezcla y, a entalpía de mezclado a temperatura cero, respectivamente.

Para el caso aquí estudiado tenemos $\xi = 0, \zeta = 0, \Lambda = 2$, que caracterizan al sistema como una mezcla simétrica de barras rígidas de igual tamaño, con parámetros de interacción que satisfacen la condición de media geométrica $\alpha_{12} = (\alpha_{11}\alpha_{22})^{1/2}$, y con un elevado calor de mezclado.

Bajo estas condiciones, la determinación de regiones de inestabilidad (zona espinodal) para la mezcla establece la ausencia de equilibrio de fases para un amplio intervalo de temperaturas y presiones, y la existencia de una sola fase estable que satisface la condición de electroneutralidad en el sistema, $\rho_1 = \rho_2$.

La elección de los parámetros de interacción α_{ij} facilita en este caso, la determinación de las propiedades de superficie fluido-pared, pues como ya hemos visto, bajo la regla de combinación $\alpha_{12} = (\alpha_{11}\alpha_{22})^{1/2}$ y un potencial de interacción fluido-sustrato de alcance semejante al intermolecular $(-\epsilon e^{-\gamma r})$, el problema del cálculo de los perfiles de densidad en el sistema y de las propiedades a ellos asociadas, se reduce a una cuadratura

$$X = \int_{\mu_1^h(x_0)}^{\mu_1^h(x)} \frac{d\mu_1^h(x)}{\pm \sqrt{\Psi(\mu_1^h(x))}}$$

con
$$\Psi(\mu_1^h(x)) = (\mu_1^h(x) - \mu_1)^2 - 4\alpha_{11}(\bar{P}(x) - P)$$

cuya integración numérica es bastante fácil.

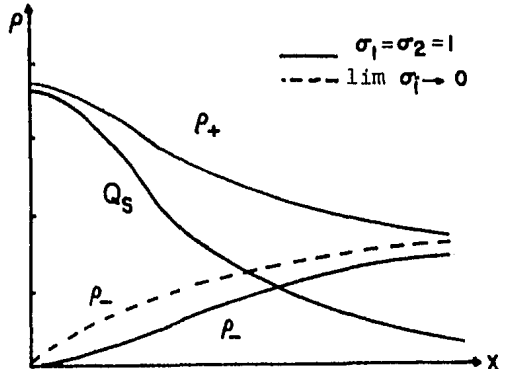
Debe quedar claro que en todos nuestros modelos el electrodo se representa como una pared puntual cuyo potencial sobre el sistema es de naturaleza conocida.

Los resultados generales obtenidos pueden ilustrarse a través de un caso particular:

"Se elige la fase estable de un sistema a $\beta = 6.75$, $\beta\mu_1 = \beta\mu_2 = 1$; para la cual las densidades de equilibrio en el seno del material son $\beta_1 = \beta_2 = 0.2895$ "

En estas condiciones se obtienen los perfiles de densidad para diversos valores del potencial fluido-sustrato E aplicado.

Los perfiles generados son monótonos para todo valor de E y tienden a presentar saturación para valores elevados del potencial aplicado. Es de interés particular señalar que a semejanza de resultados recientes obtenidos por simulaciones computacionales y aproximaciones



mecánico estadísticas tipo HNC/MSA ⁽¹⁵⁾ para sistemas monovalentes 1:1, los perfiles para el coión presentan un comportamiento cualitativamente semejante al mostrar una pendiente pequeña para grandes

y pequeñas distancias (x), y mayor para valores intermedios de x . (La teoría clásica de Gouy-Chapman, en la que se desprecian efectos por tamaño iónico finito, predice perfiles con pendiente relativamente uniforme).

A partir del conocimiento de las variaciones de la densidad de cada especie con la distancia al electrodo, es posible evaluar cantidades de gran importancia en el análisis electroquímico tales como el exceso superficial para cada especie Γ_i , la tensión superficial fluido-sustrato (electrolito-electrodo) $\bar{\sigma}$, y la capacitancia diferencial C .

En la figura 1 se presentan los excesos superficiales para las especies iónicas positivas y negativas, así como su diferencia $\Gamma_+ - \Gamma_- = \int_{s,1}$, la carga neta por unidad de área, en solución.

Los resultados mostrados concuerdan de forma satisfactoria con la serie de perfiles obtenidos para el modelo pues exhiben el fenómeno de saturación observado a potenciales aplicados elevados, situación intuitivamente obvia para todo sistema electroquímico en el que se considera el tamaño finito de los iones y se trabaja con electrodos idealmente polarizables (no hay transferencia de carga).

Es importante hacer notar que a pesar de las restricciones del modelo que son responsables de la simetría observada en los resultados obtenidos, estos concuerdan cualitativamente bien con las determinaciones experimentales de algunos sistemas electroquímicos específicos⁽¹⁻³⁾.

Por otra parte las curvas electrocapilares (tensión superficial vs potencial aplicado) (Fig. 2) dan lugar a semiparábolas simétricas invertidas que conducen, a través de la relación de Lippmann,

$\left(\frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial E}\right)_{r,\mu} = \rho_s$, a curvas de carga en solución semejantes a las obtenidas vía adsorción superficial (Fig. 3).

Experimentalmente se encuentra que las curvas de electrocapilaridad son semiparábolas invertidas asimétricas cuyo máximo se presenta para potenciales aplicados en los que la carga adsorbida es nula (PCN). La asimetría observada es resultado de las diferencias en comportamiento de especies aniónicas y catiónicas. A lo largo de la presentación de resultados nos daremos cuenta de que una de las limitaciones fuertes de los modelos que planteamos radica en la simetría asociada al comportamiento de especies con cargas contrarias.

A partir de las relaciones, q_s vs E , se obtiene, por diferenciación numérica, la denominada capacitancia diferencial $C = -\left(\frac{\partial q_s}{\partial E}\right)$ (Fig. 4), que como podemos ver, aunque esencialmente constante en el intervalo de potencial E manejado, presenta un máximo para valores de este en los que la carga neta adsorbida es nula (PCN, $E=0$). Este resultado es consistente con el fenómeno de saturación asociado a las curvas de carga neta en solución (Fig. 1 y 3) y por tanto, está íntimamente relacionado con la asignación de un factor de exclusión de volumen para las partículas que constituyen el sistema.

Es indudable que de entre las cantidades manejadas por el dominio experimental electroquímico, la capacitancia diferencial se convierte en la más importante en el momento de la contrastación de los modelos teóricos de la región interfacial electrodo-electrolito, por lo sofisticado de su comportamiento ante variaciones del potencial aplicado. Esto hace que la comparación directa de resultados obtenidos a través de modelos simples, con los generados por el

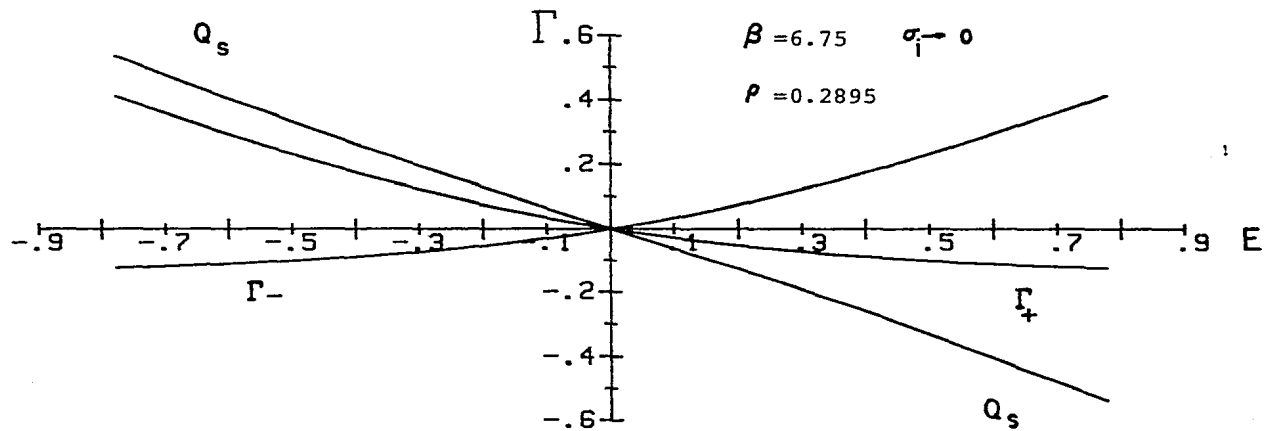
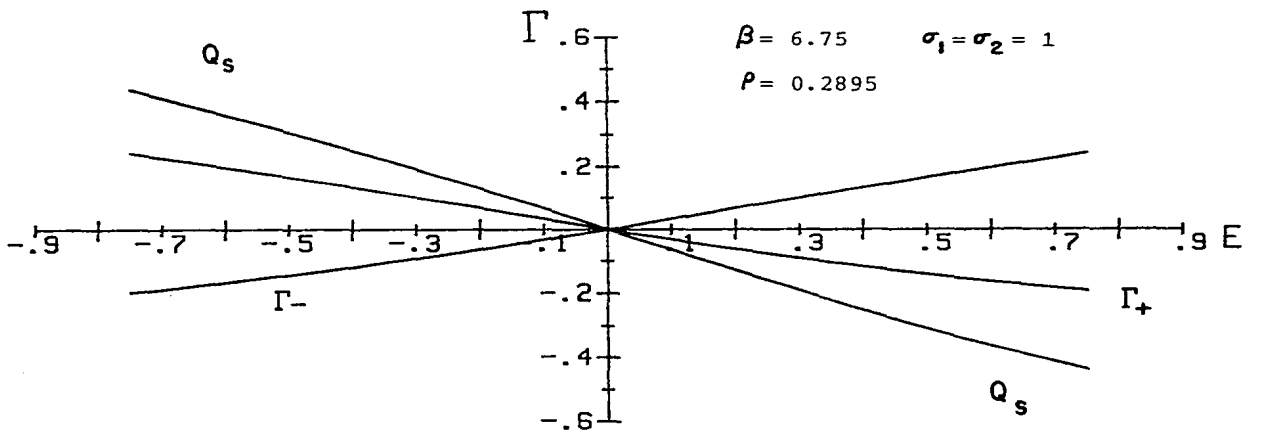
experimento, carezca de sentido. Sin embargo resulta interesante señalar que dentro de la teoría clásica de Gouy-Chapman, las curvas de capacitancia diferencial, contrariamente a nuestros resultados, presentan un mínimo para el valor de potencial mencionado (PCN)⁽¹⁻³⁾. Esto nos llevó a considerar la posibilidad de realizar nuevos cálculos dentro de nuestro modelo, y bajo el mismo formalismo, introducir el límite $\sigma_i \rightarrow 0$ es decir, desprestigiar términos de exclusión de volumen. En estas condiciones, recuperamos tanto la forma de los perfiles, como la de las curvas de carga neta en solución y capacitancia diferencial frente a potencial aplicado, que resultan de la resolución del modelo clásico de Gouy-Chapman. Las gráficas se presentan junto con los resultados anteriores para facilitar la comparación y podemos ver que, los perfiles para el coión tienden a presentar una pendiente monótona para el intervalo de distancias considerado, la carga neta adsorbida aumenta de forma indefinida al elevar el potencial aplicado y, como consecuencia directa del incremento en la razón de cambio de la carga en solución con el potencial aplicado, la capacitancia diferencial presenta un mínimo para el PCN.

Estos resultados nos dan una idea de hasta que punto la asignación de tamaño finito a los iones que constituyen el sistema, es determinante de las propiedades del mismo.

A este nivel debe resultar claro que el modelo propuesto para el electrolito primitivo permite obtener resultados para situaciones diversas en las que condiciones tales como temperatura, concentración, tamaño iónico, etc., pueden variarse dentro de un amplio margen. Sin embargo podremos ver que esta riqueza puede explotarse de forma más

provechosa bajo la introducción de ciertas modificaciones que hacen de nuestro modelo una mejor representación de la realidad estudiada.

Fig. 1 Adsorción Superficial y carga neta en solución para el Electroólito Primitivo "Tipo Plasma".



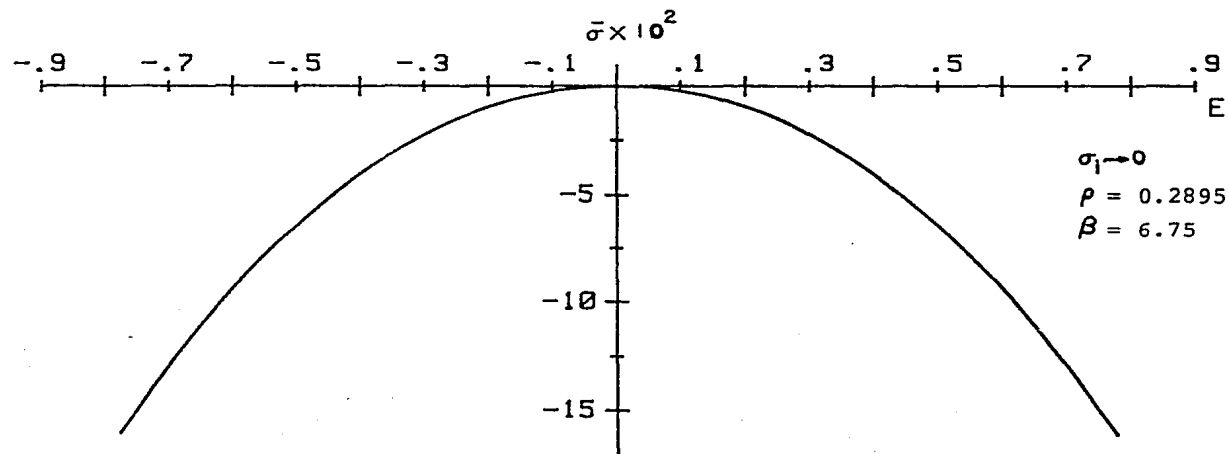
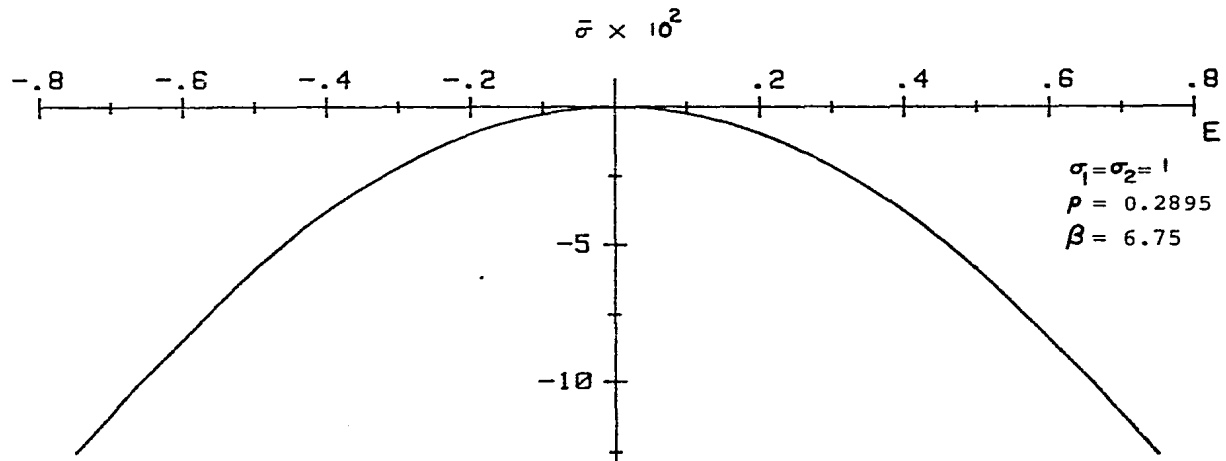
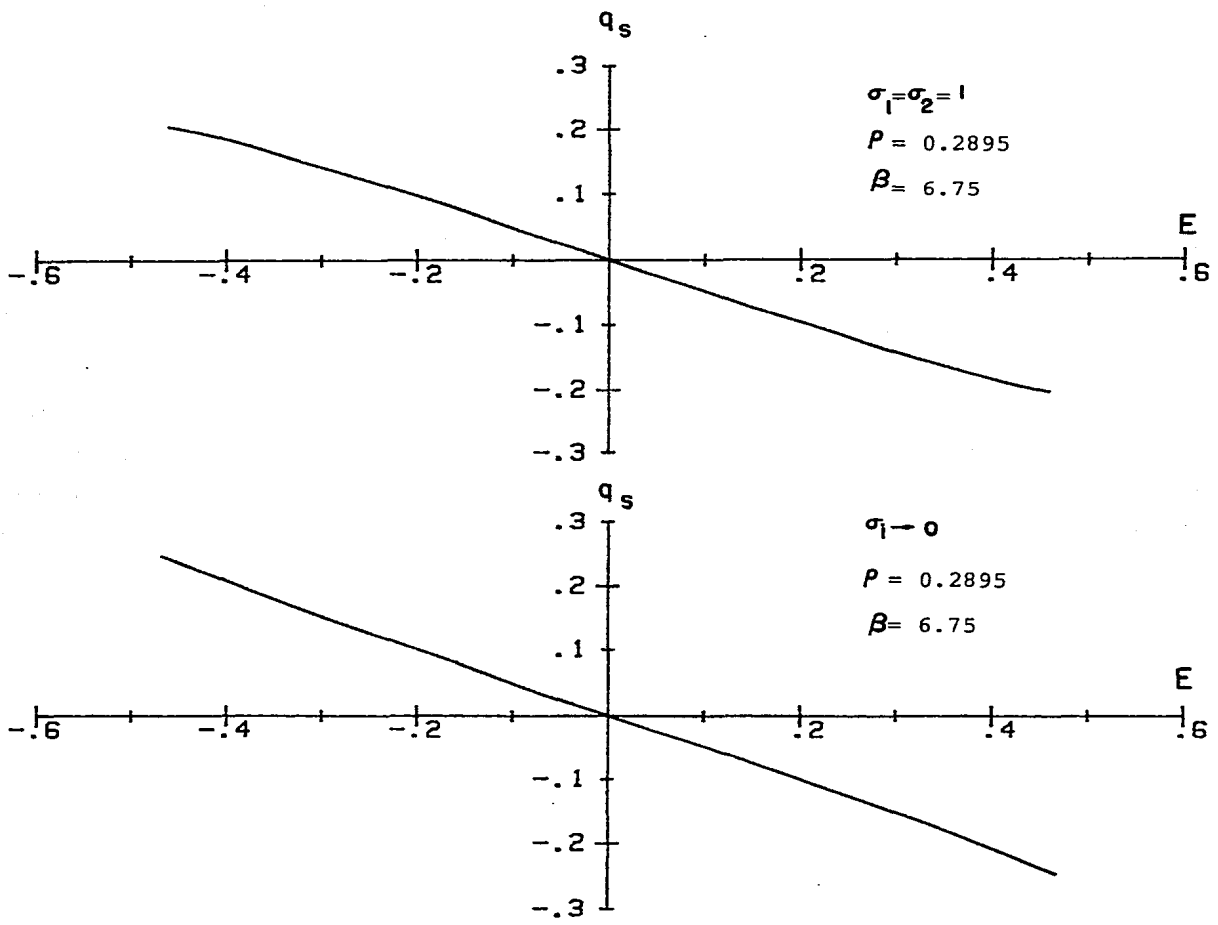


Fig. 2 Tensión Interfacial. Electroólito Primitivo "Tipo Plasma".

Fig. 3 Curvas de carga neta en solución $q_s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial E} \right)_{T, \mu}$. Electrolito Primitivo "Tipo Plasma".



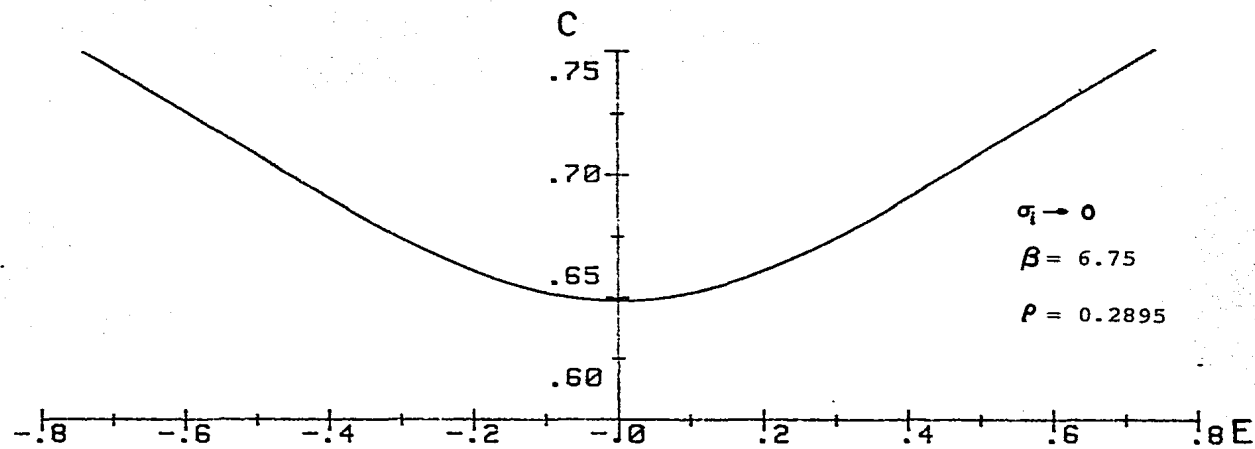
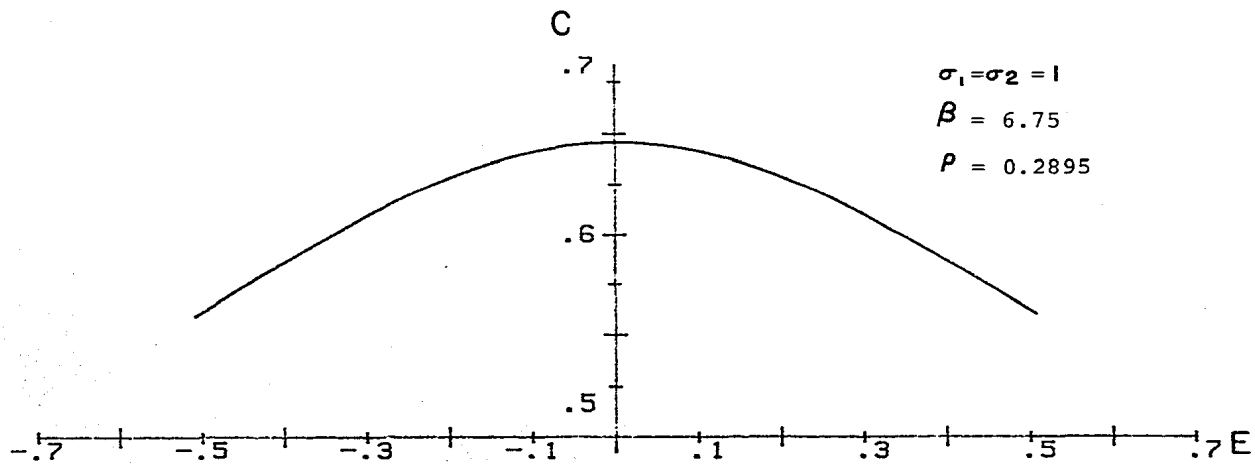


Fig. 4 Capacitancia Diferencial $C = -\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial E}\right)_{\epsilon}$. Electrolyte Primitivo
 "Tipo Plasma".

III.b Fluido de Dipolos

Sin duda alguna uno de los puntos más débiles en el tratamiento teórico de soluciones electrolíticas, lo constituye la representación del solvente, que para la mayoría de los casos es el agua fluido con características muy particulares. Esto ha dado lugar al nacimiento de diversas formas de tratar de introducir los efectos de la estructura del solvente en los cálculos realizados. En nuestro caso, esta situación fue resuelta de manera peculiar, pero para alcanzar los resultados deseados fue necesario obtener las propiedades de un modelo sumamente simple de un sistema dipolar, que representará al solvente en nuestro estudio final de las propiedades electródicas de un electrolito.

Este fluido estará constituido por moléculas de naturaleza dipolar, restringidas a la posibilidad de presentar unicamente dos orientaciones definidas ($\vec{\mu}$ y $-\vec{\mu}$) que se modelarán como especies distinguibles e intercambiables de una mezcla binaria unidimensional de tipo van der Waals, con potenciales de interacción intermolecular de naturaleza exponencial (tipo Kac), que se manifiesta unicamente entre los extremos más cercanos de un par de partículas dado ($\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$). Esta aproximación es equivalente a suponer que las partículas tienen una longitud infinita).

En el contexto del formalismo desarrollado para el tipo de mezclas que estudiamos, los parámetros de interacción α_{ij} , con $\alpha_{ii} = \alpha_{zz} = -\alpha_{zz} = 1$, corresponden a las exigencias del modelo planteado (atracción entre semejantes y repulsión entre contrarias). Es importante señalar que esta mezcla también presenta los parámetros $\xi_1 = 0$, $\xi_2 = 0$, $\lambda = 2$, de la clasificación general ⁽⁴⁵⁾ para mezclas binarias

de van der Waals, que la caracterizan como una mezcla simétrica de barras rígidas de igual tamaño cuyos potenciales de interacción satisfacen la condición de media geométrica, y con un elevado calor de mezclado.

Bajo estas condiciones se llevó a cabo el análisis de regiones de estabilidad en el espacio de densidades (ρ_1, ρ_2) . La determinación de la curva espinodal (ver APENDICE A) se realizó a varias temperaturas y los resultados se presentan en la figura 5, en donde se ve con claridad el creciente aumento de estados accesibles al sistema, a medida que aumenta la temperatura.

La región espinodal puede también ser representada en un espacio de potenciales químicos $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ y sobre el mismo establecer las regiones de coexistencia de fases⁽⁴⁶⁾ (Fig. 6).

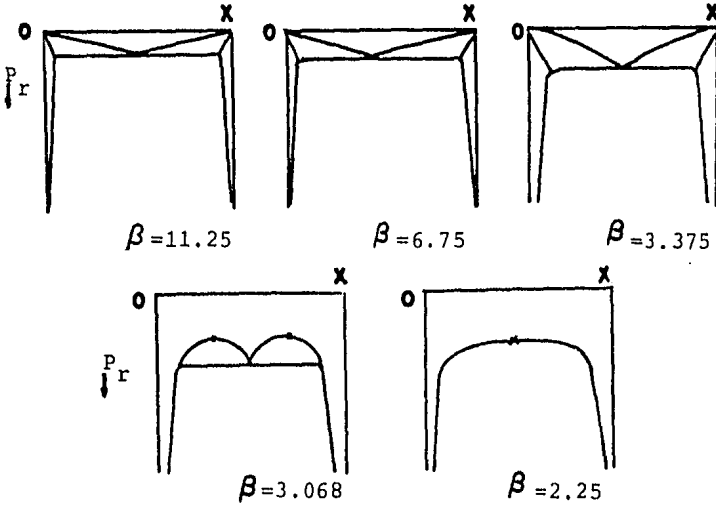
Esta forma de presentar un diagrama de fases, aunque diferente de la convencional (P, x) o (T, x) , proporciona gran información y nace naturalmente del formalismo desarrollado. (En la figura 6, las líneas sólidas representan los estados de coexistencia de dos fases. La intersección de dos de ellas señala la aparición de un punto triple)⁽⁴⁶⁾.

El análisis detallado de los resultados establece que el sistema estudiado presenta un diagrama de fases característico de una mezcla simétrica de van der Waals tipo III-HA⁽⁴⁵⁾ en la que se observa un punto tricrítico terminal superior, en el que el sistema pasa de tres a una sola fase $(\beta \approx 2.93)$.

Las fases estables en condiciones varias pueden describirse de forma general como, una fase isotrópica $(\rho_1 = \rho_2)$ de baja densidad, tipo vapor V, y dos anisótropas, L_1 y L_2 , simétricas tipo

líquido ($\beta \approx 0.9$), ricas en especie 1 (\rightarrow) o 2 (\leftarrow) respectivamente.

El comportamiento (P, x) de este sistema puede representarse esquemáticamente de la siguiente manera



Al igual que en el caso anterior, el estudio de las propiedades de superficie electrodo-solvente para este sistema se facilita por la elección de los parámetros de interacción α_{ij} que satisfacen la regla de combinación para media geométrica y, por la naturaleza del potencial sustrato-fluido elegido. (Recordamos que el electrodo se representa por una pared puntual que ejerce un potencial sobre el sistema de tipo $-\epsilon_i e^{-\alpha_{ii} x}$).

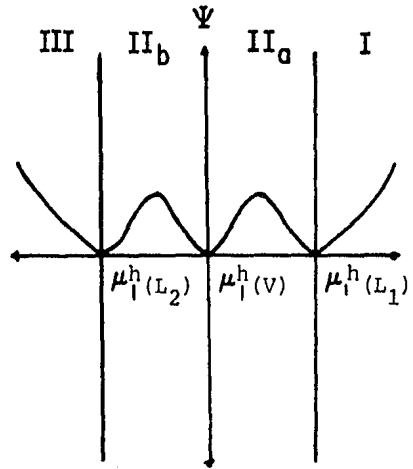
Dadas las características termodinámicas del sistema estudiado, los aspectos más interesantes de su comportamiento interfacial emergen del estudio en equilibrio de 3 fases (Punto Triple). En estas condiciones recordaremos que la función $\Psi(\mu_i^h(x))$ dada por

$$\Psi(\mu_i^h(x)) = (\mu_i^h(x) - \mu_i)^2 - 4\alpha_{ii} (P(x) - P)$$

presenta varios mínimos tales que $\Psi = 0$ para $\mu_i^h(\rho_i^i, \rho_i^i)$ correspondientes a las 3 fases en coexistencia.

Estas condiciones, que se representan en la figura, junto con la expresión para los perfiles de densidad

$$\chi = \int_{\mu_i^h(x)}^{\mu_i^h(x)} \frac{d\mu_i^h(x)}{\pm \sqrt{\Psi(\mu_i^h(x))}}$$



permiten realizar todo el análisis de las propiedades de mojado del sistema (41).

El comportamiento de mojado para cada fase de bulto (L_1, L_2 o V), está determinado por el valor de $\mu_i^h(0)$ y por tanto indirectamente por E , el potencial aplicado a la pared. Por ejemplo, si suponemos que la fase anisotrópica L_1 constituye el bulto del sistema, para valores de potencial E asociados a valores de μ_i^h en la pared ($\mu_i^h(0)$) inferiores al correspondiente $\mu_i^h_{L_2}$ para la fase anisotrópica L_2 (Región III), la interfase entre la fase de bulto y la pared estará siempre separada por dos capas de grosor macroscópico indeterminado de fase isotrópica V y anisotrópica L_2



Tal comportamiento puede ser clasificado en clases determinadas por el valor de $\mu_i^h(0)$ (y por tanto de E), cuyas fronteras están delimitadas por los valores de μ_i^h en el bulto de las fases coexistentes. Dado que los valores de las densidades (y de $\mu_i^h(0)$) para

cada fase en coexistencia son dependientes de la temperatura, es posible construir un diagrama de fases ($T, E/\alpha_{11}$) que resume el comportamiento de mojado del sistema a diversas temperaturas y potenciales fluido-sustrato aplicados (Fig. 7).

Los perfiles de densidad obtenidos para diversos valores del potencial E aplicado presentan características propias que dependen de la fase elegida como "bulto" del material (ver APENDICE D), sin embargo a partir de ellos es posible generar cantidades tales como adsorciones superficiales para cada especie, y tensión superficial fluido-electrodo. Los resultados obtenidos para un caso particular:

"Fases en equilibrio en el punto triple a $\beta = 6.75$, para las que $\beta A = \beta A_i = -5.0025$ y se tiene $\xi_i^A = 0.8198$, $\xi_i^B = 1.995E-10$; $\xi_i^C = 1.995E-10$, $\xi_i^D = 0.8198$, y $\xi_i^E = \xi_i^F = 0.00655$ "

se presentan en las figuras 8 y 9, y su análisis y comprensión se facilita por observación de la secuencia de perfiles correspondiente (APENDICE D). Las adsorciones superficiales y tensiones interfaciales se calcularon para valores del potencial a la pared en los que la fase de bulto está en contacto directo con ella. Aún en estas condiciones, las cantidades anteriores tienen un inmenso valor predictivo del tipo de régimen de mojado que se presentará en el sistema. En este sentido es significativo el hecho, por ejemplo, de que cuando la fase isotrópica V es considerada como bulto del sistema; en las vecindades de las fronteras de clase I-IIa o IIb-III, la tensión interfacial es mayor que la correspondiente a los fluidos anisotrópicos en contacto con la pared para valores

de potencial semejantes. Esta situación da lugar a la formación de una película de material anisotrópico entre la pared y la fase de bulto isotrópica; hecho consistente con la adsorción superficial y el perfil observados. En general, la fase en contacto con el electrodo es aquella a quien corresponde una tensión interfacial fluido-sustrato, mínima bajo las condiciones dadas.

El estudio de las propiedades y comportamiento de este sistema es de suma importancia para finalmente abordar la resolución del problema de la solución electrolítica. Es precisamente la íntima relación y simetría entre los modelos propuestos para la parte iónica y su solvente soporte, la que facilita y llena de riqueza las soluciones obtenidas para el caso que estudiaremos a continuación. Sin embargo no quisieramos hacer a un lado el hecho de que la generación y análisis de resultados para modelos semejantes al de nuestro fluido dipolar, es por si misma de utilidad y está cobrando cada vez más importancia, pues ha permitido obtener resultados sorprendentes para sistemas tan complejos como los cristales líquidos.

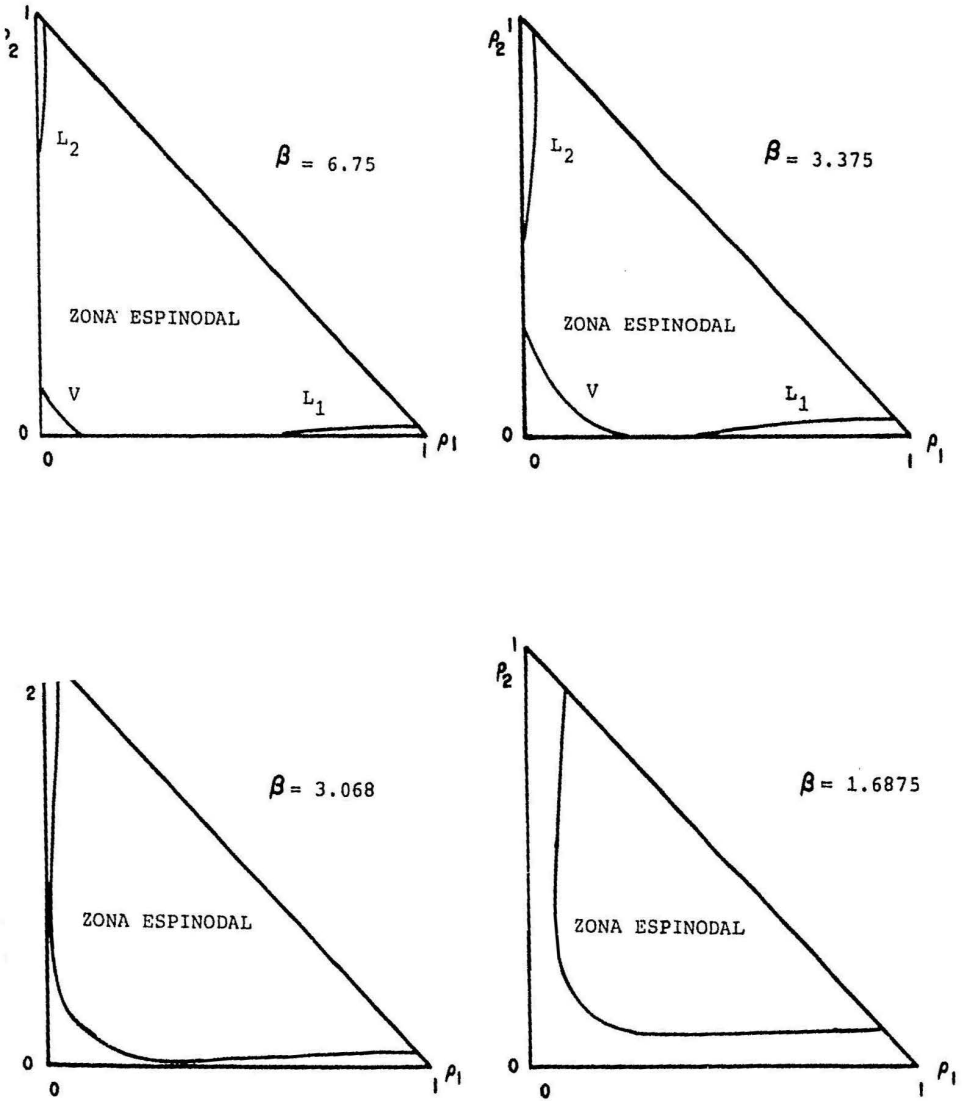


Fig. 5 Curva Espinodal en el espacio (ρ_1, ρ_2) . Fluido de Dipolos

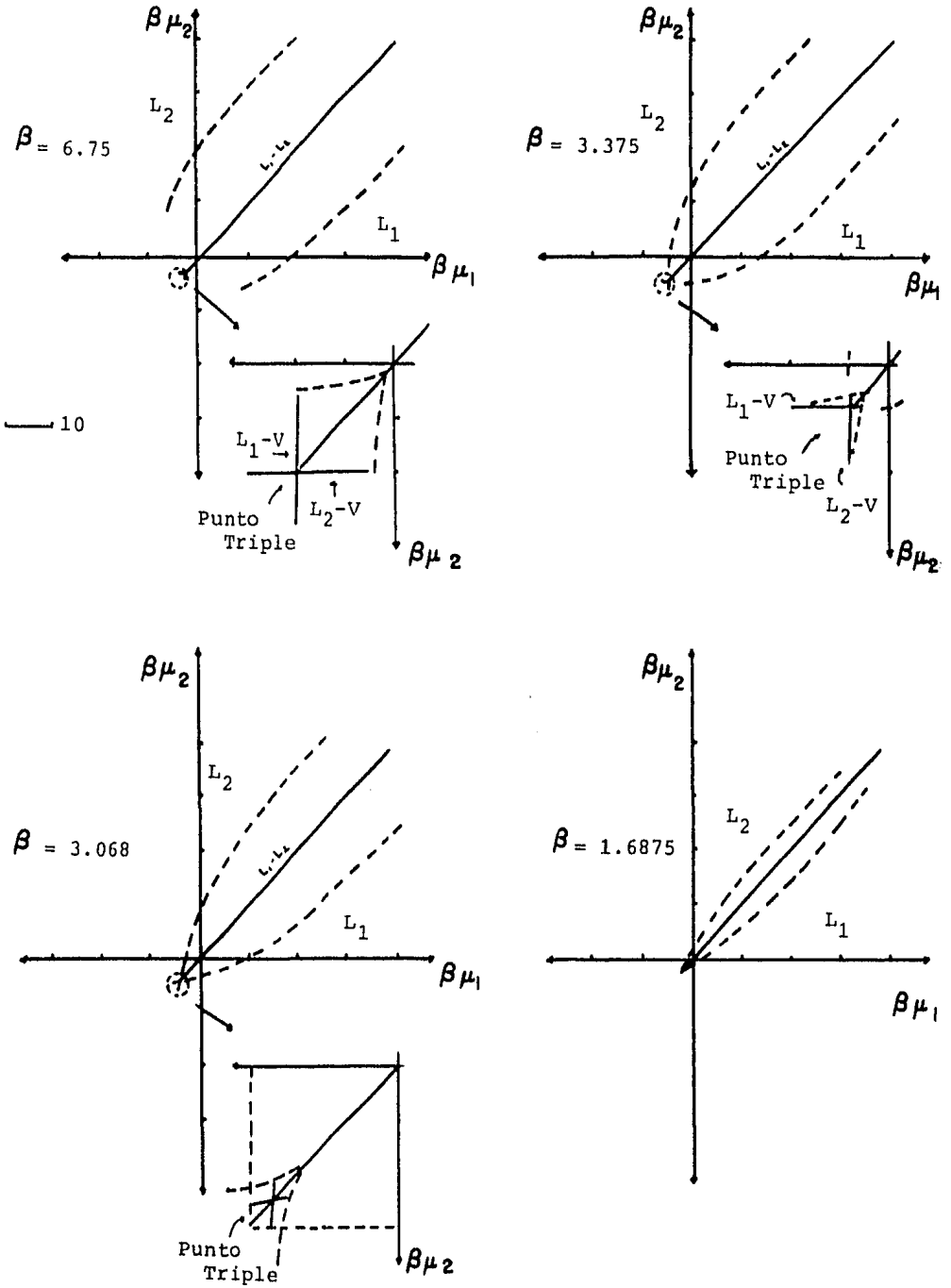
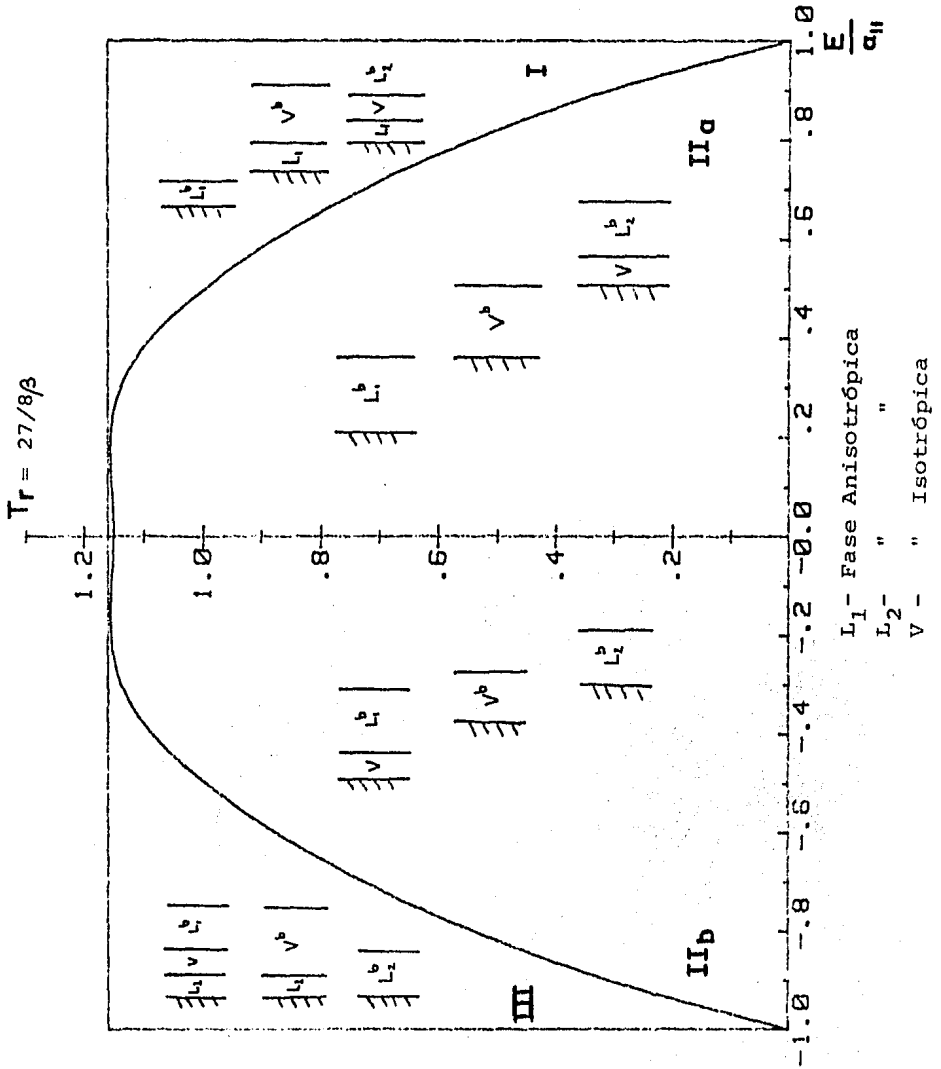


Fig. 6 Curva Espinodal y Diagrama de Fases en el espacio $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$.

Fig. 7 Diagrama de regimenes de mojado ($T_r, E/\alpha_{II}$) para el Fluido Dipolar. Se muestra un esquema de la región interfacial para cada clase, y fase de bulto. (x^b)



Π_b Π_a

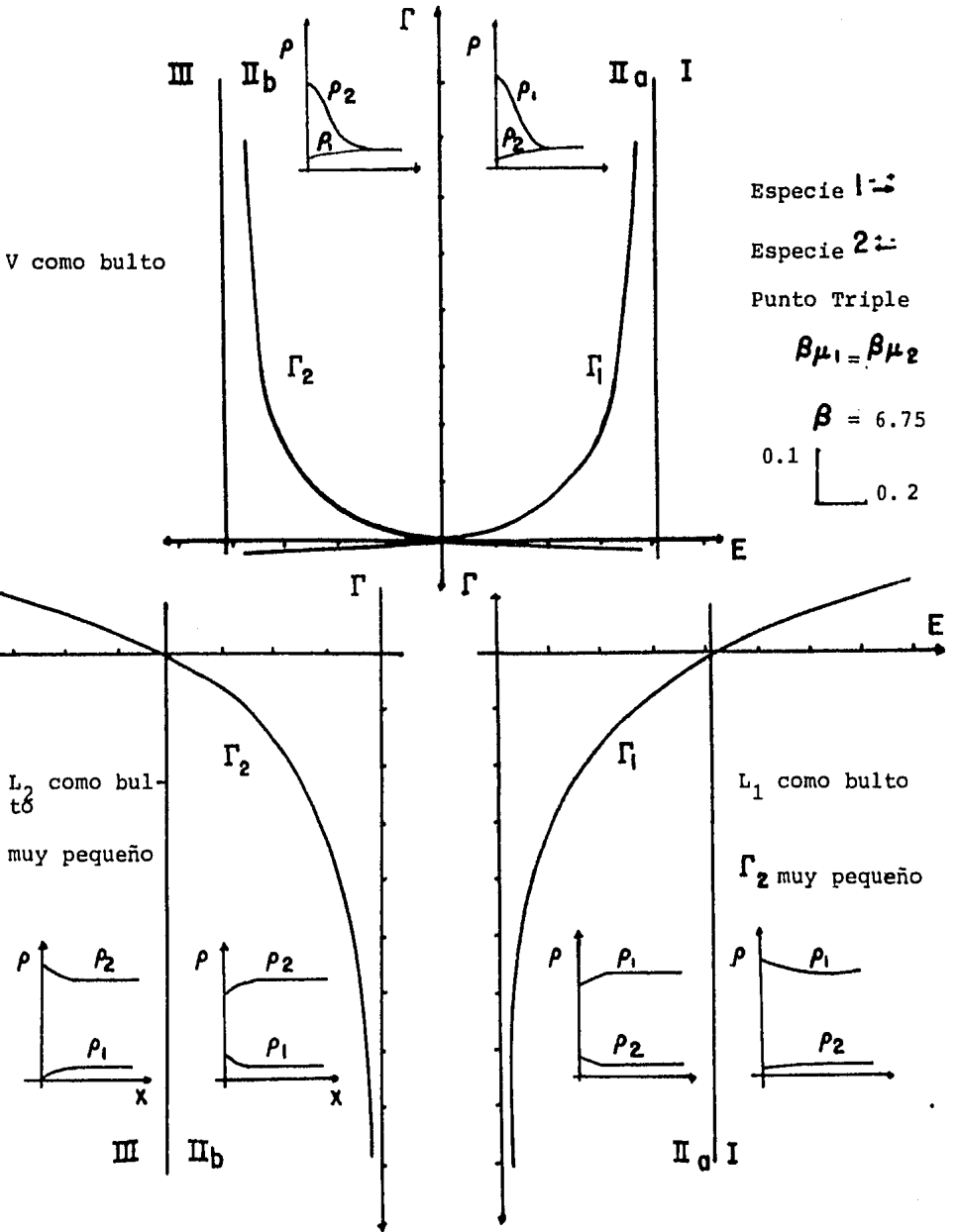
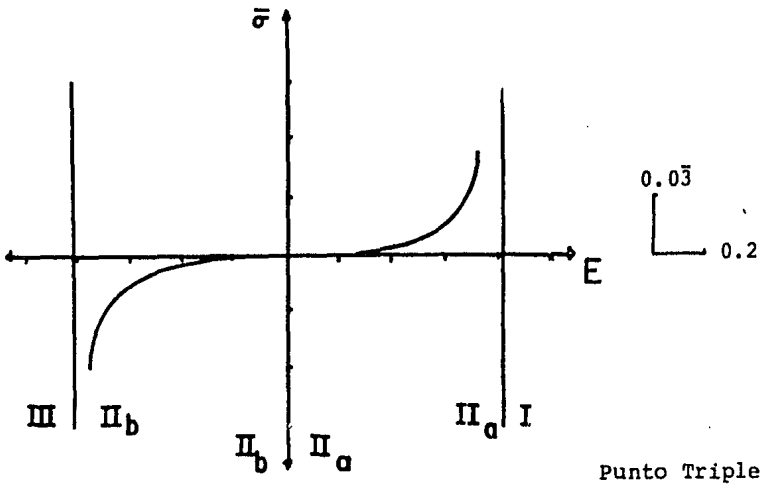


Fig. 8 Adsorciones Superficiales para las especies del Fluido Dipolar. Se ilustran los perfiles asociados.



V como fase de bulto

$\beta = 6.75$

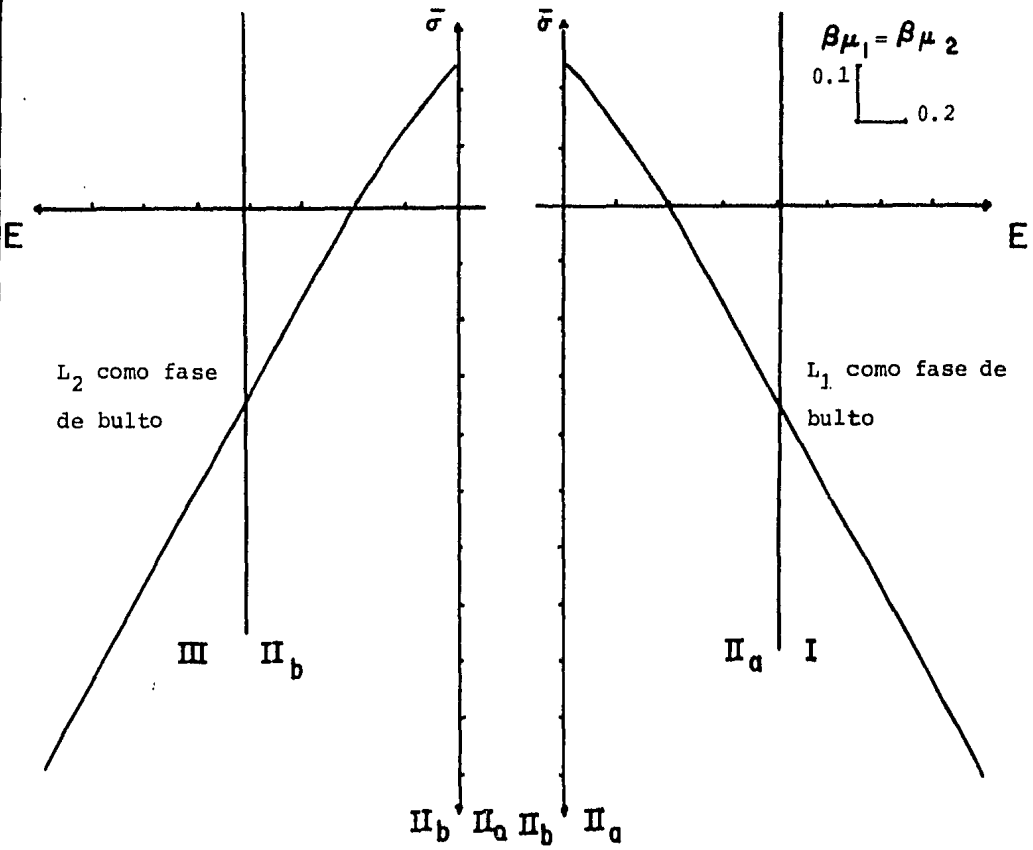


Fig.9 Tensión Interfacial $\bar{\sigma}$. Fluido de Dipolos.

III.c Solución Electrolítica

Sin duda alguna desde que a principios de nuestro siglo G. Gouy por un lado y G. Chapman por otro, construyen su teoría en campo promedio basada en la ecuación de Poisson-Boltzmann, para tratar de describir el comportamiento de la doble capa eléctrica, el esfuerzo teórico basado en el modelo primitivo de un electrolito ha permitido obtener descripciones cuantitativas acertadas de varios sistemas electroquímicos. Sin embargo ya desde entonces se veía la necesidad de generar tratamientos más rigurosos en los que la estructura del solvente debía tener influencia reconocida en las propiedades de la interfase electrodo-electrolito. La primera modificación y quizás la más significativa, se debe a O. Stern⁽¹⁻³⁾ quien sugiere la existencia de una región adyacente a la superficie cargada con propiedades dieléctricas diferentes a las del seno del material. Esta manera ad hoc de comenzar a manejar los efectos asociados al tamaño de los iones y moléculas de solvente, que constituyen el sistema, ha sido utilizada hasta nuestros días para tratar de explicar en base a teorías rigurosas, las observaciones experimentales conocidas^{(5), (6)}.

Recientemente⁽¹⁸⁻²⁰⁾ han comenzado a obtenerse resultados satisfactorios de teorías que partiendo de primeros principios, modelan al sistema electrolítico de forma tal que iones y solvente son tratados bajo la misma base, como partículas discretas.

La complejidad de estos tratamientos nos llevó a plantear la posibilidad de generar resultados para un modelo simplificado de la interfase electrodo-electrolito en el que, dentro del mismo formalismo utilizado para la descripción de los dos sistemas anteriores,

la solución electrolítica se constituye como una mezcla pseudo-cuaternaria unidimensional de tipo van der Waals. En ella dos de las especies representan al sistema iónico (1^{\oplus} y 2^{\ominus}) y las otras dos al solvente dipolar que actúa como medio soporte y está restringido a presentar dos orientaciones bien definidas (3^{\rightarrow} y 4^{\leftarrow}) que se modelan como dos especies distinguibles e intercambiables. El potencial de interacción intermolecular entre todas las especies se supone de naturaleza exponencial (tipo Kac) y de nuevo se considera que la interacción entre partículas se manifiesta solamente entre extremos cercanos. Esta última aproximación permite reinterpretar el modelo propuesto ahora como un sistema de partículas iónicas solvatadas ($^{\rightarrow}\oplus^{\leftarrow}$ y $^{\leftarrow}\ominus^{\rightarrow}$) y moléculas dipolares como solvente, por lo que los resultados que presentamos pueden también analizarse bajo la perspectiva de este modelo. Hacemos énfasis en que, como en los casos anteriores, el electrodo se representa por una pared puntual que ejerce sobre el sistema un potencial de naturaleza exponencial $-\varepsilon_1 e^{\mu_1 r}$.

Las propiedades del sistema homogéneo se obtienen al establecer los parámetros de interacción α_{ij} , con $\alpha_1 = \alpha_{21} = -\alpha_{12} = -1$ para la parte iónica, y $\alpha_{33} = \alpha_{44} = -\alpha_{34} = 1$ para la parte dipolar, bajo la condición de electroneutralidad $\rho_1 = \rho_2$, y la condición de intercambiabilidad entre especies dipolares $\mu_3 = \mu_4$.

El análisis de regiones de estabilidad y la determinación de la curva espinodal se complica para sistemas de más de dos componentes, por lo que para este caso únicamente se verificó la estabilidad de cada estado en coexistencia a través de un criterio general (ver APENDICE A). Sin embargo el cálculo del diagrama de fases para esta

mezcla se facilita por el conocimiento del comportamiento a este nivel, de el modelo para nuestro fluido de dipolos (En condiciones límite, $\beta_1 = \beta_2 \rightarrow 0$, $\beta_3 \rightarrow \infty$, recuperamos las propiedades de este sistema).

En la figura 10 presentamos los resultados obtenidos para el caso de diámetros iguales, donde el diagrama de fases se representa en el espacio $(\beta\mu_1, \beta\mu_3)$. Las líneas sólidas representan estados de coexistencia de tres fases, una isotrópica, $\beta_1 = \beta_2$ y $\beta_3 = \beta_4$, con tendencia a la abundancia de especies iónicas 1 y 2 (V), y dos anisotrópicas simétricas (L_1 y L_2), $\beta_1 = \beta_2$ y $\beta_3 \neq \beta_4$, ricas en especie dipolar.

Estas líneas delimitan las zonas en donde, a cada temperatura, hay equilibrio de dos fases, L_1 - L_2 , o una sola fase estable V. (En el mismo diagrama se marcan los puntos críticos de las líneas de triples para temperaturas superiores).

El diagrama de fases obtenido abre una inmensa gama de posibilidades de cálculo de propiedades de superficie en condiciones varias. Sin embargo, dado el objetivo principal de este trabajo, nos centraremos en los resultados que se obtienen de la resolución de este problema para un estado del sistema que tiene todas las características de una solución electrolítica: la fase isotrópica V, $\beta_1 = \beta_2$ y $\beta_3 = \beta_4$, fuera de coexistencia de fases.

En principio presentaremos los resultados para una mezcla particular y estudiaremos su comportamiento frente a variaciones de temperatura. Posteriormente daremos una idea de los efectos que se presentan al modificar la concentración en el sistema.

Se elige

"la fase estable del sistema a $\beta\mu_1=4.5$, $\beta\mu_2=-1$, para la cual se tiene $\rho_1^b = \rho_2^b = 0.3952$ y $\rho_3^b = \rho_4^b = 0.001615$. Las temperaturas de trabajo estuvieron dadas por $T_r=0.5, 0.51, 0.52, 0.53, 0.54, 0.55, 0.75, 1.0$, con $\beta = 27/8T_r$ "

Las bases para la resolución de este problema se presentaron de forma detallada en el formalismo correspondiente, por lo que en este punto tan solo presentaremos los resultados.

El modelo para la solución electrolítica permite generar los perfiles de densidad para cada especie, a cualquier valor de potencial E aplicado (Fig. 11). En la figura se ilustra el comportamiento de la solución frente a una pared positivamente cargada, y como podemos ver, la formación de una región cercana al electrodo densamente poblada en especies con carga contraria a la de este (contraión), surge naturalmente de los cálculos realizados. Esta sorprendente formación de una verdadera "doble capa eléctrica" asociada a la no monotonicidad del perfil para el contraión, es resultado de la adsorción de especies dipolares (en este caso $\rightarrow \leftarrow$) y por tanto, de la asignación de estructura al solvente. (Las variaciones en temperatura no afectan de forma notable el aspecto de los perfiles).

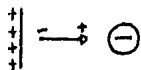
Realizando un análisis detallado de los resultados y a través de cálculos sobre sistemas menos concentrados en especies iónicas que el que aquí estudiamos (En específico la fase estable del sistema con $\beta\mu_1=0.85$ y $\beta\mu_2=0.2$, para la cual $\rho_1^b = \rho_2^b = 0.1989$ y $\rho_3^b = \rho_4^b = 0.1038$), es posible darse cuenta de que la no monotonicidad de los perfiles resulta de un balance energético en el sistema, que elige la configuración más estable para las condiciones dadas, y es con-

secuencia directa de la elección de potenciales de interacción pared-partícula de naturaleza semejante para todas las especies.

Podemos distinguir así la presencia de dos regímenes importantes asociados con el perfil del contraión, que corresponden a la situación energética menos costosa bajo las condiciones impuestas:

I.- Adsorción monótona a bajos potenciales, de especies contraiónicas, debido a su alta concentración en el medio.

II.- Adsorción de especies dipolares con la consecuente desorción de especies contraiónicas cercanas a la pared, con lo que el sistema adquiere la configuración más estable.



Es difícil establecer una comparación entre estos resultados y los generados a partir de otros modelos teóricos, de por sí escasos. En resultados recientes⁽²⁰⁾ se reportan efectos de no monotonicidad de naturaleza oscilatoria en los perfiles de carga y polarización, diferentes a los que encontramos, pero desgraciadamente aún no existen simulaciones computacionales que den luz sobre el comportamiento real a estos niveles.

A partir de los perfiles de densidad es posible evaluar todas las demás cantidades de interés en el estudio electroquímico. Se obtienen así las adsorciones superficiales para cada especie, que se presentan en la figura 12 para la parte iónica, junto con los resultados para $\Gamma_+ - \Gamma_- = \rho_s$, la carga neta en solución, y en la figura 13 para las especies dipolares. Podemos ver que la forma de las curvas para las especies iónicas no difiere mucho de la obtenida para el electrolito primitivo "tipo plasma", y que existe un efecto

más cuantitativo que cualitativo ligado a las variaciones en temperatura. La carga neta en solución exhibe de nuevo el fenómeno de saturación a potenciales elevados, esta vez asociado a la asignación tanto de un tamaño iónico finito como de estructura al solvente.

Las curvas de electrocapilaridad encontradas resultan semi-parábolas invertidas simétricas (Fig. 14), que conducen a través de la relación de Lippmann a curvas de carga neta en solución frente a potencial aplicado (q_s vs E) consistentes con las obtenidas vía adsorción superficial. En ellas el efecto de la temperatura es de nuevo puramente cuantitativo.

La asimetría observada experimentalmente en las curvas de electrocapilaridad, carga neta adsorbida y como veremos, capacitancia diferencial, es fuertemente dependiente de la naturaleza de los iones, del solvente, y del electrodo utilizado en las mediciones. Sin embargo, en el tratamiento teórico de sistemas electrolíticos este tipo de situaciones se hacen normalmente a un lado, por la complejidad extrema que implican. En nuestro caso las aproximaciones introducidas en el modelo, dan lugar a que los resultados presentados sean simétricos para especies aniónicas y catiónicas, y por tanto nos vemos limitados al establecer comparaciones rigurosas con el comportamiento observado en sistemas reales.

A partir de las curvas de carga neta en solución versus potencial aplicado es posible obtener, por diferenciación numérica, la capacitancia diferencial C, sin embargo, antes de presentar los resultados obtenidos a través de nuestro modelo, consideramos conveniente introducir ciertos hechos experimentales que no podremos eludir en la discusión de aquellos.

Las curvas de capacitancia diferencial versus potencial aplicado que se obtienen experimentalmente (Electrodo de gota de mercurio) pueden ser divididas en tres grupos principales⁽⁴⁾:

I.- Curvas que presentan un máximo central con un mínimo a ambos lados (Solventes próticos con constante dieléctrica elevada).

II.- Curvas que presentan un solo máximo y no poseen otro extremo evidente dentro del intervalo de potenciales accesible (Solventes apróticos).

III.- Curvas que presentan un solo mínimo.

Este tipo de resultados no ha sido reproducido hasta ahora por ninguna teoría rigurosa de la interfase electrodo-electrolito, aunque a través de modelos estadísticos semifenomenológicos⁽¹⁾ en los que se considera la estructura del solvente en tan solo una capa bidimensional adyacente a electrodo⁽⁴⁾ (Dipolos con solo tres orientaciones posibles), ha sido posible reproducir cualitativamente las formas de las curvas para solventes en los grupos II y III.

Por medio de tratamientos semejantes a este último se ha tratado de relacionar la forma de las curvas de capacitancia diferencial, con diversos estados estructurales de las moléculas adyacentes al electrodo^{(3), (4)} que expliquen el complejo comportamiento observado.

En este contexto, los resultados obtenidos para el modelo que estudiamos se presentan en la figura 15 y podemos ver que el comportamiento observado, la no monotonicidad de la curva y la presencia de un máximo a potenciales aplicados diferentes de cero (PCN),

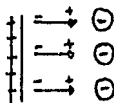
parecen coincidir con ciertas observaciones experimentales sobre sistemas reales. Las variaciones mostradas por esta cantidad por cambios de temperatura concuerdan de forma satisfactoria con las reportadas en la literatura ⁽¹⁾, para las cuales la no monotonicidad de la curva también disminuye con el aumento de temperatura, hasta desaparición del máximo.

El análisis de estos resultados puede llevarse más allá de la mera descripción del comportamiento observado, a través del estudio de cantidades tales como las capacitancias diferenciales parciales $C_- = + \left(\frac{\partial C}{\partial E} \right)_{T, \mu}$ y $C_+ = - \left(\frac{\partial C}{\partial E} \right)_{T, \mu}$ (Fig. 16), que dan una clara idea del grado de adsorción o desorción de las diversas especies iónicas en solución por variaciones del potencial en la pared, y de la observación de los perfiles de densidad para las diferentes especies, a varios potenciales aplicados.

Esto permite distinguir tres regímenes de estructura molecular en la interfase electrodo-electrolito asociados a las diversas regiones definidas en la curva de capacitancia diferencial vs potencial aplicado:

I.- Adsorción monótona de especies contraiónicas y desorción de coiones. La disminución observada en la capacitancia diferencial está ligada a efectos de exclusión de volumen, que limitan la adsorción indefinida.

II.- La adsorción de especies dipolares favorece en un principio el incremento de especies contraiónicas vecinas al electrodo, en una región de alta concentración iónica, por efectos de atracción intermolecular.



El incremento en la razón de adsorción de especies contra-iónicas y desorción de coiónicas (Fig. 16) por efectos de atracción intermolecular, da lugar a un incremento pronunciado de la capacitancia diferencial.

III.- La creciente adsorción de especies dipolares limita la adsorción de especies iónicas. El factor de exclusión de volumen cobra mayor importancia que el efecto ligado a interacciones intermoleculares, y la capacitancia diferencial disminuye.

A temperaturas elevadas, como es de esperar, el efecto de las interacciones intermoleculares disminuye y la adsorción iónica queda determinada por el factor de exclusión de volumen. En estas condiciones la capacitancia diferencial es monótona frente a variaciones del potencial aplicado.

Estos resultados parecen confirmar el hecho de que la forma de las curvas de capacitancia diferencial vs potencial, es resultado de fenómenos asociados con la estructura del solvente mas que de la forma de un potencial de interacción partícula-partícula, partícula-sustrato, definido.

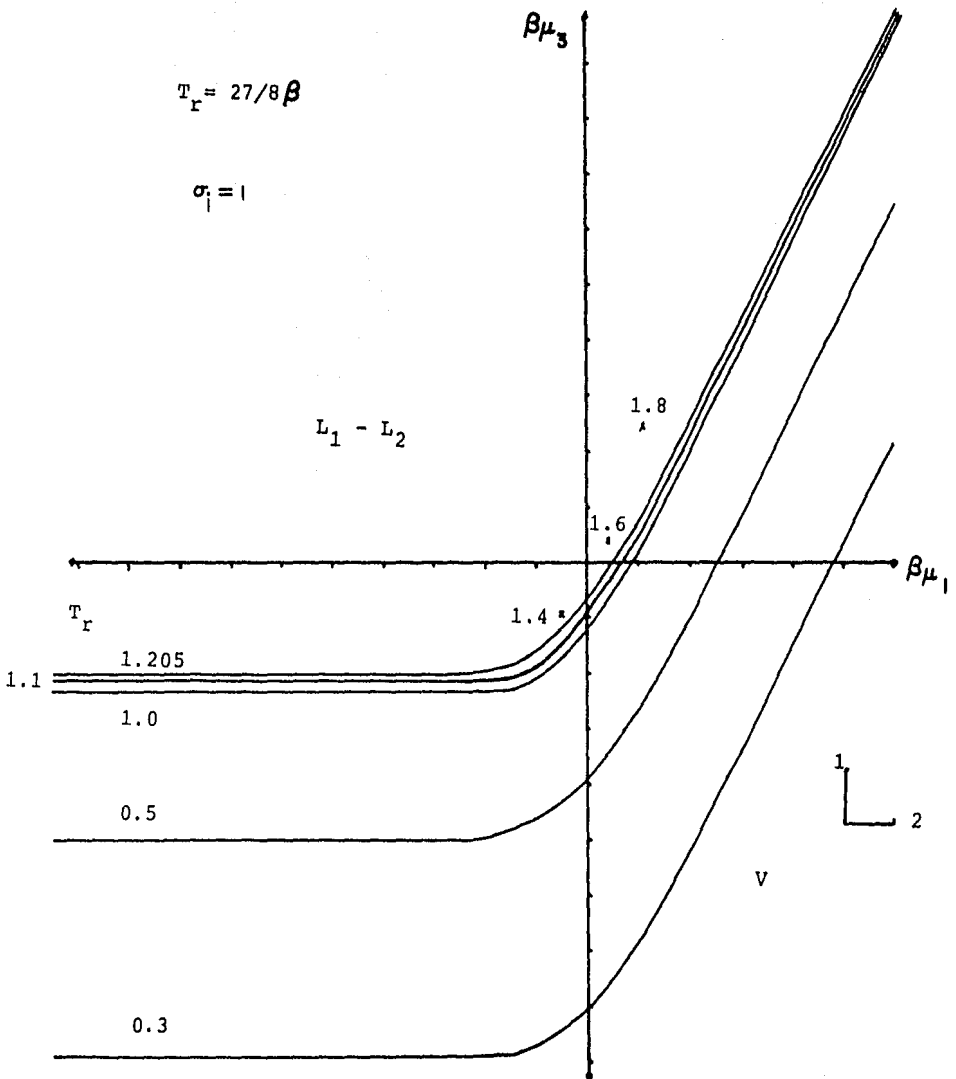
Sin embargo a pesar de lo sorprendente de los resultados mostrados no debemos olvidar que estos dependen en gran medida de la simetría introducida en el tratamiento de las interacciones intermoleculares y pared-partícula, que no necesariamente están presentes en sistemas reales.

Los resultados hasta aquí presentados corresponden a una solución de concentración definida. Los cálculos realizados sobre sistemas más diluidos dieron lugar a situaciones semejantes a las

descritas, en las que las cantidades presentadas se modificaron cuantitativamente sin variaciones cualitativas notables. Quizás tan solo sea importante señalar que en los perfiles de densidad obtenidos para el contraión, la no monotonicidad observada se hace menos pronunciada a medida que disminuye la concentración del electrolito.

El estudio de las propiedades de este sistema en condiciones de coexistencia de fases, cuando la fase isotrópica (tipo solución electrolítica) es considerada como el bulto del material, revela comportamientos interesantes desde puntos de vista diferentes al puramente electroquímico. Se observan fenómenos de "mojado" en los que a ciertos valores de potencial aplicado E , se introduce una capa de tamaño macroscópico de grosor indeterminado de material, anisotrópico, entre la pared (electrodo) y la fase isotrópica (electrolito). En estas condiciones es posible establecer analogías con otros sistemas totalmente diferentes que parecen presentar comportamientos semejantes, sin embargo, no profundizaremos más en ello y trataremos de centrarnos en el análisis final de los resultados obtenidos.

Fig. 10 Diagrama de fases en el espacio $(\beta\mu_1, \beta\mu_2, \beta\mu_3)$ para la Solución Electrolytica homogénea.



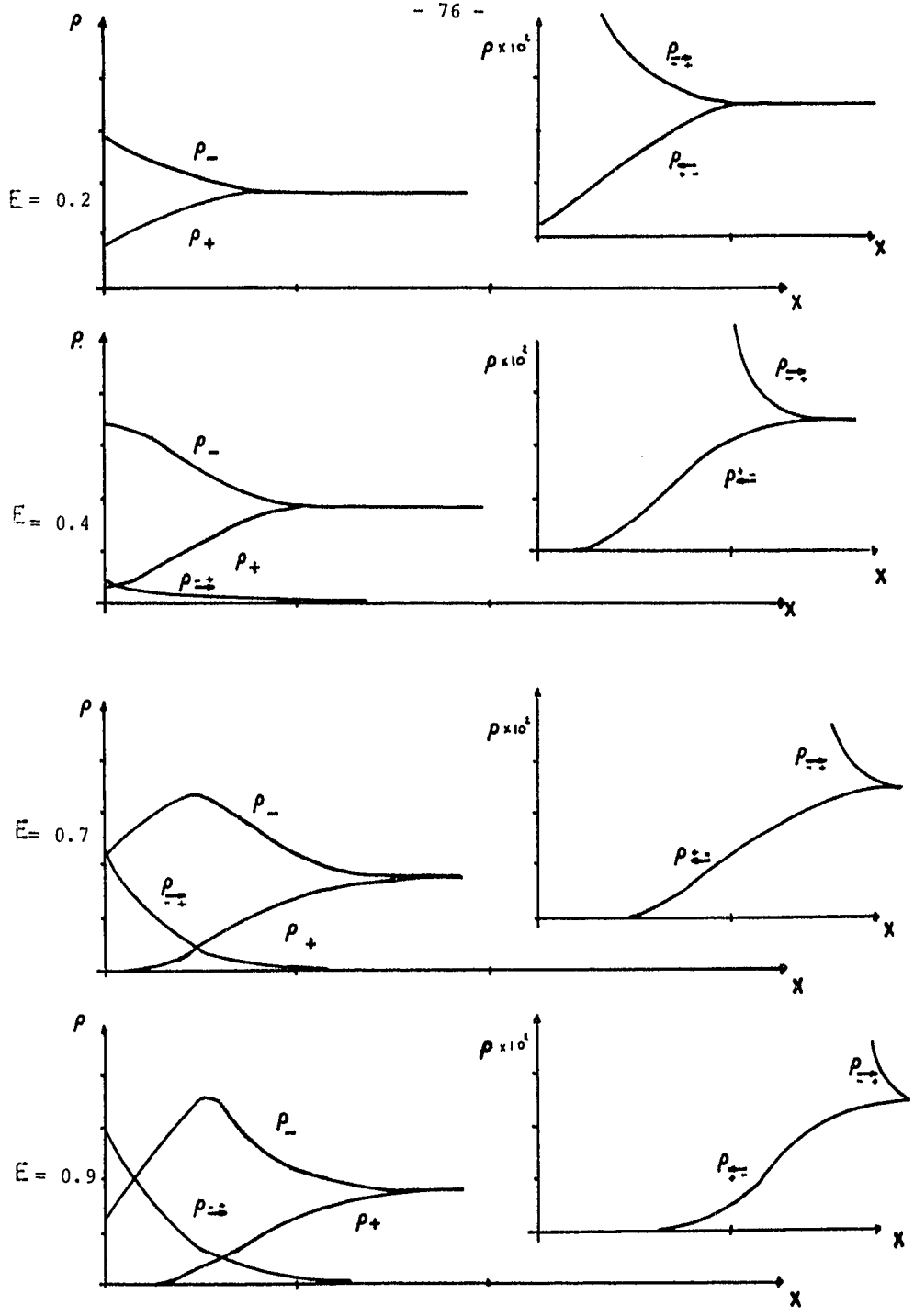


Fig. 11 Perfiles de Densidad para la Solución Electrolítica.

Fig. 12 Adsorción Superficial iónica y carga neta en solución para la Solución Electrolítica. Se presentan resultados a varias temperaturas.

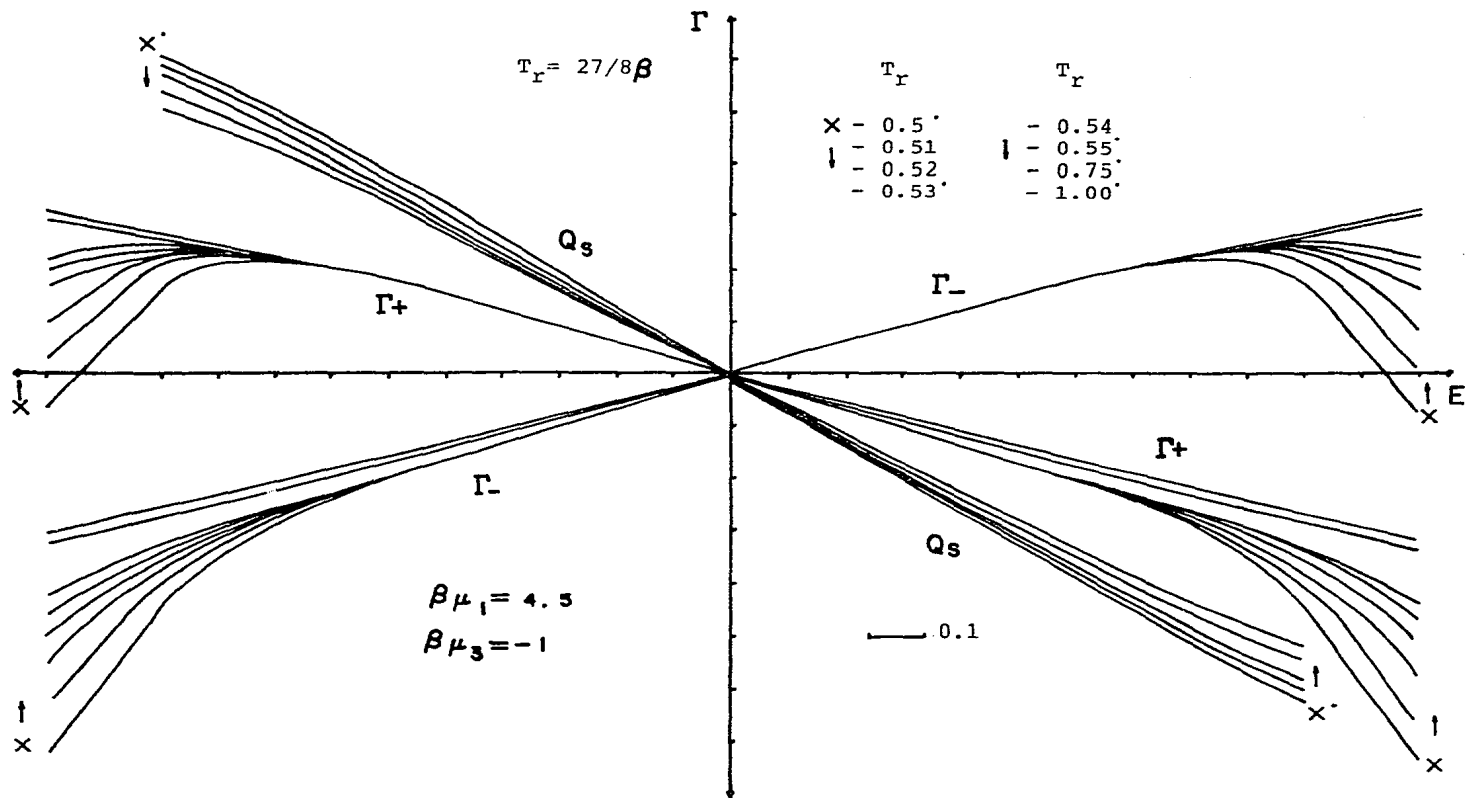


Fig. 13 Adsorción Superficial para especies dipolares en la Solución Electrolítica. Se presentan resultados a varias Temperaturas.

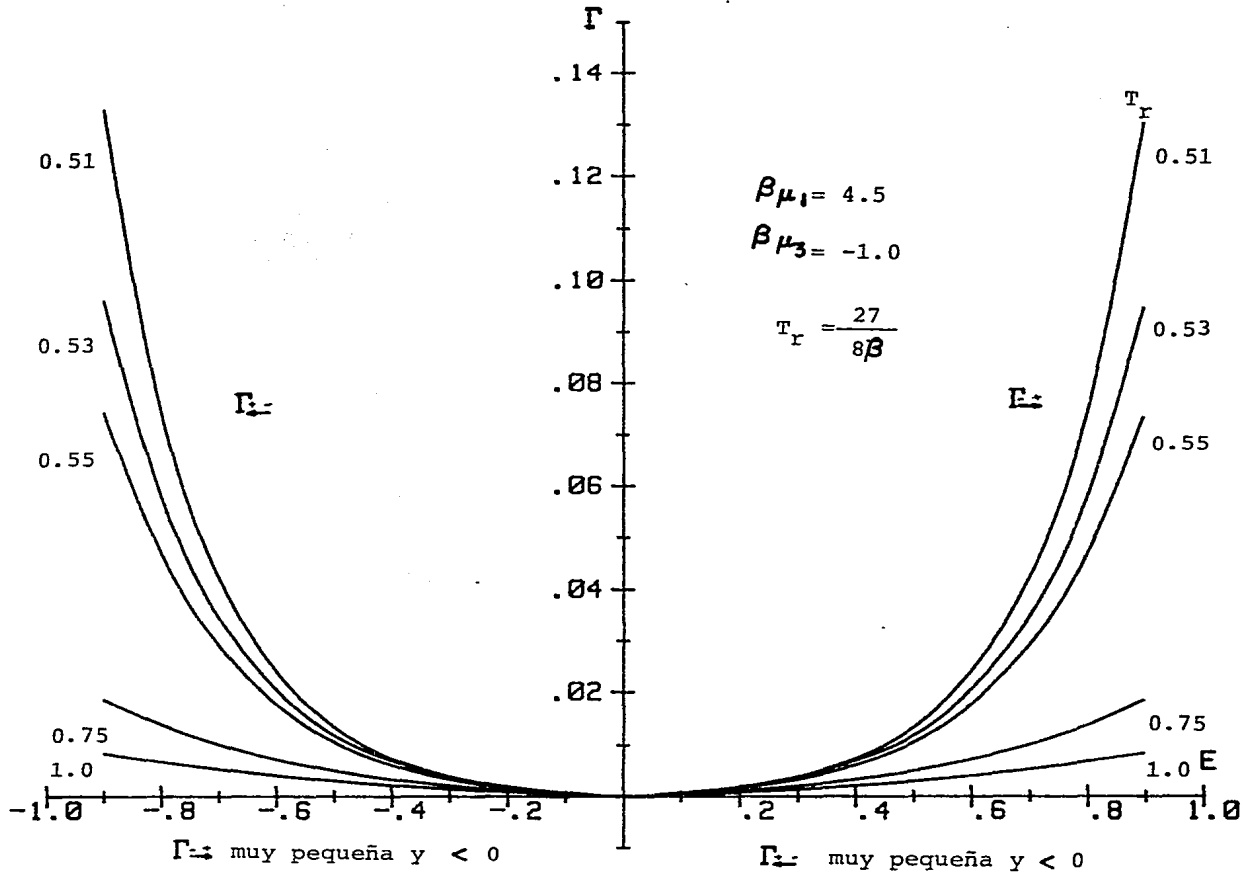


Fig. 14 Tensión Interfacial σ . Solución Electrolytica (Se presentan resultados para varias temperaturas).

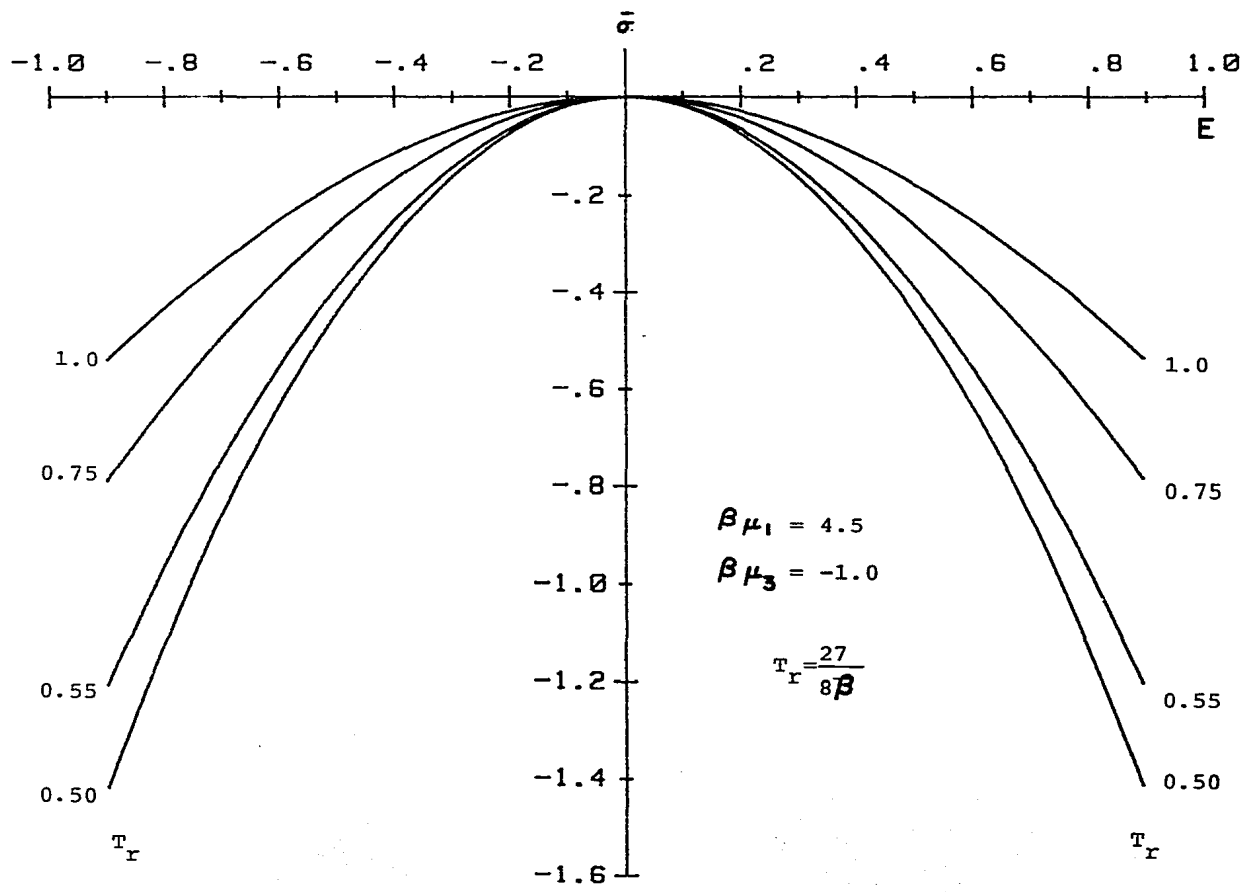


Fig. 15 Capacitancia Diferencial para la Solución Electrolítica.

$$C = - \left(\frac{\partial q_s}{\partial E} \right)$$

$$T_r = 27/8\beta$$

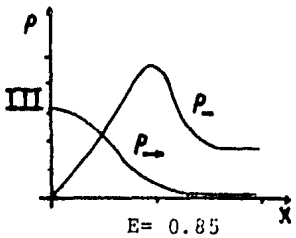
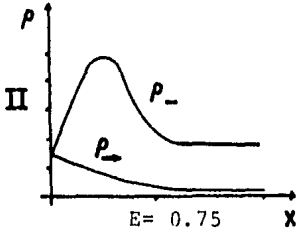
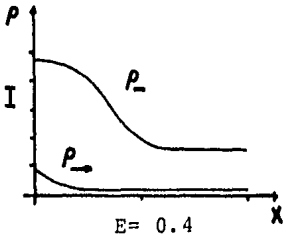
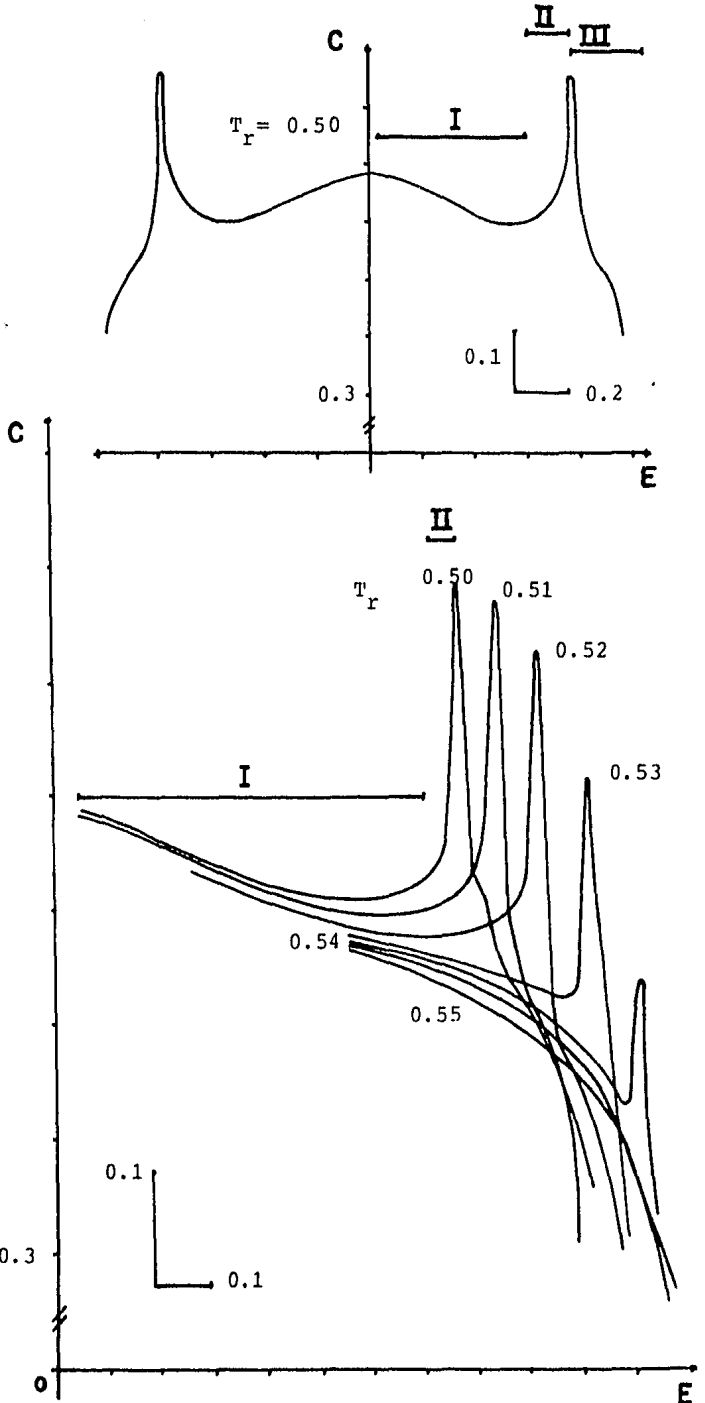
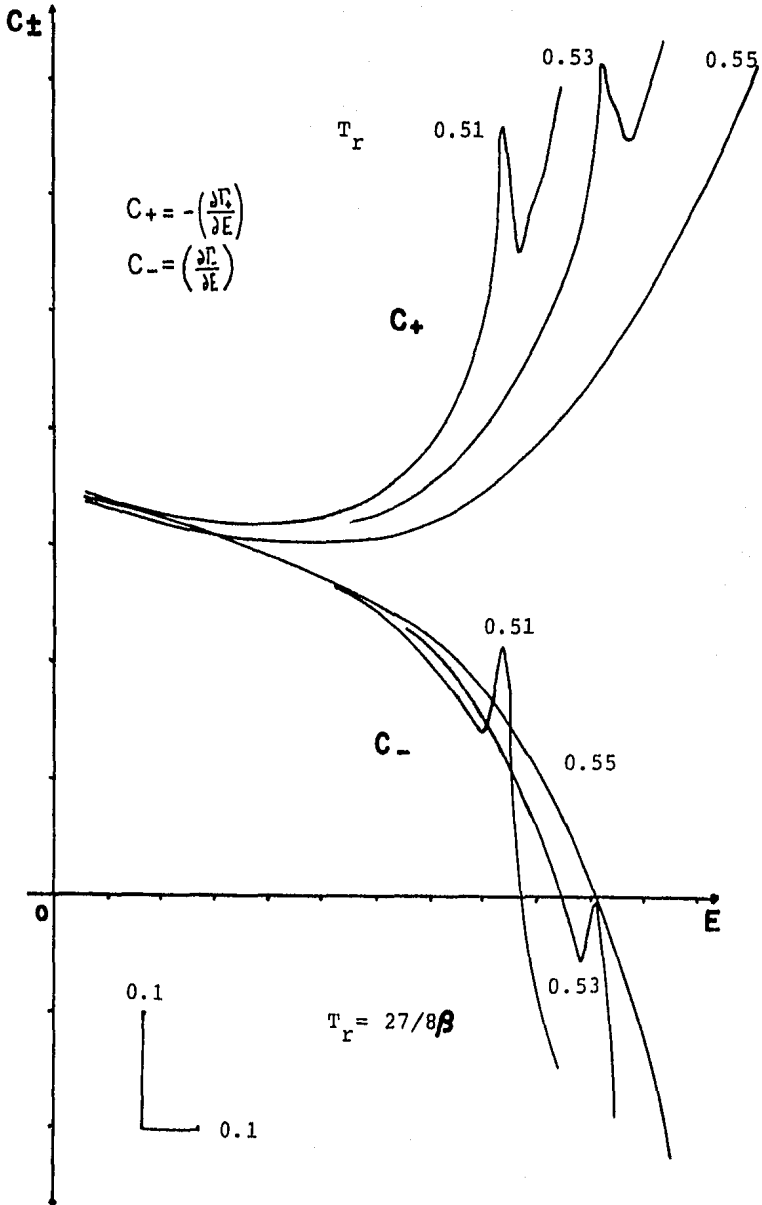


Fig. 16 Capacitancias Diferenciales Parciales para la Solución Electrolítica. Se presentan resultados a varias temperaturas.



IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Quizás una de las razones principales que han hecho de la electroquímica teórica una rama de la ciencia árida y poco atractiva para el observador impaciente, radica en lo oscuro y complicado de los rigurosos tratamientos mecánico estadísticos con los que se le aborda, así como en lo intuitivo y a veces muy sofisticado de las aproximaciones semiempíricas que tratan de reproducir el comportamiento de las soluciones electrolíticas.

Es muy posible que esta situación este íntimamente relacionada con lo limitado de la información experimental con que se cuenta pues no es hasta fechas recientes en que se han desarrollado las técnicas experimentales⁽⁴⁷⁾ que permiten obtener un conocimiento más profundo de las características y propiedades de la interfase electrodo-electrolito. Sin embargo estamos seguros de que existe la necesidad de modificar las diferentes formas de abordaje teórico para facilitar su tratamiento y hacerlas más accesibles a nuestra intuición física.

En el desarrollo de este trabajo hemos presentado los resultados obtenidos para un modelo simple de la región interfacial electrodo-electrolito que a pesar de sus múltiples limitaciones, asociadas con, la elección de un potencial intermolecular diferente del coulombiano clásico, la alta simetría y tratamiento semejante de las interacciones ión-ión, ión-dipolo, y dipolo-dipolo; la suposición de una forma definida para el potencial ejercido sobre el sistema por el electrodo, la restricción en orientaciones dipolares y la resolución en campo promedio, permite generar propiedades características de sistemas electrolíticos reales y muestra amplias

perspectivas en el camino para crear un nuevo enfoque en el tratamiento teórico de sistemas electroquímicos.

Las desventajas implícitas en nuestro modelo son también parte de su riqueza pues la conciencia de las aproximaciones introducidas permite adquirir una visión más clara de la dependencia de ciertas propiedades del sistema con respecto a sus características de diseño.

Generamos así un modelo en el que puede tratarse de manera consistente y sin suposiciones ad hoc, el tamaño finito de los iones, y comenzar a manejar efectos asociados a la estructura del solvente. Esto trae como consecuencia la aparición de curvas de carga neta en solución que presentan saturación para potenciales aplicados elevados, situación que concuerda con resultados experimentales.

Se obtienen también perfiles de densidad para las diversas especies en solución, que para el denominado contraión resultan ser no monótonos con tendencia a la formación de una región bien definida en el espacio, con una alta concentración de carga contraria a la del electrodo (Doble Capa). La forma de los perfiles puede relacionarse directamente con los regímenes de estructura molecular más estables en la interfase, lo que permite establecer una íntima relación entre la no monotonicidad observada y la alta simetría en el tratamiento de las interacciones ión-ión, ión-dipolo, dipolo-dipolo, pared-ión y pared-dipolo.

A partir de los perfiles de densidad es posible obtener propiedades tales como, adsorciones superficiales, tensión superficial, y capacitancia diferencial.

A pesar de las restricciones impuestas, se generan curvas de

electrocapilaridad cualitativamente consistentes con las observadas experimentalmente aunque no es posible reproducir la asimetría asociada a comportamientos diferentes entre especies aniónicas y catiónicas.

El comportamiento de la capacitancia diferencial frente a variaciones en el potencial aplicado concuerda de forma aceptable con el observado para algunos sistemas reales en los que existe un máximo para potenciales en la pared diferentes al potencial de carga nula (PCN). La forma de la curva de capacitancia diferencial puede asociarse, a través de un análisis detallado, a regímenes de estructura molecular en la interfase que permiten explicar la aparición del extremo. Los resultados obtenidos muestran que esta característica en el comportamiento de las soluciones electrolíticas está íntimamente relacionada con la presencia de partículas de solvente, orientables y de tamaño finito, mas que con la estructura sofisticada del mismo o con la naturaleza de un potencial de interacción intermolecular o pared-partícula, definido. Al igual que los perfiles de densidad presentados, el comportamiento característico de la capacitancia diferencial parece estar asociado a la alta simetría impuesta en el modelo del sistema.

Por los resultados generales parece posible decir que la aproximación en campo promedio para el tratamiento de las interacciones moleculares, no limita la posibilidad de reproducir cualitativamente bien, propiedades del sistema que pueden determinarse experimentalmente.

Debe quedar claro que muchas de las propiedades electródicas de una solución electrolítica dependen de factores tales como, la

fuerza de solvatación de las especies en el bulto, la fuerza de interacción entre el electrodo y especies específicamente adsorbidas, la energía asociada con el rearrreglo del solvente vecino al electrodo si se adsorben especies iónicas, etc., que no hemos considerado al plantear nuestro modelo. Este tipo de limitaciones junto con las ya mencionadas, marcan el camino para introducir modificaciones que hagan del modelo planteado, una mejor representación de la realidad estudiada.

En las condiciones actuales, nuestro modelo aún puede ser ampliamente explotado para obtener propiedades asociadas con, modificación en las cargas de las especies iónicas, variación en los radios de estas y de las especies dipolares, y acepta una reinterpretación en la que, considerando a las especies iónicas libres (\oplus, \ominus) como iones solvatados ($\overset{\ominus}{\leftarrow} \oplus \overset{\oplus}{\rightarrow}, \overset{\oplus}{\leftarrow} \ominus \overset{\ominus}{\rightarrow}$), bajo la aproximación de interacción entre extremos cercanos, puede comenzarse a estudiar efectos asociados a solvatación. Más aún nos queda un largo camino en el estudio de la variación de las propiedades discutidas, frente a cambios de concentración y temperatura, sin considerar que por si mismo el modelo puede ser aplicado a otro tipo de sistemas de naturaleza no necesariamente electroquímica para los que el análisis se propiedades de superficie en y fuera de equilibrio de fases, tanto de las fases isotrópica como anisotrópicas, puede resultar interesante.

Es también posible que bajo ciertas modificaciones que no compliquen demasiado la resolución numérica del problema, pueda comenzarse a manejar efectos asociados con adsorción iónica específica y polarización iónica, dipolar y electródica,

En la actualidad ninguna de las teorías rigurosas desarrolladas para tratar de resolver el problema de la doble capa en soluciones electrolíticas ha generado resultados que puedan compararse en accesibilidad, amplitud y concordancia experimental cualitativa, con los que aquí presentamos; es por ello que a pesar de las serias limitaciones que implican las aproximaciones requeridas para solucionar en forma relativamente sencilla el problema planteado, pensamos que los resultados que aquí presentamos, junto con los que puedan generarse a través del trabajo ligado a las ambiciosas perspectivas que señalamos, abrirán el camino para encontrar una forma más rigurosa de enfrentarse a la interfase electrodo-electrolito, que se libre del oscuro y complicado bagaje matemático y proporcione información intimamente relacionada con nuestra intuición física en electroquímica.

APENDICE A

DETERMINACION DE COEXISTENCIA DE FASES

El cálculo de las propiedades de superficie (intercambio electrodo-electrolito) de todos los sistemas fluidos aquí estudiados, requiere del conocimiento de sus propiedades de bulto, esencialmente, del conocimiento de su diagrama de fases. La determinación numérica de este se facilita, sobre todo en sistemas de dos componentes, por cálculo de las regiones en el espacio de densidades (ρ_1, ρ_2) en las que el sistema es termodinámicamente estable. Los estados de equilibrio satisfacen la condición de mínimo para la densidad de energía libre de Helmholtz \tilde{F} , por lo que para todo proceso virtual imaginable que da lugar a una variación $\delta\rho_i$ para las densidades ρ_i de las especies en el sistema, debe satisfacerse que⁽³³⁾

$$(A1) \dots d^2\tilde{F}(\rho_1, \rho_2) = \frac{1}{2} \left[F_{11} (\delta\rho_1)^2 + 2F_{12} (\delta\rho_1)(\delta\rho_2) + F_{22} (\delta\rho_2)^2 \right] \geq 0$$

Donde $F_{11} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \rho_1^2} \right) = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)$ $F_{12} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} \right) = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_2} \right) = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_1} \right)$ $F_{22} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \rho_2^2} \right) = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2} \right)$

y los potenciales químicos μ_i están dados por

$$(A2) \dots \mu_i = \ln \frac{\rho_i}{1 - \sum_j \alpha_j \rho_j} + \frac{\sigma_j \sum \rho_j}{1 - \sum_i \alpha_i \rho_i} - z\rho \sum_i \alpha_{ij} \rho_j$$

La relación (A1) se conoce como condición de que la forma cuadrática sea definida positiva, sin embargo para encontrar las condiciones de estabilidad termodinámica es necesario expresarla en términos de nuevas variables que la reduzcan a una forma cuadrática $A\eta_1^2 + B\eta_2^2$, para la que la condición se satisface si A y B

son positivas y no nulas.

Si definimos la variable $d\mu_1$ tal que $d\mu_1 = F_{11}d\phi_1 + F_{12}d\phi_2$, la sustitución en la ecuación (A1) de $d\phi_1$ como función de $d\mu_1$, conduce a la relación

$$\left[F_{22} - \frac{F_{12}^2}{F_{11}} \right] (d\phi_2)^2 + \frac{1}{F_{11}} (d\mu_1)^2 \geq 0$$

que reduce las condiciones de estabilidad termodinámica a

$$(A3) \dots \quad F_{11} F_{22} - F_{12}^2 \geq 0 \quad ; \quad F_{11} \geq 0$$

Los valores que satisfacen la igualdad en estas expresiones delimitan la denominada zona espinodal en la que el sistema es termodinamicamente inestable, y la búsqueda de condiciones de coexistencia de fases se restringe a estados que necesariamente se encuentran fuera de ella.

Para nuestros sistemas fluidos modelados como mezclas binarias de van der Waals (Electrolito Primitivo "tipo plasma" y el Fluido de Dipolos) el cálculo de la curva espinodal (Parejas (ϕ_1, ϕ_2) que satisfacen la igualdad en (A3)) se realizó por un método numérico computacional cuyos detalles no describiremos⁽⁴⁶⁾.

Para sistemas de más de dos componentes, la determinación y representación gráfica de la zona espinodal se complica y por tanto reduce su utilidad. Sin embargo es posible aplicar un criterio de estabilidad global para cada estado determinado (El determinante de la matriz $\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_i^2}$ debe ser definido positivo⁽³³⁾) que limita las zonas de cálculo.

Como ya se ha mencionado (Cap. IIa) los estados de equilibrio del sistema están determinados por las condiciones

$$(A4) \dots \left(\frac{\partial \omega^*}{\partial \rho_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, n$$

donde $\omega^*(\rho_i, \mu_i, T) = \tilde{F}(T, \rho_i) - \sum_i \mu_i \rho_i$ es la densidad de potencial gran canónico.

Las densidades obtenidas de la resolución del sistema de ecuaciones (A4) satisfacen las expresiones (A2) para los potenciales químicos de las especies que constituyen el fluido.

En estas condiciones el problema numérico de la determinación de estados de coexistencia de fases, se reduce a encontrar los conjuntos de valores $(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n)$ fuera de la zona espino-dal, que satisfaciendo las relaciones (A2) para los potenciales químicos dados, a cierta temperatura, presentan la misma densidad de potencial gran canónico (Mínimos a la misma altura).

APENDICE B

DETERMINACION DE LA CONDICION DE MINIMO PARA EL FUNCIONAL DE LA ENERGIA LIBRE DE HEMHOLTZ

La determinación del estado de equilibrio para el sistema no uniforme se ve reducida a la evaluación de la función $\rho_i(x)$ que establece la trayectoria de integración que hace de la expresión funcional para la energía libre de Hemholtz F , un valor estacionario (mínimo) bajo la restricción de sistema cerrado⁽⁴³⁾

Esta condición puede expresarse para

$$(B1) \dots F[\{\rho_i(r), \dots\}] = \int \bar{F}_h(\rho_i(r), \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\omega_{ij} (|r-r'|) \rho_i(r) \rho_j(r') \right) dr dr' + \sum_i \int V_i(r) \rho_i(r) dr$$

como, $\delta F = 0$ bajo la restricción $\sum_i \int \rho_i(r) dr = \sum N_i = N \dots (B2)$

Se pueden introducir los multiplicadores de Lagrange μ_i , tales que, mediante la suma de las relaciones (B1) y (B2) conduzcan a

$$(B3) \dots \delta \left[F[\{\rho_i(r), \dots\}] - \sum_i \mu_i \int \rho_i(r) dr \right] = 0$$

Definiendo $\Omega[\{\rho_i(r), \dots\}] = F[\{\rho_i(r), \dots\}] - \sum_i \mu_i \int \rho_i(r) dr$

Entonces $\delta \Omega = 0$

$$\delta \Omega = \Omega[\{\rho_i + \delta \rho_i, \dots\}] - \Omega[\{\rho_i(r), \dots\}] = \int \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(r)} \delta \rho_i dr = 0$$

Y el problema se reduce a la resolución de la ecuación funcional $\frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(r)} = 0$ para cada i .

Para este caso:

$$\begin{aligned} \Omega [\rho_1(r) + \delta \rho_1, \dots] - \Omega [\rho_1(r), \dots] &= \int \tilde{F}_h(\rho_1 + \delta \rho_1, \dots) d\underline{r} + \frac{1}{2} \sum_j \iint \omega_{ij}(i, r, r') (\rho_1(r) + \delta \rho_1(r)) (\rho_1(r') + \delta \rho_1(r')) d\underline{r} d\underline{r}' \\ + \int (V_i(r) - \mu_i) (\rho_1(r) + \delta \rho_1(r)) d\underline{r} - \left[\int \tilde{F}_h(\rho_1, \dots) d\underline{r} + \frac{1}{2} \sum_j \iint \omega_{ij}(i, r, r') \rho_1(r) \rho_1(r') d\underline{r} d\underline{r}' + \int (V_i(r) - \mu_i) \rho_1(r) d\underline{r} \right] \\ &= \int \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(r)} \delta \rho_i(r) d\underline{r} \end{aligned}$$

Desarrollando $\int \tilde{F}_h(\rho_1 + \delta \rho_1, \dots) d\underline{r} = \int \frac{\delta \tilde{F}_h}{\delta \rho_i(r)} \delta \rho_i d\underline{r} + \int \tilde{F}_h(\rho_1, \dots) d\underline{r}$

Tenemos, despreciando términos de segundo orden en $\delta \rho_i$ que

$$\int \frac{\delta \tilde{F}_h}{\delta \rho_i} \delta \rho_i d\underline{r} + \frac{1}{2} \sum_j \iint (\omega_{ij}(i, r, r') (\rho_1(r) \delta \rho_i(r) + \rho_1(r') \delta \rho_i(r')) d\underline{r} d\underline{r}' + \int (V_i(r) - \mu_i) \delta \rho_i d\underline{r} = \int \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(r)} \delta \rho_i d\underline{r}$$

$$\int \left(\frac{\delta \tilde{F}_h}{\delta \rho_i}(\rho_1, \dots) + \sum_j \int \omega_{ij}(i, r, r') \rho_1(r') d\underline{r}' + V_i(r) - \mu_i \right) \delta \rho_i(r) d\underline{r} = \int \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(r)} \delta \rho_i d\underline{r}$$

Por tanto $\frac{\delta \tilde{F}_h}{\delta \rho_i}(\rho_1, \dots) + \sum_j \int \omega_{ij}(i, r, r') \rho_1(r') d\underline{r}' + V_i(r) - \mu_i = \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_i(r)} = 0$

Ecuación que determina la trayectoria de integración $\rho_i(r)$ que minimiza al funcional Ω .

(De (B3) puede verse que el potencial gran canónico Ω es la transformada de Legendre de F , en la que se reemplaza a N_i por μ_i , como variable independiente. Donde

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N_j \neq i, T, V}$$

APENDICE C

DETERMINACION DE LA RELACION $\frac{d\mu_i^h}{d\mu_3^h}$ PARA LA SOLUCION ELECTROLITICA HOMOGENEA

El cálculo de la expresión

$$\frac{d\mu_1^h(x)}{d\mu_3^h(x)} = \frac{d\mu_1^h(x)}{dx} \cdot \frac{\mu_3^h(x) - \mu_3 - z(\alpha_{33}\rho_3(x) + \alpha_{34}\rho_4(x))}{\mu_1^h(x) - \mu_1 - z(\alpha_{11}\rho_1(x) + \alpha_{12}\rho_2(x))}$$

para las condiciones de equilibrio en el seno del material, donde la sustitución directa conduce a una relación de tipo 0/0, puede llevarse a cabo a través de ciertas consideraciones.

Si tenemos de forma general

$$\frac{d\mu_i^h(x)}{d\mu_3^h(x)} = \frac{F(\mu_i^h(x), \mu_3^h(x))}{G(\mu_i^h(x), \mu_3^h(x))} \quad \text{y} \quad F(\mu_i^h(x_0), \mu_3^h(x_0)) = G(\mu_i^h(x_0), \mu_3^h(x_0)) = 0$$

podemos escribir

$$\frac{d\mu_i^h(x)}{d\mu_3^h(x)} = \frac{F(\mu_i^h(x_0), \mu_3^h(x_0)) - F(\mu_i^h(x), \mu_3^h(x))}{G(\mu_i^h(x), \mu_3^h(x)) - G(\mu_i^h(x_0), \mu_3^h(x_0))}$$

A primer orden se tiene

$$\frac{d\mu_i^h(x)}{d\mu_3^h(x)} \approx \frac{\frac{\partial F}{\partial \mu_i^h} \Big|_{x=x_0} d\mu_i^h + \frac{\partial F}{\partial \mu_3^h} \Big|_{x=x_0} d\mu_3^h}{\frac{\partial G}{\partial \mu_i^h} \Big|_{x=x_0} d\mu_i^h + \frac{\partial G}{\partial \mu_3^h} \Big|_{x=x_0} d\mu_3^h} = \frac{\frac{\partial F}{\partial \mu_i^h} \frac{d\mu_i^h}{d\mu_3^h} + \frac{\partial F}{\partial \mu_3^h}}{\frac{\partial G}{\partial \mu_i^h} \frac{d\mu_i^h}{d\mu_3^h} + \frac{\partial G}{\partial \mu_3^h}}$$

De donde

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i^h}\right) \left(\frac{d\mu_i^h}{d\mu_3^h}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i^h} - \frac{\partial F}{\partial \mu_i^h}\right) \left(\frac{d\mu_i^h}{d\mu_3^h}\right) - \frac{\partial F}{\partial \mu_3^h} = 0 \quad \dots (C1)$$

con

$$F(\mu_i^h(x), \mu_3^h(x)) = \mu_3^h(x) - \mu_3 - z(\alpha_{33}\rho_3(x) + \alpha_{34}\rho_4(x)) \quad G(\mu_i^h(x), \mu_3^h(x)) = \mu_1^h(x) - \mu_1 - z(\alpha_{11}\rho_1(x) + \alpha_{12}\rho_2(x))$$

Por otro lado, si $\mu_i^h = \mu_i^h(\rho_1(x), \rho_2(x), \rho_3(x), \rho_4(x))$, entonces

$$d\mu_i^h = \sum_j \frac{d\mu_i^h}{d\rho_j} d\rho_j \quad i = 1, \dots, 4 \quad \dots (C2)$$

Puesto que para el caso estudiado sabemos que

$$\mu_1^h(x) + \mu_2^h(x) = 2\mu_1 \quad \mu_3^h(x) + \mu_4^h(x) = 2\mu_3$$

Resulta entonces

$$d\mu_1^h(x) = -d\mu_2^h(x) \quad d\mu_3^h(x) = -d\mu_4^h(x)$$

Relaciones que junto con las ecuaciones (C2) permiten construir el par de sistemas de ecuaciones siguiente:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_1}{\partial \mu_1^h} \\ \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_2}{\partial \mu_1^h} \\ \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_3}{\partial \mu_1^h} \\ \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_4}{\partial \mu_1^h} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ \frac{d\mu_1^h}{d\mu_3^h} \\ \frac{d\mu_2^h}{d\mu_3^h} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_1}{\partial \mu_3^h} \\ \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_2}{\partial \mu_3^h} \\ \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_3^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_3}{\partial \mu_3^h} \\ \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_1} & \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_2} & \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_3} & \frac{\partial \mu_4^h}{\partial \rho_4} & \frac{\partial \rho_4}{\partial \mu_3^h} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d\mu_1^h}{d\mu_3^h} \\ -\frac{d\mu_2^h}{d\mu_3^h} \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

cuya resolución, dado un valor inicial supuesto para $\left. \frac{d\mu_1^h}{d\mu_3^h} \right|_{x \rightarrow \infty}$, permite obtener valores para las relaciones $\frac{\partial \rho_1}{\partial \mu_1^h}$ y $\frac{\partial \rho_2}{\partial \mu_3^h}$, que por sustitución en (C1) generan un nuevo valor para la derivada $\left. \frac{d\mu_1^h}{d\mu_3^h} \right|_{x \rightarrow \infty}$ que se utiliza para reiniciar el cálculo, hasta convergencia.

De esta forma se obtienen dos valores para la derivada calculada, tales que

$$\left(\frac{d\mu_1^h(x)}{d\mu_3^h(x)} \right) \Big|_{x \rightarrow \infty}^{(1)} = - \left(\frac{d\mu_1^h(x)}{d\mu_3^h(x)} \right) \Big|_{x \rightarrow \infty}^{(2)}$$

de los cuales solo uno conduce a resultados acordes con las condiciones impuestas a la frontera.

Conocido el valor de esta relación en el seno del material

puede realizarse la integración numérica necesaria para, partiendo de las condiciones en el medio homogéneo, obtener los valores de los potenciales químicos de esferas duras, en contacto con la pared ($\mu_i^h(0)$).

Esto se realiza evaluando, para un $\Delta\mu_3^h$ dado, la relación

$$\mu_i^h(\mu_3^h(x)) = \mu_i^h(\mu_3^h(x_0)) + \left. \frac{d\mu_i^h(x)}{d\mu_3^h(x)} \right|_{x=x_0} \Delta\mu_3^h \quad \text{con} \quad \mu_3^h(x) = \mu_3^h(x_0) + \Delta\mu_3^h$$

hasta satisfacer la condición de contacto

$$\mu_1^h(x=0) - \mu_1 - \mu_3^h(x=0) + \mu_3 + 2\varepsilon_i = 0$$

La resolución de este problema conduce a un par de valores para cada par de potenciales químicos $\mu_i^h(0)$ y $\mu_3^h(0)$, calculado a cada temperatura, potencial químico y potencial fluido-pared establecido; sin embargo, solo uno de ellos da lugar a perfiles de densidad de equilibrio que satisfacen las condiciones a la frontera $\rho_i(x) = \rho_i^b$ para $x \rightarrow \infty$.

Los perfiles de densidad de equilibrio se obtienen por integración numérica de la relación

$$\mu_i^h(x) = \mu_i^h(x_0) + \left. \frac{d\mu_i^h}{dx} \right|_{x=x_0} dx$$

Donde

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^h}{dx} &= \mu_3^h(x) - \mu_3 - 2(\alpha_{33}\rho_3(x) + \alpha_{34}\rho_4(x)) \\ \frac{d\mu_2^h}{dx} &= \mu_1^h(x) - \mu_1 - 2(\alpha_{11}\rho_1(x) + \alpha_{12}\rho_2(x)) \end{aligned}$$

con

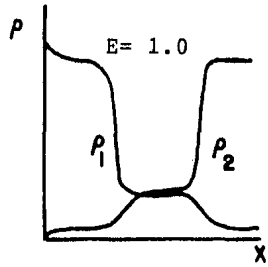
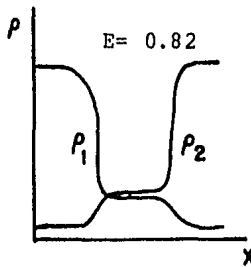
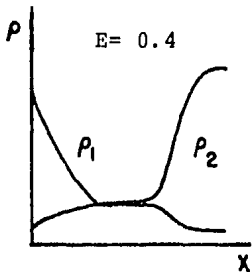
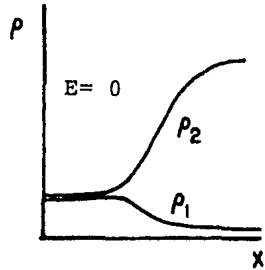
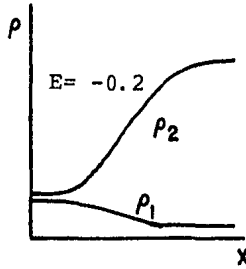
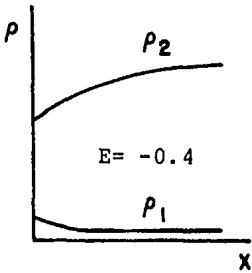
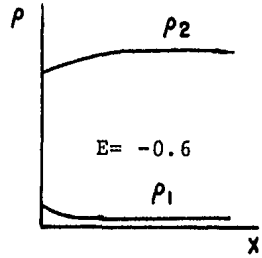
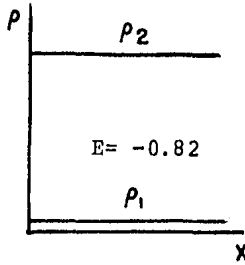
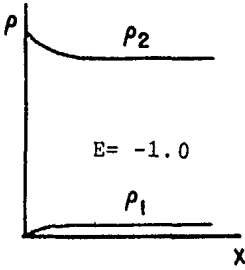
$$\left. \mu_i^h(x) \right|_{x=0} = \mu_i^h(0) \quad \left. \mu_i^h(x) \right|_{x \rightarrow \infty} = \mu_i^h \text{ bulk}$$

APENDICE D

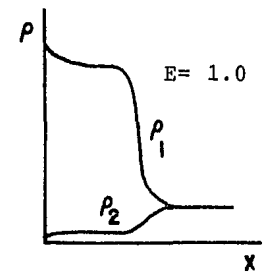
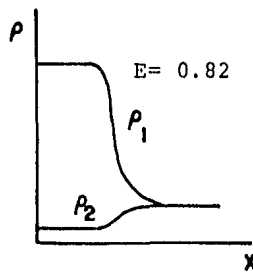
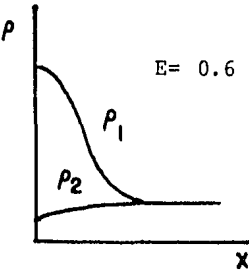
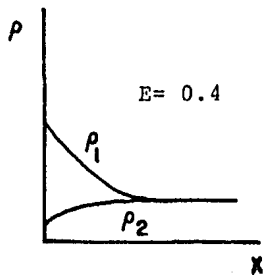
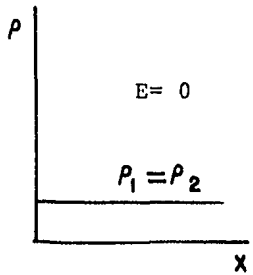
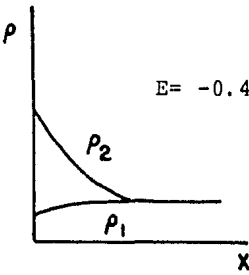
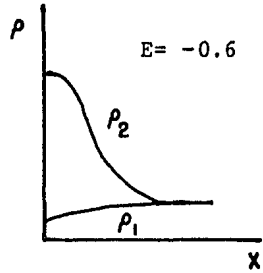
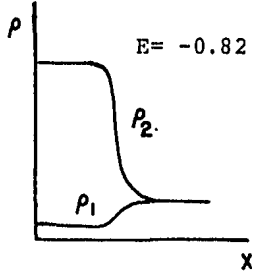
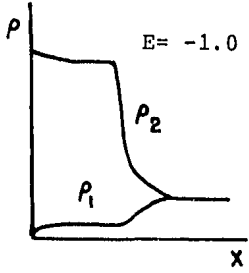
PERFILES DE DENSIDAD PARA EL FLUIDO DE DIPOLOS

Se presentan a continuación los perfiles de densidad para las especies dipolares, $\overset{+}{\leftarrow}$ y $\overset{-}{\rightarrow}$, que constituyen nuestro fluido de dipolos, para un estado de equilibrio de tres fases (Punto Triple) y varios valores del potencial E aplicado. Se ilustran los resultados para situaciones en las que una de las fases presentes se considera seno del material.

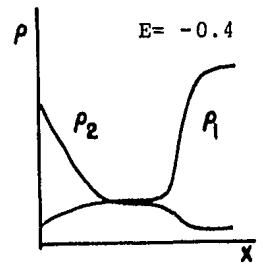
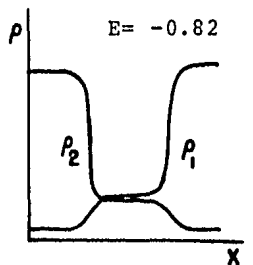
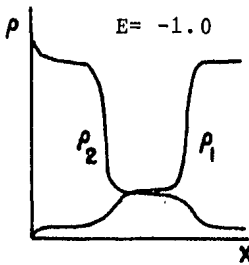
Fluido anisotrópico L_2 como fase de bulto ($\overset{-}{\rightarrow}$): $\rho_2 \gg \rho_1$

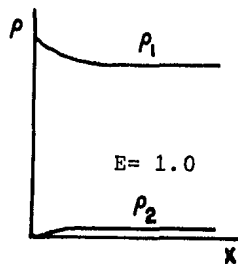
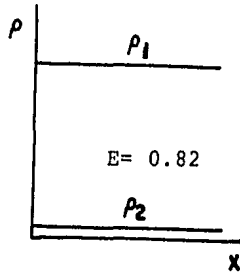
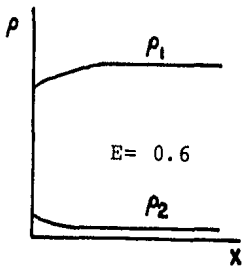
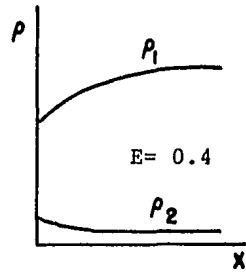
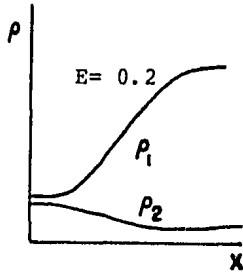
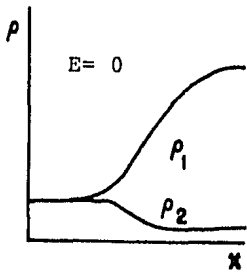


Fluido isotrópico V como fase de bulto: $\beta_1 = \beta_2$



Fluido anisotrópico L_1 como fase de bulto (\Rightarrow): $\beta_1 \gg \beta_2$





BIBLIOGRAFIA

1. Bockris, J.O'.M., Conway, B.E. and Yeager, E. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 1. The Double Layer in the Absence of Specific Adsorption (Reeves, R.). Pag. 83-134. Plenum Press; U.S.A. (1980).
2. Damaskín, B.B. y Petri, O.A. Fundamentos de la Electroquímica Teórica. Mir. Moscú (1981).
3. Bockris, J.O'.M. and Reddy, A.K.N. Modern Electrochemistry. Vol. 2. Pag. 623-843. Plenum Press; U.S.A. (1973).
4. Fawcett, W.R., J. Phys. Chem. 82 (2) 1385 (1978).
5. Levine, S. and Outhwaite, C.W., J. Chem. Soc. Faraday II. 74, 1670 (1978).
6. Levine, S., Outhwaite, C.W. and Bhuiyan, L.B., J. Electroanal. Chem. 123, 105 (1981).
7. Blum, L., Hernando, J. and Lebowitz, J.L., J. Phys. Chem. 87, 2825 (1983)
8. Bhuiyan, L.B., Blum, L. and Henderson, D., J. Chem. Phys. 78, (1) 442 (1983).
9. Blum, L., J. Phys. Chem. 81, 1361 (1977).
10. Henderson, D., Abraham, F.F. and Barker, J.A., Mol. Phys. 37, 1373 (1976).
11. Badiali, J.P. and Rosinberg, M.L., J. Chem. Phys. 76 (6) 3264 (1982).
12. Blum, L. and Henderson, D., J. Chem. Phys. 74 (3) 1902 (1981)
13. Carnie, S.L. et al. J. Chem. Phys. 74 (2) 1472 (1981).
14. Henderson, D. and Blum, L., J. Electroanal. Chem. 111, 217 (1980).
15. Lozada-Cassou, M., Saavedra-Barrera, R. and Henderson, D., J. Chem. Phys. 77 (10) 5150 (1982).

16. Lozada-Cassou, M. and Henderson, D., J. Phys. Chem. 87, 2821 (1983)
17. Blum, L., Henderson, D. and Parson, R., J. Electroanal. Chem. 161, 389 (1984)
18. Carnie, S.L. and Chan, D.Y.C., J. Chem. Phys. 73 (6) 2949 (1980).
19. Vericat, F., Blum, L. and Henderson, D., J. Chem. Phys. 77 (11) 5808 (1982).
20. Vericat, F., Blum, L. and Henderson, D., J. Electroanal. Chem. 150, 315 (1983).
21. Evans, R. Advances in Physics. 28 (2) 258 (1958).
22. Alastuey, A. and Levesque, D., Mol. Phys. 47 (6) 1349 (1982).
23. Sluckin, T.J., J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II. 77, 575 (1981).
24. Evans, R. and Sluckin, T.J., Mol. Phys. 40 (2) 413 (1980).
25. Sluckin, J., J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II. 77, 1029 (1981).
26. Rowlinson, J.S., Nature. Suppl. BA. 244, 414 (1973)
27. de Boer, J., Physica. 73 (1) 1 (1974)
28. Robledo, A. Ciencia (en prensa, 1984).
29. Widom, B., J. Chem. Phys. 39, 2808 (1963)
30. Widom, B., J. Phys. Chem. 86, 869 (1982)
31. McQuarrie, D.A., Statistical Mechanics. Harper&Row; U.S.A. (1976)
32. Andrews, F.C., J. Chem. Phys. 62 (1) 272 (1975).
33. Callen, H.B. Termodinámica. AC; España (1981)
34. Widom, B., Journal of Statistical Physics. 19 (6) 563 (1978).
35. Robledo, A., J. Chem. Phys. 72 (3) 1701 (1980).
36. Varea, C., Robledo, A. and Valderrama, A., J. Chem. Phys. 73 (12) 8265 (1980).
37. Percus, J.K., J. Stat. Phys. 15, 505 (1976).
38. Sullivan, D.E. and Stell, G., J. Chem. Phys. 69 (12) 5450 (1978).

39. Sullivan, D.E., Phys. Rev. B 20, 3991 (1979).
40. Sullivan, D.E., J. Chem. Phys. 78 (4) 2604 (1981).
41. Telo dá-Gamma, M.M. and Evans, R., Mol. Phys. 48, 687 (1983).
42. Robledo, A. and Varea, C., J. Stat. Phys. 26 (3) 513 (1981).
43. Arfken, G., Métodos Matemáticos para Físicos. Diana; México (1981).
44. Bunge, M., Teoría y Realidad. Ariel; España (1972).
45. van Konynenburg, P.H., and Scott, R.L., Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 298, 495 (1980).
46. Costas B., M.E.H. Tesis de Maestría, Fac. de Química, U.N.A.M. México, 1982.
47. Yeager, E., Surface Science. 101, 1 (1980).