

T. 5-15

R. 325

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE FÍSICA  
SECRETARIA

13-4-81

ENTRADA N.º 176

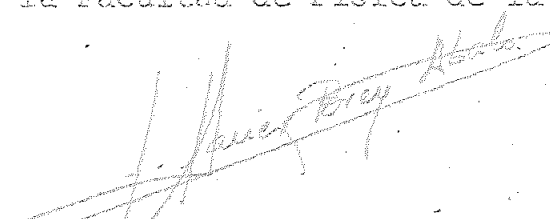
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CATEDRA DE MECANICA ESTADISTICA.

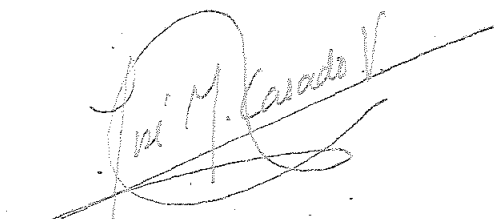
CONTRIBUCIONES AL ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICIA  
EN SOLUCIONES ELECTROLITICAS

DIRECTOR:

JOSE JAVIER BREY ABALO. Profesor Agregado de Mecánica  
Estadística de la Facultad de Física de la Universidad  
de Sevilla



MEMORIA presentada para aspirar al Grado de Doctor en  
Ciencias Físicas por el Licenciado en Ciencias  
JOSE MANUEL CASADO VAZQUEZ.



A Margarita

## MI AGRADECIMIENTO

Al Prof. D. José Javier Brey a quien debo, entre otras muchas cosas, el haberme iniciado en el mundo de la investigación en Física.

Al Prof. D. Juan de la Rubia por la inestimable ayuda y comprensión que siempre me ha dispensado.

A mi compañero D. Manuel Morillo, con quien tantas horas de discusión fructífera he mantenido, por su constante ayuda y aliento.

A todos mis compañeros del Departamento de Física Teórica, ya que han sabido crear y mantener el ambiente sin el cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A la Srta. Millán, responsable de que un manuscrito ilegible haya llegado a ser esta memoria.

## INDICE

INTRODUCCION GENERAL	1
CAPITULO I	
I-1.- Teoría Clásica de la conductancia en soluciones electrolíticas	7
I-2.- Teoría de Falkenhagen et al.	24
I-3.- Teoría de Friedman	33
I-4.- Teoría de Resibois-Davis y Hasselle-Schuermans	41
CAPITULO II	
II-1.- Representación Matricial de la ecuación de Liouville	50
II-2.- Ecuación de evolución para la función de distribución de $N$ partículas brownianas	67
II-3.- Obtención de una expresión formal para la conductividad eléctrica	96
II-4.- Cálculo de la conductividad a dilución infinita	111
II-5.- Obtención del término de relajación en la ley límite de Onsager	116
II-6.- Cálculo del término de electroforesis en la ley límite de Onsager.	132
CONCLUSIONES	137
APENDICE A.- Valores propios del operador de Fokker-Planck inhomogeneo	139
APENDICE B.- El modelo browniano estático	145
APENDICE C.- Cálculo de contribución asociada a una cadena mixta	150
APENDICE D.- La teoría de Falkenhagen et al. a partir de la ecuación de FPKK.	152
REFERENCIAS	155

## INTRODUCCION GENERAL

La teoría del transporte en soluciones electrolíticas, que ha recibido en las últimas dos décadas un fuerte impulso, se ha desarrollado siguiendo principalmente dos métodos generales de trabajo.

Por una parte, y ciñéndonos al problema de la conductividad eléctrica, se han introducido refinamientos y aproximaciones fenomenológicas en el marco de la llamada "teoría clásica", basada en los trabajos pioneros de Onsager. De esta forma han podido calcularse correcciones de órdenes superiores a la llamada ley límite (primer orden en el desarrollo de la conductividad eléctrica en la concentración del electrolito en la solución).

Por otro lado, han aparecido teorías puramente microscópicas, fundamentadas más o menos rigurosamente, que han sido capaces de reobtener los resultados clásicos hasta el orden dado por la ley límite de Onsager. Tales teorías permiten poner de manifiesto las ideas físicas y los procedimientos de aproximación que conducen a dicha ley límite, y en consecuencia sus posibles limitaciones.

Sin embargo, hay que reconocer que en los últimos años no se han producido avances significativos en esta segunda línea de trabajo. Ello es imputable, creemos, a la complejidad formal de las teorías existentes, complejidad que aumenta extraordinariamente cuando se pretende dar un paso más y se intentan calcular órdenes superiores en el desarrollo en la concentración.

En la actualidad, los avances producidos en el desarrollo de la teoría cinética en los últimos años y la sencillez de algunos de los formalismos existentes han abierto importantes y sugestivas posibilidades de continuar estos estudios.

Es necesario poner de manifiesto que, desde luego, toda teoría que pretenda fundamentar rigurosamente una solución del problema que nos ocupa ha de ser necesariamente compleja, pues complejos son los fenómenos físicos involucrados. Esto será así por sencillas y claras que sean las hipótesis que se establezcan.

Tales hipótesis han de referirse esencialmente al comportamiento de los iones en el seno del solvente, definiendo el tipo de modelo que se considera. Lógicamente los avances se producen al ir teniendo en cuenta cada vez en forma más precisa el papel que juega el solvente en la dinámica del sistema físico.

Es precisamente la complejidad introducida por un tratamiento propio del efecto del solvente la que hace que las teorías existentes sean difíciles de prolongar, en orden al cálculo de términos superiores en el desarrollo en la concentración. Como ejemplos podemos citar la teoría de Resibois y Hasselle-Schuermanns y a la teoría de Friedman.

La primera de ellas emplea el denominado "método cinético", tomando como ecuación base para cálculos explícitos una ecuación de evolución para la función de distribución monoparticu- lar de un ión en el seno del solvente. Esta ecuación fué obtenida previamente por Davis y Resibois a partir de la Ecuación de Liouville.

La dificultad esencial del método estriba aquí en el cálculo de la aportación a dicha ecuación que proviene de la interacción entre los iones en el seno del solvente. La teoría se desarrolla, por otra parte, mediante el uso del formalismo de Prigogine et Al. en el marco de las ideas de la llamada "Escuela de Bruselas". El uso de dicho formalismo hace oscura, al menos para el no iniciado, la interpretación de las hipótesis físicas; hipótesis que tienen, por otra parte, un significado claro. Desde un punto de vista matemático estas hipótesis implican un criterio para la selección de las aportaciones relevantes que es necesario retener en la ecuación, con el fin de obtener la ley límite para la conductividad.

Friedman, lleva a cabo un análisis sistemático de la fórmula de Kubo para el coeficiente de conductividad eléctrica del sistema. Dicho análisis se realiza mediante una generalización de las técnicas de desarrollo en cluster empleadas con éxito en la teoría de equilibrio. El movimiento de cada ión en el seno del solvente se describe mediante un término estocástico, aproximando el efecto de las interacciones de los iones con las partículas de solvente mediante un término de tipo Fokker-Planck.

El hecho de partir de la ecuación de Liouville para el sistema completo (iones más solvente) hace extraordinariamente difícil el análisis de las diferentes contribuciones del desarrollo en cluster, por lo que el método se vuelve impracticable para calcular órdenes superiores en la concentración.

No obstante estas dificultades, el planteamiento del problema llevado a cabo por Friedman nos parece que promete mayores logros que los ya obtenidos. El propósito de este trabajo consiste en poner a punto un método que, partiendo de sus mismas ideas, permita obtener resultados en forma más sencilla.

Para simplificar el tratamiento formal de los problemas involucrados, hemos dividido el estudio que hemos llevado a cabo en varias etapas.

En un primer paso, obtenemos, partiendo de la ecuación de Liouville del sistema (iones más partículas del solvente), una ecuación de evolución para la función de distribución de los iones en presencia del solvente. Esta ecuación resulta ser la conocida ecuación de Fokker-Planck-Klein-Kramers (FPKK) también llamada ecuación de Kirkwood generalizada, la cual ha sido obtenida previamente por Deucht y Oppenheim y por Murphy y Aguirre. Estos últimos autores utilizan una generalización de la técnica de proyectores de Zwanzig ya empleada por Mazo para la obtención de una ecuación análoga para el caso de un sistema conteniendo sólo dos iones.

En nuestro trabajo, la técnica empleada para la obtención de dicha ecuación consiste en el formalismo de Balescu dentro de la teoría general desarrollada por la Escuela de Bruselas. Dicho formalismo, conocido como desarrollo en Dynamical Correlation Patterns (D.C.P.), presenta ventajas sustanciales respecto al original de dicha escuela, debido a la sencillez de sus diagramas y a estar formulado en el espacio de las fases.

Una consecuencia de nuestro estudio ha sido poner de manifiesto el carácter exacto de la ecuación FPKK, en lo que se refiere a la descripción dinámica de los iones en el seno del solvente aunque lógicamente no en lo que se refiere a éste. En este sentido cabe clasificarla como una ecuación semi-cinética.

La gran ventaja de tomar como punto de partida para estudios posteriores la ecuación FPKK en vez de la de Liouville, estriba en que en aquella sólo aparecen explícitamente los iones, estando el efecto del solvente presente a través de las expresiones de la fuerza media sobre cada ión y del tensor de fricciones. Naturalmente el cálculo exacto de dichas expresiones es imposible de hacer ya que ello implicaría resolver exactamente el problema dinámico. Es necesario por lo tanto calcular dichas expresiones mediante razonamientos aproximados.

La formulación de la ecuación FPKK tiene además mas consecuencia especialmente interesante para nosotros. A partir de ella, Murphy y Aguirre han derivado, mediante un desarrollo en gradientes y reteniendo solo el primer orden, la llamada ecuación de Smoluchowsky generalizada (SE).

Se trata de una ecuación de difusión para la función de distribución configuracional de los iones. Las condiciones exigidas para su validez son sin embargo, muy restrictivas. Recientemente Wilensky ha presentado otra obtención de la misma también a partir de la ecuación FPKK, mostrando que es exacta en el primer orden de un desarrollo en potencias del inverso del tensor de fricciones.



La ecuación SE coincide además con la obtenida por Ebeling a partir de la ecuación de Liouville utilizando un método de proyectores de tipo Zwanzig y que representa el punto de partida para la moderna teoría de la conductancia electrolítica propuesta por Falkenhagen y su escuela.

En el apéndice D se examina brevemente la conexión entre la ecuación FPKK y la teoría de Falkenhagen et Al.

A continuación y a partir de la ecuación FPKK, obtenemos en el marco de la teoría lineal una expresión para el coeficiente de conductividad eléctrica de la solución que es análoga a la dada por la fórmula de Kubo. En ella, como es natural, el Liouvilliano del sistema en ausencia de campo externo es substituído por el operador equivalente asociado con la propia ecuación FPKK. Como ejemplo de la descripción dinámica que introduce dicha modificación, baste decir que el operador que da el movimiento no perturbado de los iones en el seno del solvente no es el Liouvilliano libre, sino que aparece además un término que da cuenta de la interacción de los iones con el propio solvente, siendo además dicho término precisamente un operador de Fokker-Planck monoparticular. Cabe entonces decir que el comportamiento dinámico de los iones aparece "vestido" por la interacción ion-solvente, de acuerdo con las ideas ya formuladas inicialmente por Onsager desde un punto de vista fenomenológico.

En la formulación de Friedman se utiliza el mismo operador para describir las interacciones de los iones con el solvente. Pero, dado que se parte de la fórmula de Kubo con el Liouvilliano del sistema completo, dicho operador aparece como una hipótesis adicional, introducida al mismo nivel semifenomenológico que tenía en la formulación original de Onsager y no como una consecuencia de la propia descripción dinámica del sistema.

La función de autocorrelación de corrientes que aparece en la fórmula de tipo Kubo puede desarrollarse de forma sistemática.

Como ya hemos dicho, el cálculo explícito de los diferentes órdenes de dicho desarrollo se vé notablemente simplificado por el formalismo utilizado. Dicho cálculo conduce directamente al desarrollo en concentración de la conductividad eléctrica. Se obtiene la primera corrección a la denominada conductividad a diluición infinita, encontrándose de nuevo la ley límite de Onsager.

Los cálculos se ven, de nuevo, notablemente simplificados por el uso sistemático de las propiedades del operador de Fokker-Planck. El método pone de manifiesto en forma clara el importante hecho de que los resultados sólo son válidos en el denominado límite hidrodinámico.

Como ya se ha dicho la obtención de resultados explícitos requieren la introducción de aproximaciones referentes a la fuerza media sobre cada ión y al tensor de fricciones; aproximaciones que representan la elección de un modelo del comportamiento de los iones en la solución.

Cabe decir, sin embargo, que la introducción de aproximaciones en la teoría se hace a través del propio proceso dinámico microscópico, sin acudir al planteamiento de ecuaciones fenomenológicas como se hace en la teoría clásica (Ecuación de Poisson, etc.). Es este hecho lo que nos permite hablar (como en el caso de la teoría de Resibois-Hasselle-Schuermans) de una "teoría rigurosa".

I-1.- TEORIA CLASICA DE LA CONDUCTANCIA EN SOLUCIONES ELECTROLITICAS.

La historia del problema de la conductancia eléctrica en soluciones de electrolitos puede decirse que comienza en el último cuarto del siglo XIX, merced a los trabajos de Kohlrausch, quien en 1883 estableció una relación empírica entre la conductividad eléctrica  $\Lambda$  y la concentración de electrolito en dicha solución  $c$ . Tal relación

$$\Lambda = \Lambda_0' - S'\sqrt{c} + F_{EXP}(c) \quad (I-1,1)$$

Donde  $\Lambda_0'$  y  $S'$  son dos constantes positivas y  $F_{EXP}(c)$  es una función positiva de  $c$  que tiende a cero más rápidamente que  $\sqrt{c}$  en el límite de bajas concentraciones. Usualmente  $\Lambda$  representa la conductividad equivalente o bien la conductividad molar y  $c$  se mide en equivalentes/litro o en moles/litro respectivamente.

Los primeros intentos teóricos encaminados a dar cuenta de este comportamiento fueron de carácter termodinámico. Basándose en la hipótesis de disociación introducida por Arrhenius, Ostwald encontró una expresión para la conductancia en la cual el término dominante a bajas concentraciones variaba en forma lineal con la concentración<sup>(1)</sup>. Estos trabajos pusieron de manifiesto que para electrolitos débiles, es decir aquellos que en solución, se encuentran muy poco disociados la ley de Ostwald daba resultados concordantes con los datos experimentales, siendo los llamados electrolitos fuertes los que presentaban la "anomalía" de obedecer a la ley de Kohlrausch. Sin embargo la teoría no era capaz de dar cuenta de este distinto comportamiento.

Un factor de confusión adicional provenía del hecho de que un determinado electrolito se comporta en forma distinta según el medio en que se encontrara disuelto. Así, por ejemplo, mientras que la conductividad del cloruro sódico en agua obedece la ley de Kohlrausch, si el solvente es amoníaco su comportamiento se ajusta aceptablemente bien a la ley de Ostwald.

El problema planteado por la no linealidad en la concentración del término dominante para la conductancia en los electrolitos fuertes, fue resuelto por Debye y Hückel en 1923. Dichos autores extendieron su teoría sobre el comportamiento de las soluciones electrolíticas en equilibrio al problema del cálculo de los coeficientes de transporte y en especial al caso de la conductividad iónica.

La teoría de equilibrio<sup>(2)</sup> estaba basada en una combinación afortunada de razonamientos mecánico-estadísticos y ecuaciones fenomenológicas de la Electroestática. La extensión de dicha teoría para dar cuenta de los fenómenos de transporte se realizó utilizando las ecuaciones de la Hidrodinámica para describir el efecto del solvente sobre el movimiento de los iones.

La teoría así formulada fue mejorada en forma significativa por Onsager (1927), quien tuvo en cuenta el hecho de que los iones efectúan un movimiento Browniano entre sus colisiones mutuas, movimiento que está ocasionado por su interacción con el solvente. (En la teoría original de Debye-Hückel los iones se movían libremente entre colisiones).

En años posteriores se fueron añadiendo diferentes refinamientos a esta teoría, especialmente debidos al trabajo de Falkenhagen, Onsager y Fuoss. El resultado de estos

trabajos es conocido como TEORIA CLASICA de la conductancia electrolítica. Su resultado fundamental es la obtención de los primeros términos de la expresión de la conductancia en función de la concentración:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + \beta c \ln c + O(c)$$

(I-1,2)

donde  $O(c)$  es despreciable en el límite de bajas concentraciones. Los dos primeros términos de esta expresión se conocen como Ley Límite de Onsager para la conductancia y concuerdan con la ley empírica de Kohlrausch para soluciones muy diluidas. Dichos términos fueron derivados por Onsager encontrando que el coeficiente  $S$  procede de dos contribuciones bien distintas.

$$S = \alpha_0 \Lambda_0 + \beta_0$$

(I-1,3)

donde el término  $\alpha_0 \Lambda_0$  procede del llamado "efecto de relajación" mientras que  $\beta_0$  da cuenta del "efecto electroforético".

Dada la importancia que, aún hoy, tienen las ideas en que se fundamenta la teoría clásica, es de considerable interés llevar a cabo un breve bosquejo de la misma. Para ello comenzaremos estableciendo el modelo de solución electrolítica que se considera.

1.- Se admite una disociación completa del electrolito en la solución, es decir se considera al sistema compuesto por iones de las diferentes especies presentes más las partículas del solvente. Esto limita la aplicación de la teoría de los llamados electrolitos fuertes. El caso de elec-

trolitos débiles, que mantienen en solución un alto número de moléculas sin disociar, fue estudiado por Bjerrum y no lo consideramos aquí.

2.- Los iones son tratados como esferas rígidas de diámetro  $a$  cargadas eléctricamente y moviéndose en el seno del solvente sujetas a sus interacciones mutuas

3.- Se considera al solvente como un medio continuo, descrito solamente mediante su constante dieléctrica  $\epsilon$  y su coeficiente de viscosidad  $\eta$  (introducido mediante las ecuaciones fenomenológicas de la Hidrodinámica).

Este modelo es conocido como el "modelo primitivo" para soluciones de electrolitos fuertes.

Sea  $n_{ji}$  la concentración media de los iones de la especie  $i$  en la atmósfera iónica de un ión de la especie  $j$  situado en  $\vec{r}_j$ . Escribiremos en general

$$n_{ji} = n_{ji}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{I-1,4})$$

donde  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  siendo  $\vec{r}_i$  el vector de posición del ión de la especie  $i$ . De forma análoga se define  $n_{ij}(\vec{r}_j, -\vec{r})$ .

Entonces, la función de distribución de pares de iones, es decir: la densidad media de pares de iones de las especies  $i$  y  $j$  por unidad de volumen, tales que un ión de la especie  $i$  se encuentre en  $\vec{r}_i$  cuando, simultáneamente hay un ión de la especie  $j$  en  $\vec{r}_j$ , independientemente de cuales sean sus momentos respectivos, es

$$f_{ji} = n_{ji}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) n_j \quad (\text{I-1,5})$$

siendo  $n_j$  la concentración media de los iones de la especie  $j$  en la solución. De igual manera se definirá  $f_{ij} = n_i n_j (\vec{r}_2, \vec{r}_1) = f_{ji}$

Consideremos la segunda de las ecuaciones de la Jerarquía BBGKY para nuestro sistema <sup>(3)</sup>

$$\partial_t F_{ji} + L_2 F_{ji} = n \sum_{k=1}^{\mu} \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_3' \{ L'_{jk} + L'_{ki} \} F_{jik} \quad (\text{I-1,6})$$

donde

$$n = \sum_{i=1}^{\mu} n_i \quad (\text{I-1,7})$$

es la densidad total de iones en el sistema y

$$L_2 = \frac{\vec{p}_j}{M_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\vec{p}_i}{M_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} - L'_{ji} \quad (\text{I-1,8})$$

$$L'_{ji} = \frac{\partial \phi_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial \phi_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \quad (\text{I-1,9})$$

siendo  $\phi_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  el potencial de interacción ión-ión. En (I-1,6) el ión de la especie  $k$  se considera en  $\vec{r}_3$ ,

$\mu$  es el número total de especies presentes en el sistema y  $F_{ji}$  y  $F_{jik}$  son las funciones de distribución en el espacio de las fases de dos y tres partículas respectivamente. Si integramos dicha ecuación respecto de las cantidades de movimiento de los iones  $i$  y  $j$ , resulta:

$$\partial_t \int d\vec{p}_i d\vec{p}_j F_{ji} = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \cdot \int d\vec{p}_i d\vec{p}_j \vec{r}_1 \frac{\vec{p}_i}{M_j} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \cdot \int d\vec{p}_i d\vec{p}_j \vec{r}_2 \frac{\vec{p}_i}{M_j} \quad (\text{I-1,10})$$

dando los demás términos contribuciones nulas al anularse las funciones de distribución cuando las cantidades de movimiento tienden a infinito. La ecuación (I-1,10) se escribe:

$$\partial_t f_{ji} = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \cdot (f_{ji} \vec{v}_{ji}) - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \cdot (f_{ij} \vec{v}_{ij}) \quad (\text{I-1,11})$$

donde

$$f_{ji} = \int d\vec{p}_i d\vec{p}_j f_{ji}$$

$$f_{ji} \vec{v}_{ji} = \int d\vec{p}_i d\vec{p}_j f_{ji} \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (\text{I-1,12})$$

siendo por tanto  $\vec{v}_{ji}$  la velocidad media de un ión de la especie  $i$  en  $\vec{r}_2$  cuando hay un ión de la especie  $j$  en  $\vec{r}_1$ . En un estado estacionario  $\partial_t f_{ji} = 0$ , obteniéndose la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} \cdot (f_{ji} \vec{v}_{ji}) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \cdot (f_{ij} \vec{v}_{ij}) = 0 \quad (\text{I-1,13})$$

Ecuación que expresa simplemente la conservación del número de iones en el sistema.

En ausencia de campo externo, las funciones de distribución de dos partículas presentan simetría esférica, es decir dependen solo de  $\vec{r} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ . La idea de Debye-Hückel consiste en admitir que  $f_{ji}$  tiene la estructura de la distribución de Boltzmann, o sea

$$f_{ji}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{\text{campo nulo}} = f_{ji}^0(r) = n_i n_j e^{\xi} \quad (\text{I-1,14})$$

con

$$\xi = - \frac{z_i e \psi_j^0}{k_B T}$$



siendo  $Z_i e$  la carga de los iones de la especie  $i$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema.  $\psi_j^0$  es un potencial efectivo creado por los iones de la especie  $j$ , que sustituye al potencial real de Coulomb.

Se admite además que los potenciales efectivos  $\psi_j^0$  en el equilibrio están relacionados con las funciones de distribución  $f_{ji}^0$  a través de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi_j^0(r) = - \frac{4\pi e}{\epsilon n_j} \sum_{i=1}^{\mu} Z_i f_{ji}^0(r) \quad (\text{I-1,15})$$

siendo  $\epsilon$  la constante dieléctrica del solvente.

Si aceptamos ahora que el sistema es diluido y la temperatura es alta, se tiene  $|\xi| \ll 1$ , lo cual nos permite aproximar el exponente en (I-1,14) por

$$e^{\xi} = 1 + \xi + \frac{\xi^2}{2} \quad (\text{I-1,16})$$

Introduciendo esta aproximación en (I-1,15) obtenemos la ecuación linealizada conocida como ecuación de Poisson-Boltzmann cuya resolución nos da el resultado clásico de la teoría de electrolitos en equilibrio.

$$\psi_j^0(r) = \frac{Z_j e}{\epsilon r} \left\{ \frac{e^{-k_D a}}{1 + k_D a} \right\} \exp\{-k_D r\} \quad (\text{I-1,17})$$

donde  $k_D$  es la inversa de la longitud de Debye, definida por la relación

$$k_D^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1}^{\mu} n_i z_i^2 \quad (\text{I-1,18})$$

Sustituyendo el resultado (I-1,17) en (I-1,14) se obtienen las funciones  $f_{ji}^0(r)$  que nos permiten calcular las propiedades termodinámicas de la solución.

En presencia de un campo externo, los potenciales efectivos y las funciones de distribución no presentarán ya simetría esférica. Si el campo aplicado es lo suficientemente débil como para hacer despreciable el efecto Wien, las perturbaciones en el potencial y en las funciones de distribución serán proporcionales a la intensidad de dicho campo externo. Escribamos en el estado estacionario

$$\begin{aligned}\psi_j(\vec{r}) &= \psi_j^0(r) + \psi_j'(\vec{r}) \\ f_{ji}(\vec{r}) &= f_{ji}^0(r) \left\{ 1 + \chi_{ji}(\vec{r}) \right\}\end{aligned}\quad (\text{I-1,19})$$

Si aceptamos que la ecuación de Poisson también relaciona  $\psi_j(\vec{r})$  con  $f_{ji}(\vec{r})$

$$\nabla^2 \psi_j(\vec{r}) = - \frac{4\pi e}{\epsilon n_j} \sum_{i=1}^{\mu} z_i f_{ji}(\vec{r}) \quad (\text{I-1,20})$$

tendremos que la perturbación en el potencial efectivo debida a la aplicación del campo está relacionada con la perturbación en la función de distribución según la relación

$$\nabla^2 \psi_j'(\vec{r}) = - \frac{4\pi e}{\epsilon n_j} \sum_{i=1}^{\mu} z_i f_{ji}^0(r) \chi_{ji}(\vec{r}) \quad (\text{I-1,21})$$

Además vamos a admitir que la velocidad  $\vec{v}_{ji}$  puede descomponerse en la forma

$$\vec{v}_{ji}(\vec{r}) = \vec{v}_{ji}^0(\vec{r}) + \vec{v}_{ji}'(\vec{r}) \quad (\text{I-1,22})$$

donde  $\vec{v}_i^j(\vec{r})$  es la velocidad media del fluido en la posición del ión  $i$  ( $\vec{r}_i$ ) estando junto al ión  $j$  en  $\vec{r}_j = \vec{r}_i - \vec{r}$ . Este término da cuenta del arrastre a que se ve sometido el ión de la especie  $i$  debido al movimiento del solvente. La otra contribución de la viene dada por

$$\vec{v}_{ji}'(\vec{r}) = \frac{1}{\zeta_i} \vec{K}_{ji}(\vec{r}) \quad (\text{I-1,23})$$

donde  $\zeta_i$  es el coeficiente de fricción del ión  $i$  en el solvente y  $\vec{K}_{ji}(\vec{r})$  es la resultante de las fuerzas ejercidas sobre el ión  $i$  por el campo eléctrico externo, la difusión debida a los gradientes de concentración de los iones y la interacción entre los mismos. Escribiremos explícitamente:

$$\vec{K}_{ji}(\vec{r}) = z_i e \vec{E} - k_B T \nabla_2 \ln f_{ji}(\vec{r}) - z_i e \nabla_2 \psi_i(-\vec{r}) \Big|_{r=0} - z_i e \nabla_2 \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{I-1,24})$$

En esta expresión hemos utilizado la aproximación de superposición para escribir el potencial efectivo total como suma del potencial en la posición del ión  $i$  debido a su propia atmósfera iónica y del potencial creado por el ión de la especie  $j$  y su atmósfera. Es decir, se ha despreciado los efectos de distorsión en las atmósferas de cada ión producidos por la presencia del otro.

Recogiendo todos estos resultados se tiene:

$$\vec{v}_{ji}(\vec{r}) = \vec{v}_i^j(\vec{r}) + \frac{1}{\zeta_i} \left\{ z_i e \vec{E} - k_B T \nabla_2 \ln f_{ji}(\vec{r}) - z_i e \nabla_2 \psi_i(0) - z_i e \nabla_2 \psi_j(\vec{r}) \right\} \quad (\text{I-1,25})$$

y una expresión análoga para  $\vec{v}_{ij}(-\vec{r})$ . Introduciendo ambas expresiones y (I-1,19) en la ecuación de continuidad (I-1,13) y despreciando los términos de orden superior al

primero en el campo externo, se tiene:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot e^{\xi} \nabla \left\{ \frac{z_i e}{\xi_i} - \frac{z_j e}{\xi_j} \right\} E_x - \nabla \cdot e^{\xi} \left\{ \frac{1}{\xi_i} + \frac{1}{\xi_j} \right\} k_B T \nabla \chi_{ij}(\vec{r}) - \\ - \nabla \cdot e^{\xi} \nabla \left\{ \frac{z_i e}{\xi_i} \psi_j - \frac{z_j e}{\xi_j} \psi_i \right\} = \nabla \cdot e^{\xi} [\vec{\sigma}_j^i - \vec{\tau}_i^j] \end{aligned}$$

(I-1,26)

Donde se ha supuesto, por sencillez, que el campo externo aplicado tiene la dirección del eje  $x$ ,  $\vec{E} = E \hat{i}$  y  $\nabla = \nabla_x = -\nabla_y$ .

La ecuación de continuidad (I-1,26) representa el punto de partida para el estudio de los fenómenos de transporte en soluciones de electrolitos fuertes. Esta ecuación es matemáticamente muy compleja sin embargo, el considerable esfuerzo realizado por diversos investigadores ha permitido obtener sucesivas mejoras en las expresiones de los términos calculados, especialmente del coeficiente del término logarítmico que aparece en (I-1,2).

Revisaremos aquí, brevemente, el tratamiento de dicha ecuación llevado a cabo por Chen y Onsager<sup>(4)</sup> el cual recoge en forma sistemática los refinamientos introducidos en los últimos años.

En primer lugar la ecuación (I-1,26) se complementa mediante las siguientes condiciones de contorno.

a) La perturbación introducida por el campo externo sobre el potencial efectivo de interacción ión-ión se hace cero a distancias grandes. Explícitamente

$$\psi_i(\vec{r}) \Big|_{r \rightarrow \infty} = 0$$

b) La hipótesis de que los iones son esferas rígidas de diámetro  $a$ , lleva a la condición

$$\left( r \frac{\partial \psi'_i}{\partial r} - \psi'_i \right)_{r=a} = 0$$

c) El campo total actuante sobre los iones  $i$  y  $j$  cuando se encuentran a distancia infinita se debe exclusivamente al campo externo. Esto es:

$$\nabla \mu_{ji} \Big|_{r \rightarrow \infty} = \left\{ \frac{z_i e}{\epsilon_i} - \frac{z_j e}{\epsilon_j} \right\} E \hat{x}$$

donde se ha empleado la notación abreviada:

$$\mu_{ji} = \left\{ \frac{z_i e}{\epsilon_i} - \frac{z_j e}{\epsilon_j} \right\} E x - \left\{ \frac{1}{\epsilon_i} + \frac{1}{\epsilon_j} \right\} k_B T \kappa_{ji}(r) - \left\{ \frac{z_i e}{\epsilon_i} \psi_j - \frac{z_j e}{\epsilon_j} \psi'_i \right\}$$

d) La componente radial de la velocidad relativa de dos iones cualesquiera que se encuentren en contacto (esto es para  $r=a$ ) se anula:  $(\vec{v}_{ji} - \vec{v}_{ij}) \cdot \vec{r} \Big|_{r=a} = 0$

Para calcular la conductividad iónica de la solución, tenemos en cuenta que la corriente eléctrica total (en la dirección  $x$ ) viene dada por:

$$J_x = \sum_{j=1}^{\mu} n_j z_j e v_j^x \quad (\text{I-1,27})$$

Donde  $v_j^x$  es la velocidad media de los iones de la especie  $j$ , en la dirección  $x$ . A concentraciones finitas del soluto en la solución podemos escribir dicha velocidad como (ver (I-1,25) y recordar que  $v_j^x$  se obtendrá promediando  $\vec{v}_{ji}(\vec{r})$  con  $f_{ji}(\vec{r})$ )

$$v_j^x = \frac{1}{\epsilon_j} \left\{ z_j e E + \bar{F}_j^x \right\} + u_j^x \quad (\text{I-1,28})$$

donde  $\overline{F}_j^*$  da cuenta del llamado efecto de relajación y procede de dos causas diferentes:

1) La asimetría de carga de la nube iónica de signo opuesto que rodea a cada ión, debida a la migración de los iones bajo el efecto del campo externo aplicado.

2) La asimetría de carga de dicha nube iónica producida por el flujo hidrodinámico del solvente. Escribimos entonces

$$\overline{F}_j^* = \overline{F}_j^{*'} + \overline{F}_j^{*H} \quad (\text{I-1,29})$$

donde cada uno de los sumandos da cuenta de una de las contribuciones citadas.

A su vez  $\mathcal{U}_j^*$  representa el llamado efecto electroforético, esto es, el efecto de frenado a que se vé sometido cada ión por causa del flujo hidrodinámico del solvente al ser arrastrado por los iones de carga opuesta.

Para el cálculo de las contribuciones asociadas a dichos efectos, se definen

$$\mu_{ji}^H = \left\{ \frac{z_i e}{s_i} \psi_j^H - \frac{z_j e}{s_j} \psi_i^H \right\} - \left\{ \frac{1}{s_i} + \frac{1}{s_j} \right\} k_B T \chi_{ji}^H(\vec{r}) \quad (\text{I-1,30})$$

$$\mu_{ji}^* = \mu_{ji} - \mu_{ji}^H \quad (\text{I-1,31})$$

donde  $\psi_i^H$ ,  $\psi_j^H$  y  $\chi_{ji}^H(\vec{r})$  son las perturbaciones en los potenciales efectivos y en la función de distribución debidas al movimiento del solvente.

Admitimos entonces que la ecuación de continuidad (I-1,26) puede separarse en las dos ecuaciones

$$\nabla \cdot e^{\xi} \nabla \mu_{j_i}^H = \nabla \cdot e^{\xi} [\vec{v}_j^i - \vec{v}_i^j] \quad (\text{I-1,32})$$

$$\nabla \cdot e^{\xi} \nabla \mu_{j_i}^H = 0 \quad (\text{I-1,33})$$

Es importante hacer notar aquí la diferencia entre las contribuciones asociadas a  $\mu_{j_i}^i$  y  $\mu_{j_i}^H$ . Mientras que el primero de estos términos contribuye ya desde el orden cero en la concentración (conductividad a dilución infinita) debido al término en que aparece explícitamente

$E$ , el segundo procede de la perturbación producida por el movimiento del solvente, el cual es a su vez una perturbación causada por el campo externo. De esto se deduce que  $\mu_{j_i}^H$  contribuye solamente a órdenes superiores en la concentración (se demuestra que el término de orden más bajo al que contribuye es el siguiente al dado por la ley límite, es decir, el término logarítmico en el efecto de relajación y el siguiente a éste en el efecto electroforético).

A su vez, la descomposición (I-1,30), introducida en la ecuación de Poisson (I-1,21) permite escribir

$$\nabla^2 \psi_j^H(\vec{r}) = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_{i=1}^{\mu} z_i n_i e^{\xi} \chi_{j_i}^H(\vec{r}) \quad (\text{I-1,34})$$

Las expresiones (I-1,32) y (I-1,34) forman un conjunto de ecuaciones acopladas que permiten el cálculo de  $\psi_j^H$  mediante:

$$\psi_j^{K,H} = - \frac{\partial \psi_j^H}{\partial x} \Big|_{x=a} \quad (\text{I-1,35})$$

Un tratamiento similar empleando la ecuación (I-1,33) conduce al cálculo de  $\vec{F}_i^k$ . La solución de dicha ecuación fue obtenida por Fuoss y Onsager y es

$$\mu_{ji}^k = \left( \frac{1}{\epsilon_i} z_i e E - \frac{1}{\epsilon_j} z_j e E \right) R \cos \theta \quad (\text{I-1,36})$$

donde  $R$  es un parámetro cuya expresión explícita se da en la ref. 4 y  $\theta$  el ángulo entre  $\vec{E}$  y  $\vec{r}$ .

Para el cálculo de la velocidad electroforética, se parte del potencial total a que está sometido un ión de la especie  $i$  en las cercanías de un ión en la especie  $j$ . Utilizando de nuevo el principio de superposición se tiene

$$\mu_{ji}^k = -z_i e E x + z_i e \psi_i'(x) + z_i e \psi_j(\vec{r}) + k_B T \ln \left\{ \frac{f_{ij}(\vec{r})}{n_i n_j} \right\} \quad (\text{I-1,37})$$

Esta expresión puede simplificarse del modo siguiente. En primer lugar si tenemos en cuenta que la contribución asociada con el efecto de la propia atmósfera del ión  $i$  es de orden superior en la concentración podemos despreciar el segundo sumando del segundo miembro. Por otro lado dada la pequeñez de la perturbación podemos aproximar

$$\ln(1 + \chi_{ji}) \approx \chi_{ji}$$

con esto (I-1,37) toma la forma

$$\mu_{ji}^k = -z_i e E x + z_i e \psi_j(\vec{r}) + k_B T \chi_{ji}(\vec{r}) \quad (\text{I-1,38})$$

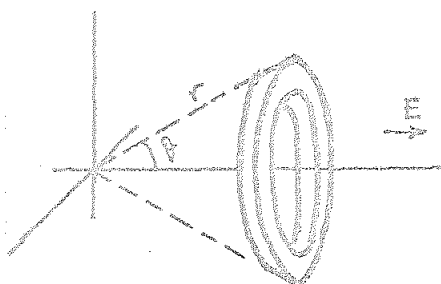
Además, se ha demostrado<sup>(5)</sup> que en el orden más bajo  $\psi_j(\vec{r})$  lleva a contribuciones en el efecto electroforético que son de orden superior en la concentración al término logarítmico, lo cual nos permite despreciarlo en este cálculo.



Combinando las ecuaciones (I-1,38) y (I-1,36) con la definición de  $\mu_{ji}$  y despreciando  $\mu_{ji}^H$  frente a  $\mu_{ji}$  por ser de orden superior, llegamos a (4)

$$\mu_{ji} = \left\{ -z_i e E r + \frac{\frac{1}{\epsilon_i} z_i e E - \frac{1}{\epsilon_i} z_i e E}{(r-R)^2 \left( \frac{1}{\epsilon_i} + \frac{1}{\epsilon_j} \right)} \right\} \cos \theta \quad (\text{I-1,39})$$

donde  $x = r \cos \theta$



Consideremos un ión  $j$  colocado en el origen de las coordenadas. La velocidad del fluido en la posición de dicho ión como consecuencia de la fuerza total actuante  $d\vec{F}_j$  sobre el elemento de volumen

$$d\Omega = 2\pi r^2 \sin \theta \, d\theta \, dr$$

situado a una distancia  $r$ , viene dada para un fluido incompresible por la ecuación (6)

$$du_j^x = \hat{i} \cdot d\vec{u}_j = \hat{i} \cdot \left\{ d\vec{F}_j + \frac{(\vec{u}_j \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2} \right\} \frac{1}{\partial n / \partial r} \quad (\text{I-1,40})$$

(Todas las demás componentes de la velocidad se anulan por simetría).

Donde

$$d\vec{F}_j = - \sum_{i=1}^{\mu} n_{ji} \nabla \mu_i \, d\Omega \quad (\text{I-1,41})$$

De aquí resulta que la velocidad electroforética total en la dirección del campo aplicado, producida por el movimiento de los iones que rodean al ión  $j$  es:

$$u_j^k = \int_a^{\infty} du_j^k$$

(I-1,42)

El cálculo de la conductividad iónica se lleva a cabo sustituyendo en la expresión (I-1,27) los resultados obtenidos y empleando la Ley de Ohm,

$$J_x = \sigma E$$

(I-1,43)

Con vistas a la comparación con datos experimentales, las expresiones de la conductividad se dan en unidades prácticas (por ejemplo  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$ ). En estas unidades la conductividad viene definida por

$$\Lambda_j = \frac{F}{10^{-9} c_L} \left| \frac{V_j^k}{E} \right| \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1} \quad (\text{I-1,44})$$

para la conductividad por equivalente de los iones de la especie  $J$ .  $F$  es la constante de Faraday y  $c_L$  la velocidad de la luz. Se obtienen así expresiones de la forma (I-1,2) donde  $\Lambda_0$  es la conductividad a dilución infinita (es decir en ausencia de interacción entre los iones). En el caso de un electrolito 1-1\*, los distintos coeficientes vienen dados por

$$S = \alpha_0 \Lambda_0 + \beta_0 \quad ; \quad \alpha_0 = \frac{8'205 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}$$

$$\beta_0 = \frac{82'48}{\gamma (\epsilon T)^{1/2}} \quad (\text{I-1,45})$$

$$B = \alpha_1 \Lambda_0 + \beta_1 \quad ; \quad \alpha_1 = \frac{2'943 \cdot 10^{12}}{(\epsilon T)^3} \quad ; \quad \beta_1 = \frac{0'8665 \cdot 10^8}{\gamma (\epsilon T)^2}$$

siendo

$$\Lambda_0 = \sum_{j=1}^{n=2} \Lambda_{0j} = \sum_{j=1}^2 \frac{F e}{10^9 c_L \xi_j} \quad (\text{I-1,46})$$

\*) Para un electrolito 1-1,  $-Z_i = Z_j = 1$



Como se puede observar, los coeficientes del desarrollo de la conductividad en la concentración dependen de las propiedades del solvente (constante dieléctrica y viscosidad), así como de la temperatura.

Cálculos realizados anteriormente, también dentro del marco de la teoría clásica, llevaban a un valor algo distinto para el coeficiente del término logarítmico en el efecto electroforético. Los valores que se habían obtenido (Fuoss-Onsager, Pitts, Murphy, Ebeling et al) eran

$$B = \alpha_1 \lambda_0 - \frac{1}{2} \beta_1 \quad (\text{I-1, 47})$$

Hoy día se sabe que tales cálculos contenían errores en la consideración de las diversas aportaciones provinientes del efecto electroforético. En este sentido el resultado de Chen y Onsager parece el más fiable de los obtenidos hasta la fecha.

## I-2.- TEORIA DE FALKENHAGEN ET AL

Dentro del esquema de la teoría clásica, pero formulada más sistemáticamente, la teoría de Falkenhagen puede esbozarse en la forma siguiente.

El punto de partida es la ecuación de Liouville para el sistema compuesto por  $N$  iones (soluto) y  $N_s$  partículas solventes.

$$\partial_t \rho_{N+N_s} = L_{N+N_s} \rho_{N+N_s} \quad (\text{I-2,1})$$

Aquí  $\rho_{N+N_s}$  representa la función de distribución de todas las partículas en el espacio de las fases del sistema y  $L_{N+N_s}$  es el Liouvilliano definido como

$$L_{N+N_s} = \{ \mathcal{H}_{N+N_s}, \cdot \} \quad (\text{I-2,2})$$

donde  $\mathcal{H}_{N+N_s}$  es el hamiltoniano y  $\{ \dots \}$  es el corchete de Poisson.

Si integramos la ecuación (I-2,1) respecto de las cantidades de movimiento de todas las partículas presentes y respecto de las posiciones de las partículas solventes, obtenemos la ecuación de continuidad (exacta) en el espacio de configuración de las partículas de soluto. El resultado es

$$\partial_t n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | t) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \left\langle \frac{\vec{p}_\alpha}{M_\alpha} \right\rangle n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | t) \quad (\text{I-2,3})$$

donde

$$n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | t) = \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_{N+N_s} d\vec{r}_{N+1} \dots d\vec{r}_{N+N_s} \rho_{N+N_s} \quad (\text{I-2,4})$$

y

$$\left\langle \frac{\vec{p}_\alpha}{M_\alpha} \right\rangle^0 n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | t) = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N+N_S} d\vec{r}_{N+1} \dots d\vec{r}_{N+N_S} \frac{\vec{p}_\alpha}{M_\alpha} p_{N+N_S} \quad (\text{I-2,5})$$

Además hemos representado por  $M_\alpha$  la masa del ión  $\alpha$ .

Admitimos ahora que el sistema se encuentra en un estado tal que tanto las velocidades de los iones como las velocidades y posiciones de las partículas solventes están aproximadamente en equilibrio. Esto está relacionado con la hipótesis de que existe una separación clara entre las dos escalas de tiempo características del sistema, es decir las asociadas con a) el tiempo medio entre colisiones de partículas solventes con partículas soluto, y b) el tiempo de relajación hacia el equilibrio de las posiciones de los iones.

Utilizando entonces la ya clásica técnica de los proyectores de Zwanzig y Mori<sup>(7)</sup> se obtiene sin dificultad<sup>(8)</sup>

$$\partial_t n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | t) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \overline{D}_{\alpha\beta} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\beta} + \frac{\vec{F}_\beta}{k_B T} \right\} n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | t) \quad (\text{I-2,6})$$

Este procedimiento permite obtener expresiones microscópicas (aunque formales y por tanto, en principio, inútiles para el cálculo explícito) del tensor de difusión de pares de iones  $\overline{D}_{\alpha\beta}$ , así como de la fuerza media sobre cada ión en el seno del solvente  $\vec{F}_\beta$ .

Comparando las ecuaciones (I-2,3) y (I-2,6) obtenemos:

$$\left\langle \frac{\vec{p}_\alpha}{M_\alpha} \right\rangle^0 n_N(t) = - \sum_{\beta=1}^N \overline{D}_{\alpha\beta} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\beta} + \frac{\vec{F}_\beta}{k_B T} \right\} n_N(t) \quad (\text{I-2,7})$$

La corriente eléctrica en el punto  $\vec{r}$  del sistema viene dada por el valor medio de

$$\vec{J}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} e}{M_{\alpha}} \vec{p}_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (\text{I-2,8})$$

donde la suma se extiende solamente a los iones presentes ya que las partículas solventes las consideramos de carga nula. Así pues

$$\langle \vec{J}(\vec{r}) \rangle = \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} e \left\langle \frac{\vec{p}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right\rangle \quad (\text{I-2,9})$$

donde

$$\left\langle \frac{\vec{p}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right\rangle = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{\alpha-1} d\vec{r}_{\alpha+1} \dots d\vec{r}_N \left\langle \frac{\vec{p}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right\rangle^0 n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (\text{I-2,10})$$

Si tenemos en cuenta la expresión (I-2,7), podremos escribir la corriente eléctrica en el sistema como:

$$\langle \vec{J}(\vec{r}) \rangle = - \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} e \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{\alpha-1} d\vec{r}_{\alpha+1} \dots d\vec{r}_N \left\{ \sum_{\beta=1}^N \bar{D}_{\alpha\beta} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{\beta}} + \frac{\vec{F}_{\beta}}{k_B T} \right] \right\} n_N(t) \quad (\text{I-2,11})$$

Es necesario introducir ahora expresiones explícitas para  $\bar{D}_{\alpha\beta}$  y  $\vec{F}_{\beta}$ . Siguiendo el tratamiento de Ebeling<sup>(8)</sup>, admitiremos:

a) La fuerza media, en el seno del solvente, sobre cada ión procede de dos contribuciones bien diferenciadas.

$$\vec{F}_{\beta} = e z_{\beta} \vec{E} - \sum_{\gamma=1}^N \frac{\partial \psi_{\beta\gamma}(\vec{r}_{\beta\gamma})}{\partial \vec{r}_{\beta}} \quad (\text{I-2,12})$$

\* Observese que no se utilizan las expresiones formales de  $\bar{D}_{\alpha\beta}$  y  $\vec{F}_{\beta}$ , de las que sin embargo se dispone. La razón es, como ya apuntábamos antes, la complejidad de dichas expresiones.

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico externo actuante sobre el sistema y  $\psi_{\beta\beta}(\vec{r}_{\beta\beta})$  es el llamado potencial de fuerza media a diluición infinita, que da cuenta de la interacción entre dos iones en el seno del solvente como si dichos iones fueran los únicos presentes en la solución.

b) El tensor de difusión se calcula explícitamente mediante un análisis hidrodinámico macroscópico. Para iones con simetría esférica se obtiene:

$$\bar{D}_{\alpha\beta} = k_B T \left\{ \delta_{\alpha\beta} \frac{\bar{I}}{3a} + \bar{T}_{\alpha\beta} \right\} ; \bar{T}_{\alpha\alpha} = 0 \quad (\text{I-2,13})$$

donde  $\bar{I}$  es el tensor identidad y

$$\bar{T}_{\alpha\beta} = \frac{1}{8\pi\eta r} \left\{ \bar{I} + \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right\} \quad (\text{I-2,14})$$

con  $\vec{r} = \vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta$  y  $\eta$  el coeficiente de viscosidad tangencial del solvente. Al tensor  $\bar{T}_{\alpha\beta}$ , que da cuenta de la llamada "interacción hidrodinámica", se le conoce como tensor hidrodinámico o Tensor de Lorenz. La expresión (I-2,14) corresponde al tratamiento de Stokes del flujo que se produce detrás de una esfera colocada en el seno del fluido. Un tratamiento más exacto, que tenga en cuenta los efectos de inercia (tal como la corrección debida a Oseen), añade a la expresión de  $\bar{T}_{\alpha\beta}$  dada por (I-2,14), términos del orden de  $r^{-2}$ .

Introduciendo (I-2,12,14) en la ecuación para la corriente macroscópica (I-2,11), se obtiene:

$$\langle \vec{j} \rangle = \sum_{i=1}^N n_i z_i e \left\{ \frac{1}{\tau_i} [z_i e \vec{E} + \vec{r}_i^R] + \vec{u}_i^{el} \right\} , \quad (\text{I-2-15})$$

donde

$$\vec{F}_i^R = - \sum_{j=1}^{\mu} n_j \int d\vec{r}_j \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi_{ij}(\vec{r}_{ij}) \right\} g_{ij}$$

(I-2,16)

y

$$\vec{u}_i^{EL} = \sum_{j=1}^{\mu} n_j \int d\vec{r}_j \vec{T}_{ij} \cdot \left\{ Z_j e \vec{E} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \Phi_{ij} \right\}$$

(I-2,17)

$\vec{F}_i^R$  es la llamada fuerza de relajación sobre los iones de la especie  $i$ . Da cuenta del tiempo finito de respuesta de la atmósfera iónica de carga opuesta que rodea a cada ión, cuando éste cambia de posición bajo la actuación del campo externo.

$\vec{u}_i^{EL}$  es la velocidad electroforética, que describe el efecto de frenado sobre un ión de la especie  $i$  debido al flujo contrario de iones de carga opuesta así como al fluido arrastrado por éstos. El potencial  $\Phi_{ij}$  se denomina "potencial de interacción media" y tiene en cuenta el efecto producido por los demás iones sobre el potencial de fuerza media a dilución infinita.

$$\frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \vec{r}_j} = \frac{\partial \psi_{ij}}{\partial \vec{r}_j} + \sum_{k=1}^{\mu} n_k \int d\vec{r}_k \frac{\partial \psi_{ik}}{\partial \vec{r}_j} \frac{g_{ijk}}{g_{ij}}$$

(I-2,18)

En estas expresiones la suma se extiende para las  $\mu$  especies iónicas presentes en la solución de modo que

$$\sum_{i=1}^{\mu} n_i = \frac{N}{\Omega} \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^{\mu} n_i z_i = 0$$

(I-2,19)

La segunda de estas igualdades expresa la condición de electroneutralidad. Para el cálculo explícito de la corriente a partir de la ecuación (I-2,15) necesitamos previamente conocer la fuerza de relajación y la velocidad electroforética. La evaluación de estas magnitudes implica a su vez el conocimiento de las funciones  $g_{ij}$  (función de distribución de pares de iones) y  $g_{ijk}$  (función de distribución de tripletas de iones), así como la introducción de un modelo para el po-



Integrando la ecuación (I-2,6) se obtiene para  $g_{ij}$  (9)

$$\begin{aligned} \partial_z g_{ij} = & \frac{1}{s_i} \nabla_1 \cdot \left\{ k_0 T \nabla_1 g_{ij} + g_{ij} \nabla_1 \psi_{ij} - e z_i \vec{E} g_{ij} + \right. \\ & \left. + \sum_{k=1}^{\mu} n_k \int d\vec{r}_3 \nabla_1 \psi_{ik} g_{ijk} \right\} + \frac{1}{s_i} \nabla_2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} i \longleftrightarrow j \\ \vec{r}_1 \longleftrightarrow \vec{r}_2 \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (\text{I-2,20})$$

En esta ecuación  $\vec{r}_1$  representa la posición de un ión de la especie  $i$ ,  $\vec{r}_2$  la de un ión de la especie  $j$  y  $\vec{r}_3$  la de un ión de la especie  $k$ .

Introducimos la función de correlación de pares de iones  $h_{ij}$  definida por

$$g_{ij} = 1 + h_{ij} \quad (\text{I-2,21})$$

En el equilibrio, de acuerdo con la teoría de Debye-Hückel es (10)

$$g_{ij}^0 = 1 + h_{ij}^0 \quad (\text{I-2,22})$$

con

$$h_{ij}^0 = - \frac{z_i z_j e^2}{2 k_0 T r} e^{-k_0 r} \quad (\text{I-2,23})$$

siendo  $k_0^{-1}$  la longitud de Debye del sistema.

Linealizando (I-2,20) en el campo externo  $\vec{E}$  y realizando ciertas aproximaciones Falkenhagen obtiene

$$\begin{aligned} \partial_{\epsilon} \Delta u_{ij} = & k_B T \left\{ \frac{1}{z_i} - \frac{1}{z_j} \right\} \nabla^2 \Delta u_{ij} - \left\{ \frac{z_i}{z_i} - \frac{z_j}{z_j} \right\} e \vec{E} \cdot \nabla u_{ij} + \\ & + \left\{ \frac{1}{z_i} + \frac{1}{z_j} \right\} \nabla \cdot \left\{ \Delta u_{ij} [\psi_{ij}^L + \psi_{ij}^C] \right\} - \\ & - \frac{4\pi e^2 z_i}{2 z_i} \sum_{k=1}^{\mu} n_k z_k \Delta u_{ijk} - \frac{4\pi e^2 z_j}{2 z_j} \sum_{k=1}^{\mu} n_k z_k \Delta u_{ikj} \end{aligned} \quad (\text{I-2,24})$$

donde  $\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ij}^0$ . Además se ha descompuesto el potencial de fuerza media a dilución infinita en una parte de corto alcance  $\psi_{ij}^C$  y otra de largo alcance  $\psi_{ij}^L$ .

$$\psi_{ij} = \psi_{ij}^C + \psi_{ij}^L \quad (\text{I-2,25})$$

Falkenhagen toma como parte de largo alcance un potencial de Coulomb en el que todo el efecto del solvente se introduce a través de su constante dieléctrica.

$$\psi_{ij}^L(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r_{ij}} \quad (\text{I-2,26})$$

Esta expresión es solución de la ecuación de tipo Poisson:

$$\nabla_i^2 \psi_{ij}^L = - \frac{4\pi}{\epsilon} z_i z_j e^2 \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (\text{I-2,27})$$

Un punto importante a destacar es que en la obtención de la ecuación (I-2,24), se han despreciado los efectos de las correlaciones entre tres partículas, así como los términos que conducen a órdenes superiores en la concentración. Esto restringe la validez de la teoría al tratamiento de soluciones diluidas.

La parte de corto alcance del potencial de fuerza media a dilución infinita contiene en principio las fuerzas repulsivas de corto alcance debidas al diámetro finito de los iones, así como las fuerzas de solvatación, etc.

Las hipótesis y aproximaciones introducidas permiten resolver el problema mediante la resolución de la ecuación (I-2,24). Si nos restringimos al caso en que  $\psi_{ij}^c$  es un potencial de esferas duras, podemos calcular  $\Delta\psi_{ij}$  mediante la introducción en (I-2,24) de una condiciones de contorno apropiadas, que tengan en cuenta el comportamiento del solvente en la superficie de los iones. A partir de  $\Delta\psi_{ij}$  se encuentran entonces expresiones explícitas para  $\vec{F}_i^R$  y  $\vec{U}_i^{EL}$  que introducidas en (I-2,15) llevarán a la conductividad eléctrica de la solución. Se obtienen así resultados concordantes con los de Fuoss y Onsager, Carman, etc\* (11). Sin embargo, cálculos más cuidadosos llevados a cabo recientemente por Feistel<sup>(12)</sup> en el marco de esta teoría, conducen a un coeficiente del término logarítmico dado por

$$B = \alpha_1 \Lambda_0 - \frac{3}{2} \beta_1 \quad (\text{I-2,28})$$

Nótese que esta expresión tampoco está de acuerdo con los resultados obtenidos por las recientes versiones de la teoría clásica<sup>(4)</sup>.

Es muy difícil establecer en que puntos concretos discrepan los tratamientos clásicos y el tratamiento de Falkenhagen, debido al distinto planteamiento de ambas teorías. Cabe decir, sin embargo, que en la teoría de la Escuela de Falkenhagen subsisten algunas de las dificultades de principio que aparecían en la teoría clásica. Especialmente significativo es el hecho de que sea necesario dar cuenta del efecto de corto alcance del potencial de interacción mediante condiciones de contorno en la superficie de los iones.

\* Véase ecuación (I-1,47)

La teoría presente tiene, por otra parte, la característica positiva de estar fundamentada en mucho mayor medida en un tratamiento mecánico-estadístico riguroso, aunque se vea obligada al empleo de ecuaciones fenomenológicas. Un aspecto singularmente importante para discusiones posteriores es que en la teoría no parece jugar ningún papel el cociente entre la masa de los iones y la de las partículas solventes.

## I-3.- TEORIA DE FRIEDMAN

En principio, la teoría de la conductividad eléctrica propuesta por Friedman<sup>(14)</sup> en 1964 puede considerarse como una teoría puramente microscópica. Se basa en un análisis sistemático de la fórmula de Kubo para la conductividad eléctrica, obtenida en el marco de la teoría de la respuesta lineal.

Consideremos un sistema en equilibrio, compuesto de  $N_T$  partículas cargadas. En el instante  $t=0$  se aplica a dicho sistema un campo eléctrico  $\vec{E}(t)$ , de forma que, para tiempos posteriores, la respuesta del sistema a esta perturbación externa aparece en forma de una corriente eléctrica.

Si el campo aplicado es débil, de modo que únicamente se producen desviaciones pequeñas respecto del estado de equilibrio, la corriente eléctrica producida viene dada por<sup>(13)</sup>:

$$\vec{J}(t) = \frac{1}{k_B T} \sum_{\alpha, \beta=1}^{N_T} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{M_\alpha M_\beta} \int_0^{t'} dt \langle \vec{p}_\alpha U_{N_T}(t'-t) \vec{p}_\beta \rangle_{eq} \cdot \vec{E}(t) \quad (\text{I-3,1})$$

En esta expresión  $z_\alpha e$  y  $M_\alpha$ , ( $\alpha=1, \dots, N_T$ ), representan la carga eléctrica y la masa de la partícula  $\alpha$  y  $\langle \dots \rangle_{eq}$  representa el valor medio, en el espacio de las fases definido por  $\{X_{N_T}\}$ , calculado con la función de distribución de equilibrio

$$f_{N_T}^0 = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d\{X_{N_T}\} e^{-\beta \mathcal{H}}} \quad (\text{I-3,2})$$

siendo  $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{\vec{X}_N, \vec{p}\})$  el Hamiltoniano del sistema aislado, es decir, en ausencia del campo externo,  $U_{N_T}(t)$  es el propagador del sistema, solución de la ecuación de Liouville

$$\partial_t U_{N_T} = L_{N_T} U_{N_T} \quad (\text{I-3,3})$$

con la condición inicial

$$\lim_{t \rightarrow 0} U_{N_T} = 1. \quad (\text{I-3,4})$$

El Liouvilliano del sistema,  $L_{N_T}$ , viene dado por

$$L_{N_T} = - \sum_{\alpha=1}^{N_T} \left\{ \frac{\vec{P}_\alpha}{M_\alpha} \cdot \nabla_\alpha + \vec{F}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} \right\}, \quad (\text{I-3,5})$$

donde  $\vec{F}_\alpha$  es la fuerza actuante sobre la partícula  $\alpha$ , debida a todas las demás partículas.

Aunque Friedman supone un campo eléctrico de la forma

$$\vec{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (t > 0) \quad (\text{I-3,6})$$

siendo la amplitud y la frecuencia independientes del tiempo, para nuestro propósito es suficiente considerar el caso  $\omega = 0$ . Empleando la ley de Ohm, se obtiene a partir de (I-3,1) la conductividad eléctrica por unidad de volumen

$$\sigma = \frac{1}{k_B T \Omega} \sum_{\alpha, \beta=1}^{N_T} \int_0^{\infty} dt \langle \vec{J}_\alpha U_{N_T}(t) \vec{J}_\beta \rangle_{\text{eq.}} \quad (\text{I-3,7})$$

donde  $\vec{J}_\alpha = \vec{e}_\alpha e \vec{P}_\alpha / M_\alpha$  es la corriente eléctrica asociada a la partícula  $\alpha$ .

Para aplicar este resultado al problema de la conductividad en una solución electrolítica, consideremos a nuestro sistema constituido por  $N$  iones y  $N_s$  partículas neutras o solventes. La ecuación (I-3,7) puede escribirse en este caso como

$$\sigma = \frac{1}{k_B T \Omega} \sum_{\alpha, \beta=1}^N \int_0^{\infty} dt \int d\{\vec{X}_N\} \vec{F}_\alpha \bar{U}_N(t) \vec{F}_\beta \bar{f}_N^0(\{\vec{X}_N\}) \quad (\text{I-3,8})$$

donde hemos introducido la función de distribución de equilibrio de los iones promediada sobre el solvente

$$\bar{f}_N^0(\{\vec{X}_N\}) = \int d\{\vec{X}_{N_s}\} f_{N+N_s}^0(\{\vec{X}_{N+N_s}\}) \quad (\text{I-3,9})$$

y el propagador, también promediado sobre el solvente,

$$\bar{U}_N(t) = \int d\{\vec{X}_{N_s}\} U_{N+N_s}(t) \left[ \frac{f_{N+N_s}^0}{f_N^0} \right] \quad (\text{I-3,10})$$

Este propagador obedece a la ecuación de Liouville

$$\partial_t \bar{U}_N = \bar{L}_N \bar{U}_N \quad (\text{I-3,11})$$

donde  $\bar{L}_N$  es el Liouvilliano

$$\bar{L}_N = - \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{p_\alpha}{m_\alpha} \cdot \nabla_\alpha + \bar{F}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} \right\} \quad (\text{I-3,12})$$

siendo  $\bar{F}_\alpha$  la fuerza promediada sobre el solvente que actúa sobre la partícula  $\alpha$ . El movimiento descrito por  $\bar{L}_N$  resulta ser en general de carácter no Marcoviano.

A partir de este punto, Friedman lleva a cabo un desarrollo en cluster del propagador  $\overline{U}_N$  que es análogo al realizado en la teoría de equilibrio para estudiar sistemas en que el potencial de interacción no es aditivo por pares. Cuando este desarrollo se introduce en (I-3,8), conduce a un desarrollo de la conductividad eléctrica en potencias de la concentración de soluto, siendo los coeficientes de dicho desarrollo las llamadas integrales de cluster.

Como en el caso de la teoría de equilibrio, las integrales en cluster son divergentes, debido al largo alcance de la interacción de Coulomb. Para superar esta dificultad Friedman lleva a cabo un proceso de resumación análogo al realizado por Mayer en la teoría de equilibrio <sup>(37)</sup>

Un análisis sistemático, utilizando una técnica de tipo diagramático, de las diferentes contribuciones al desarrollo en cluster, conduce a una expresión de la forma

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_C \quad (\text{I-3,13})$$

donde  $\sigma_A$  representa la parte de dicho desarrollo asociada a la correlación temporal de cada partícula consigo misma (autocorrelación), mientras que  $\sigma_C$  contiene las correlaciones entre diferentes partículas (correlación cruzada). Sus expresiones explícitas son

$$\begin{aligned} \sigma_A = & \sum_{i=1}^N \{A_{0,i}\} + \sum_{i,j=1}^N \{A_{1,ij}\} + \\ & + \sum_{i,j,k=1}^N \frac{\{A_{2,ijk}\} + \{A_{3,ijk}\}}{[j,k]!} + \dots \end{aligned} \quad (\text{I-3,14})$$



$$\sigma_c = \sum_{i,j=1}^n \left[ \{J_{0,i,j}\} + \{J_{1,i,j}\} + \dots \dots \sum_{k=1}^n \{J_{2,i,j,k}\} + \dots \dots \{J_{2,i,j,k}\} + \dots \dots \right] \quad (\text{I-3,15})$$

donde  $\{A_n, i_1 i_2 \dots i_n\}$  representa la suma de la cadena de contribuciones asociadas a  $n$  partículas. El mismo significado tiene  $\{J_n, i_1 i_2 \dots i_n\}$ . No entraremos aquí en más detalles acerca de estas expresiones.

Para llegar a resultados explícitos es necesario introducir en las expresiones de las integrales de cluster un modelo particular para describir el comportamiento de los iones en el seno del solvente. La dificultad principal estriba en el tratamiento de la fuerza promediada sobre el solvente  $\overline{\vec{F}}_\alpha$ . Aún para los modelos más sencillos de interacción, resulta imprescindible introducir drásticas aproximaciones con el fin de poder evaluar esta fuerza.

Friedman<sup>(15)</sup> admite que puede escribirse en la forma:

$$\overline{\vec{F}}_\alpha = \vec{F}'_\alpha + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^n \vec{F}_{\alpha\beta} + \vec{F}_\alpha^R \quad (\text{I-3,16})$$

Cada uno de estos términos tiene el siguiente significado:

a)  $\vec{F}'_\alpha$  es la fuerza sobre la partícula  $\alpha$  procedente de su interacción con el solvente. Friedman admite que esta fuerza viene dada por un operador de Fokker-Planck

$$\vec{F}'_\alpha = - \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\vec{F}_\alpha}{M_\alpha} + k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} \right\} \quad (\text{I-3,17})$$

b)  $\vec{F}_{\alpha\beta}$  es la fuerza entre dos iones en el seno del solvente, y viene dada por:

$$\vec{F}_{\alpha\beta} = \vec{F}_{\alpha\beta}^c + \vec{F}_{\alpha\beta}^s \quad (\text{I-3,18})$$

Aquí  $\vec{F}_{\alpha\beta}^c$  es la fuerza media en el equilibrio entre los iones  $\alpha$  y  $\beta$ , y se tiene:

$$\vec{F}_{\alpha\beta}^c = -\nabla_{\alpha} \left\{ \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{\epsilon r_{\alpha\beta}} \right\}$$

(I-3,19)

Es decir,  $\vec{F}_{\alpha\beta}^c$  es la fuerza entre dos partículas cargadas en el seno de un solvente sin estructura, cuyo único efecto es introducir la constante dieléctrica  $\epsilon$  en (I-3,19).

El otro término,  $\vec{F}_{\alpha\beta}^s$ , es la fuerza hidrodinámica entre los iones, que es calculada mediante un razonamiento macroscópico. Utilizando la aproximación de Stokes, dicha fuerza se escribe

$$\vec{F}_{\alpha\beta}^s = \frac{3\alpha\beta A}{8\eta\gamma r_{\alpha\beta}} \left\{ \vec{I} + \frac{\vec{r}_{\alpha\beta} \vec{r}_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^2} \right\} \cdot \vec{v}_{\beta}$$

(I-3,20)

y tiene en cuenta la fuerza hidrodinámica actuante sobre el ion  $\alpha$  a causa del movimiento del ion  $\beta$  en sus proximidades.

c) Por último, Friedman admite que el término  $\vec{F}_{\alpha}^R$  no contribuye a la divergencia de la integrales de cluster, y que puede ser despreciado. Despreciar este último término significa no tener en cuenta la parte no Markoviana del movimiento de los iones en el seno del solvente así como despreciar, por ejemplo, contribuciones asociadas a potenciales de fuerza media no aditivos por pares.

Este conjunto de condiciones configura el modelo empleado por Friedman para describir a las partículas cargadas en el seno del solvente, partículas a las que denomina Brownones.

El cálculo detallado de las integrales de cluster mediante este modelo conduce directamente a la ley Límite de Onsager para la conductividad<sup>(15)</sup>. En el caso particular del electrolito binario, se obtiene.

$$I) \quad \sigma_0 = \sum_{i=1}^2 \{A_{0,i}\} = \sum_{i=1}^2 \frac{n_i z_i^2 e^2}{\zeta_i} \quad (I-3,21)$$

que es la conductividad a dilución infinita,

$$II) \quad \sigma_1 (A_1 + J_1 + J_2)_c = - \frac{4\pi e^6}{3k_0 (\sum k_B T)^2} \left\{ 4 n_i n_j z_i^2 z_j^2 (z_i - z_j) \left\{ \frac{z_i}{\zeta_i} - \frac{z_j}{\zeta_j} \right\} \frac{q_{ij}^2}{1 + q_{ij}} \right\} \quad (I-3,22)$$

con:

$$q_{ij}^2 = \frac{z_i \zeta_j - z_j \zeta_i}{[z_i - z_j] (\zeta_i + \zeta_j)} \quad (I-3,23)$$

Que es la parte de relajación en el siguiente orden, y

$$\sigma_1 (J_1 + J_2)_s = - \frac{k_0 e^2}{6\pi \eta (1 + n \bar{\zeta}_i / \eta k_B^2)} \sum_{i=1}^2 z_i^2 n_i \quad (I-3,24)$$

con  $n = n_i + n_j$ , que es la parte electroforética.

El resultado (I-3,4) difiere del dado por la teoría clásica en el factor  $(1 + n \bar{\zeta}_i / \eta k_B^2)$ , que está calculado para el caso particular  $\zeta_i = \zeta_j$ ,  $M_i = M_j$ .

Aunque el punto de partida de la teoría de Friedman es la ecuación de Liouville, se trata evidentemente de una teoría

semifenomenológica. Las expresiones de la fuerza media en el seno del solvente se han introducido como hipótesis ad-hoc, en vez de considerarlas como determinadas por el propio proceso dinámico. Hay que notar también que en el desarrollo de la función de correlación de equilibrio en el espacio de configuración de los iones se han despreciado los términos conteniendo correlaciones de tres o más partículas.

La extensión de este método a órdenes superiores en la concentración presenta grandes complicaciones de cálculo que hacen muy difícil, si no imposible su realización.

## I-4. TEORIA DE RESIBOIS-DAVIS Y HASSELLE-SCHUERMANS

La teoría desarrollada por Resibois y Hasselle-Schuermans (16) (17) se basa en el trabajo previo llevado a cabo por Davis y Resibois (18), quienes obtuvieron una ecuación de transporte exacta para un plasma completamente ionizado. En dicho trabajo se muestra que el efecto de relajación está ligado a la acción del campo eléctrico externo durante el proceso de colisión entre partículas cargadas. Como consecuencia se altera la simetría de la nube iónica de signo opuesto que rodea a cada ión.

Resibois y Hasselle-Schuermans introdujeron la hipótesis adicional de que el único efecto del solvente sobre el proceso de relajación es la introducción de una constante dieléctrica en el potencial de interacción de Coulomb entre los iones.

La ecuación obtenida por Davis y Resibois a partir de la ecuación de Liouville del sistema, mediante la técnica diagramática en el espacio de Fourier (19) desarrollada por Prigogine es Al. es:

$$Z_{\alpha} e \vec{E} \cdot \frac{\partial \phi_{\alpha}^0}{\partial \vec{p}_{\alpha}} - T_{\alpha}(\vec{v}_{\alpha}) = \zeta_{\alpha}(\phi_{\alpha}) \quad (\text{I-4,1})$$

donde  $\phi_{\alpha}$  representa la función de distribución de velocidades de los iones.

El primer término del primer miembro da cuenta del efecto del campo externo sobre el movimiento de los iones. Este efecto, una vez linealizado, depende de la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann

$$\phi_{\alpha}^0 = \left( \frac{M_{\alpha}}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{M_{\alpha} v_{\alpha}^2}{2k_B T} \right\} \quad (\text{I-4,2})$$

El segundo término del primer miembro,  $T_\alpha(\vec{v}_\alpha)$ , describe el efecto del campo externo durante los procesos de colisión en que interviene la partícula  $\alpha$ . Dicho término contiene las contribuciones asociadas al efecto de relajación y al efecto electroforético. Por último la funcional  $\zeta_\alpha(\phi_\alpha)$  describe las colisiones entre las partículas del sistema.

Davis y Resibois mostraron<sup>(12)</sup> que  $\zeta_\alpha(\phi_\alpha)$  se reduce al operador de Fokker-Planck, describiendo la interacción disipativa de cada ión con el solvente, si se verifican las dos condiciones siguientes

a) electrolito diluido, es decir,

$$n_j \ll n_0 \quad (\text{I-4,3})$$

donde  $n_j = N_j/\Omega$  es el número de iones de la especie  $j$  por unidad de volumen y  $n_0 = N_0/\Omega$  es el número de partículas de solvente por unidad de volumen.

b) iones de masa grande comparada con la de las partículas solventes. Más exactamente debe cumplirse que

$$\gamma_j \equiv \left( \frac{m_0}{m_j} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (j=1, \dots, M) \quad (\text{I-4,4})$$

Las contribuciones en que aparece más de un ión son de orden superior en la concentración de soluto en el sistema y pueden ser despreciadas en virtud de la restricción (I-4,3). La condición (I-4,4) permite despreciar los términos de orden superior a  $\gamma_j^2$ . Se tiene entonces explícitamente

$$\zeta_\alpha(\phi_\alpha) = \frac{\zeta_\alpha}{M_\alpha} \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \cdot \left\{ \vec{v}_\alpha + \frac{k_B T}{M_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \right\} \phi_\alpha(\vec{v}_\alpha) \quad (\text{I-4,5})$$

Donde  $\zeta_\alpha$  es el coeficiente de fricción de la partícula  $\alpha$  en el fluido.

La corriente eléctrica total se calcula mediante

$$\vec{J} = \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} e \int d\vec{v}_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{v}_{\alpha}) \quad (\text{I-4-6})$$

Introduciendo (I-3,1) y (I-3,5), se obtiene para el caso de electrolitos binarios,

$$\vec{J} = \vec{J}_0 + \vec{J}_1 = \sum_{i=1}^2 \frac{z_i^2 e^2 n_i}{\zeta_i} \vec{E} + \sum_{i=1}^2 \frac{z_i e n_i M_i}{\zeta_i} \int d\vec{v} \vec{v} T_i(\vec{v}) \quad (\text{I-4,7})$$

A partir de este punto Resibois y Hasselle-Schuermans consideran distintas aproximaciones, en orden de creciente sofisticación.

En la primera de ellas, conocida como aproximación de plasma estático, se supone que los iones interaccionan entre sí, moviéndose libremente entre colisiones. Estas se describen mediante el potencial efectivo de Debye-Hückel

$$\psi_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r_{ij}} \exp\{-k_D r_{ij}\} \quad (\text{I-4-8})$$

Como es bien sabido, este potencial tiene en cuenta el comportamiento colectivo del sistema, que produce un apantallamiento del potencial original de Coulomb. Observemos que en este modelo se desprecia el tamaño finito de los iones (veáse la ecuación (I-1,17), y que el único efecto de las interacciones ión-solvente y solvente-solvente es la presencia de la constante dieléctrica  $\epsilon$  en (I-4,8)

Tomando como función de correlación de pares en el equilibrio la dada por la teoría de Debye-Hückel

$$h_{ij}^0(r_{ij}) = -\frac{z_i z_j e^2 \beta}{\epsilon r_{ij}} \exp\{-k_D r_{ij}\} \quad (\text{I-4,9})$$

se obtiene sin dificultad la parte de relajación asociada con el segundo término del segundo miembro de (I-4,7)

$$\frac{\vec{J}_{A,R}^{(P.E.)}}{J_0} = - \frac{\pi \vec{E} e^6}{3 k_D (\epsilon k_B T)^2} \sum_{i,j=1}^k \frac{n_i n_j}{J_i} \{ z_i^4 z_j^2 - z_i^3 z_j^3 \} \quad (\text{I-4,10})$$

Esta expresión es dimensionalmente del orden  $e^2 k_D J_0 / \epsilon k_B T$ , como corresponde al segundo término de la ley límite. Con vistas a la comparación con otros modelos, vamos a particularizar para el caso de un electrolito binario en el que además sea

$$\begin{aligned} z_i &= -z_j = 1 \\ J_i &= J_j \end{aligned} \quad (\text{I-4,11})$$

Para este caso (I-4,10) se convierte en:

$$\frac{\vec{J}_{A,R}^{(P.E.)}}{J_0} = - \frac{e^2 k_D}{12 \epsilon k_B T} \quad (\text{I-4,11})$$

El siguiente refinamiento llevado a cabo por Resibois y Hasselle-Schuermans consiste en considerar explícitamente el potencial de Coulomb actuando entre los iones, en lugar de introducir el potencial de Debye (I-4,8). Sin embargo, todo el efecto del solvente se incorpora en la constante dieléctrica  $\epsilon$ . Así podemos escribir

$$\psi_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r_{ij}} \quad (\text{I-4,12})$$

Este es el llamado modelo de plasma dinámico. Como consecuencia del largo alcance del potencial de Coulomb, es necesario eliminar las divergencias que aparecen en los desa-



procesos perturbativos usuales<sup>(10)</sup>. Como es sabido, esto se lleva a cabo mediante la resumación de una clase infinita de contribuciones denominada "contribuciones ring"<sup>\*</sup>(20). Tal proceso de renormalización conduce al resultado (para un electrolito binario):

$$\frac{\vec{J}_{4R}^{(R,D)}}{J_0} = -\vec{J}_0 \frac{e^2 k_0 |z_i z_j|}{12 \epsilon k_B T} \Phi \left( \frac{M_i}{M_j}; \frac{z_i}{z_j} \right) \quad (\text{I-4,14})$$

donde  $\Phi$  es una constante positiva, sin dimensiones, que depende de una manera complicada de las cargas y masas de los iones y cuyo valor es siempre próximo a la unidad. Puede entonces comprobarse la proximidad entre los resultados (I-4,42) y (I-4,44).

Se demuestra que todas las contribuciones que no son "ring" son despreciables en el límite

$$\frac{e^2 n^{1/3} \beta}{\epsilon} \ll 1 \quad (\text{I-4,15})$$

es decir, para un electrolito diluido, (Aquí  $n$  es la densidad total de iones en el sistema).

A continuación se considera un modelo en el que ya se retienen explícitamente tanto las interacciones ión-solvente como las solvente-solvente. Sin embargo, esta descripción no es puramente dinámica. Se admite que los potenciales de interacción pueden descomponerse en una parte de corto alcance y una de largo alcance. Sólo la parte de corto alcance se considera dinámicamente, admitiéndose que las partes de largo alcance producen de nuevo como único efecto la presencia de la constante dieléctrica en el potencial de interacción.

---

\* Se ha preferido seguir la nomenclatura aceptada internacionalmente a traducir en expresión "contribuciones ring" por "contribuciones de anillo".

Por otro lado la interacción ión-ión se describe mediante el potencial de Debye-Hückel (I-4,8).

Se admite también que se verifican las condiciones (I-4,3) y (I-4,4), de manera que el movimiento de cada ión en el seno del solvente se reduce a un movimiento browniano. Por ello este modelo se conoce como browniano estático.

Las distintas secuencias posibles de interacciones se analizan mediante el método diagramático de Prigogine y Balescu. Utilizando el teorema de factorización demostrado por Resibois <sup>(21)</sup>, se obtiene:

$$\frac{\vec{J}_{I,R}(0,E)}{J_0} = - \frac{\eta E e^6}{3(k_B T \epsilon)^2 k_D} \sum_{i=1}^A \sum_{j=1}^A \left\{ \frac{z_i^4 z_j^2}{\left[ z_i \left( \frac{1}{2z_i} + \frac{1}{2z_j} \right) \right]} - \frac{z_i^3 z_j^3}{\left[ z_j \left( \frac{1}{2z_i} + \frac{1}{2z_j} \right) \right]} \right\} \quad (I-4,16)$$

expresión que para un electrolito binario cumpliendo (I-4,11) se reduce a la dada por la aproximación de plasma estático.

Por último, se considera una descripción casi puramente dinámica del sistema. Se modifica el modelo anterior, en el sentido de describir la interacción entre los iones mediante el potencial de Coulomb, pero introduciendo en él la constante dieléctrica. Obsérvese que este modelo es al anterior lo que el modelo de plasma dinámico es al de plasma estático. Se denomina, por ello, modelo browniano dinámico. Mediante la resumación de los diagramas "ring" se llega a las expresiones, para un electrolito binario

$$\begin{aligned} \frac{\vec{J}_{I,R}(0,E)}{J_0} &= - \frac{4\eta E e^6}{3k_D (\epsilon k_B T)^2} \left\{ 4n_i n_j z_i^2 z_j^2 (z_i - z_j) \left[ \frac{z_i}{z_i} - \frac{z_j}{z_i} \right] \frac{q_{ij}^2}{1+q_{ij}} \right\} = \\ &= - \sum_0 \frac{e^2 |z_i z_j| k_D}{3\epsilon k_B T} \frac{q_{ij}^2}{1+q_{ij}} \end{aligned}$$

con  $\eta_{ij}^2$  dado por (I-3,23). Esta es precisamente el término de relajación dado por la ley límite de Onsager y reobtenida por Friedman (veáse (I-3,22)). Para el caso particular de un electrolito binario que cumpla (I-4,11) obtenemos:

$$\frac{\vec{J}_{i,R}^{(R.D)}}{J_0} = - \frac{e^2 k_0}{10^3 \epsilon k_B T} \quad (\text{I-4,18})$$

La comparación de esta expresión con (I-4,12) muestra un acuerdo muy bueno entre ambas expresiones, acuerdo en alguna medida sorprendente, dados los distintos niveles de descripción de los modelos de plasma estático y browniano dinámico. Terminemos esta revisión de la teoría de Resibois y Hasselle-Schermans recordando las aproximaciones que llevan a los resultados (I-4,17); son:

- a) La condición (I-4,15), que nos permite retener exclusivamente las contribuciones "ring".
- b) Las condiciones (I-4,3) y (I-4,4) que nos permite tratar el movimiento de cada ión entre colisiones como un movimiento browniano.
- c) Ambas condiciones no son, de hecho, independientes. Un análisis más cuidadoso del modelo browniano dinámico muestra como condición para su validez el que se verifique <sup>(20)</sup>

$$\sum_i \zeta_i^2 \gg \frac{e^2 n}{\epsilon} \quad (\text{I-4-19})$$

Esta expresión significa que los coeficientes de fricción de los iones en el solvente son grandes.

- d) Hemos supuesto que las interacciones entre un ión y una partícula solvente y entre partículas solventes pueden ser descompuestas en dos partes. Una parte de corto alcance, que es tratada dinámicamente en forma exacta, y una parte de corto alcance, cuyo único efecto es la presencia de la constante dieléctrica en el potencial de Coulomb.

En cuanto al término electroforético de la ley límite, el cálculo es realizado utilizando el mismo tipo de razonamientos. Las interacciones colectivas de tipo hidrodinámico se representan por un tensor calculado mediante razonamientos hidrodinámicos macroscópicos. Se obtiene entonces para la transformada de Fourier del tensor de fricción efectivo

$$\overline{\sum_{ET} \phi_i \phi_j}(\vec{k}) = i \frac{\phi_i \phi_j \beta}{\Omega} \left\{ \overline{\mathbb{I}} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right\} \frac{1}{[k^2 + \alpha^2]} \quad (\text{I-4,20})$$

donde  $\phi_i \phi_j$  se reduce en el caso clásico a  $z_i z_j / \eta$ , e  $\overline{\mathbb{I}}$  es el tensor unidad. Obsérvese la similitud de esta expresión con la producida por los efectos colectivos de tipo Coulombiano dado por la expresión (I-4,8), cuya transformada de Fourier vale

$$\psi_{ij}(\vec{k}) = \frac{4\pi z_i z_j e^2}{\Omega (k^2 + k_0^2)} \quad (\text{I-4,21})$$

Resulta entonces que en la interacción hidrodinámica se produce un efecto colectivo de apantallamiento caracterizado por la longitud  $\alpha^{-1}$ .

El cálculo explícito de la componente electroforética de  $\vec{J}_A$  conduce entonces a:

$$\vec{J}_{A,E} = - \frac{\vec{E} k_0}{6\pi\eta} \sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 \eta_i \quad (\text{I-4,22})$$

que coincide exactamente con el término electroforético en la ley límite de Onsager. Queremos poner de manifiesto la gran mejora que representa esta derivación respecto a las llevadas a cabo por la teoría clásica. Aunque limitada por la condición (I-4,4) y por la hipótesis de constante dieléct-

trica, la obtención de la ley límite por Resibois y Hasselle-Schuermans es rigurosa en el sentido de su fundamentación Mecánico Estadística y no hace uso de ninguna ley fenomenológica.

Un aspecto adicional, particularmente importante, de esta teoría es que puede extenderse al análisis de otros coeficientes de transporte, como por ejemplo la viscosidad<sup>(20)</sup>.

Sin embargo, dada la complejidad del análisis, sólo se han podido obtener hasta ahora las contribuciones asociadas con la ley límite, pareciendo de muy difícil realización el cálculo del orden siguiente en la concentración.

## II-1. REPRESENTACION MATRICIAL DE LA ECUACION DE LIOUVILLE

En este apartado vamos a exponer, en forma muy resumida, los aspectos más importantes del formalismo general que utilizaremos en el resto del trabajo. En dicho formalismo, desarrollado por R. Balescu en el marco general de la teoría de la llamada Escuela de Bruselas, (21) (22) la evolución temporal de los sistemas se expresa como una dinámica de correlaciones, que en el transcurso del tiempo se crean, propagan y destruyen. Una característica importante es que la teoría se desarrolla directamente en el espacio de las fases, permitiendo introducir una representación diagramática extremadamente simple. Ello lleva a una interpretación directa del significado físico de los términos que aparecen en los desarrollos perturbativos.

Consideremos un sistema constituido por  $N$  partículas idénticas, de masa  $m$ , sin estructura interna, y que están contenidas en un recinto de volumen  $\Omega$ . El estado dinámico de cada una de las partículas está especificado por las variables  $\vec{X}_j \equiv \{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}$ , donde  $\vec{r}_j$  es el vector de posición y  $\vec{p}_j$  la cantidad de movimiento de la partícula  $j$ . Aceptaremos que las partículas interaccionan entre sí mediante potenciales centrales aditivos por pares  $V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ . El Hamiltoniano del sistema puede entonces escribirse, en la aproximación clásica y no relativista, en la forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \lambda V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (\text{II-1,1})$$

donde  $\lambda$  es un parámetro testigo adimensional, que se usa para poner de manifiesto el orden en el potencial de interacción de cada término en los desarrollos perturbativos. Este parámetro se hará formalmente igual a la unidad al final de los cálculos.

Desde el punto de vista de la Mecánica Estadística el sistema viene descrito mediante su función de distribución  $f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t)$ , la cual supondremos normalizada a la unidad

$$\int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t) = 1 \quad (\text{II-1,2})$$

La función de distribución satisface la ecuación de Liouville

$$i\partial_t f_N(t) = L f_N(t) = (L_0 + L') f_N(t) \quad (\text{II-1,3})$$

donde  $L$  es el Liouvilliano del sistema

$$L \dots = \{ \mathcal{H}, \dots \} \quad (\text{II-1,4})$$

Y

$$L^0 = \sum_{j=1}^N L_j^0, \quad L_j^0 = -i \frac{\vec{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \quad (\text{II-1,5})$$

$$L' = \sum_{i < j} L'_{ij}, \quad L'_{ij} = i m^{-1} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \right\} \quad (\text{II-1,6})$$

Puesto que las partículas son idénticas, se supone que  $f_N$  es una función simétrica de las variables  $\vec{x}_j$ .

Definimos las funciones de distribución reducidas  $f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t)$  en la forma

$$f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int d\vec{x}_{s+1} \dots d\vec{x}_N f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t) \quad (\text{II-1,7})$$

de manera que cumplirán

$$\int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_s f_s(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_s; t) = \frac{N!}{(N-s)!} \quad (\text{II-1,8})$$

Por integración directa de la ecuación de Liouville <sup>(10)</sup>, se obtiene la Jerarquía de ecuaciones B.B.G.K.Y.

$$i \partial_t - \sum_{j=1}^s L_j \int f_s(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_s; t) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} L'_{ij} f_s(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_s; t) + \sum_{r=1}^s \int d\vec{x}_{r+1} L'_{r,s+1} f_{s+1}(t) \quad (\text{II-1,9})$$

Establecemos ahora un postulado, que debe entenderse como una definición de aquellos sistemas mecánicos que presentan un "buen" comportamiento estadístico: "Las funciones de distribución reducidas  $f_s$ , con  $s$  finito, tienden en el límite termodinámico

$$\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ \Omega \rightarrow \infty \end{array} \right\} \frac{N}{\Omega} = n = \text{cte}$$

a funciones finitas, independientes de  $N$  y  $\Omega$  por separado".

Este postulado es de naturaleza matemática, pues, desde un punto de vista físico, parece evidente que para un sistema suficientemente grande, su ampliación no altera el entorno local de un grupo de  $s$  partículas, que es quien define el comportamiento de  $f_s$ . Desde luego, este razonamiento será válido únicamente si el alcance de las fuerzas intermoleculares es mucho menor que las dimensiones del sistema. No profundizaremos aquí en este punto, pudiendo encontrarse una discusión detallada en la referencia 10.

En lo que sigue, supondremos siempre que hemos tomado el límite termodinámico. Entonces, la descripción del sistema



puede efectuarse mediante el "vector función de distribución", definido como el conjunto de las (infinitas) funciones de distribución reducidas

$$\underline{f} = \{ f_s(x_1, \dots, x_s; t) \} \quad (s = 1, \dots, \infty) \quad (\text{II-1,10})$$

De este modo, el conjunto de ecuaciones de la gerarquía BBGKY puede sustituirse por una ecuación de Liouville matricial

$$i\partial_t \underline{f}(t) = \mathcal{L} \underline{f}(t) = (\mathcal{L}^0 + \lambda \mathcal{L}') \underline{f}(t) \quad (\text{II-1,11})$$

donde los distintos elementos de matriz de los operadores matriciales  $\mathcal{L}^0$  y  $\mathcal{L}'$  pueden obtenerse fácilmente por comparación directa con el conjunto de ecuaciones (II-1,9). La componente de  $s$  partículas del vector  $\underline{f}$  obedece la ecuación

$$i\partial_t f_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; t) = \sum_{r=1}^{\infty} \langle (s) | \mathcal{L}^0 + \lambda \mathcal{L}' | (r) \rangle f_r(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_r; t) \quad (\text{II-1,12})$$

que, al compararla con (II-1,9), nos da los siguientes elementos de matriz de los operadores  $\mathcal{L}^0$  y  $\mathcal{L}'$ :

$$\langle (s) | \mathcal{L}^0 | (r) \rangle = \delta_{rs} \left( \sum_{j=1}^s L_j^0 \right) \quad (\text{II-1,13})$$

$$\langle (r) | \mathcal{L}' | (r) \rangle = \delta_{r,2} \int d\vec{x}_2 L'_{12} \quad (\text{II-1,14})$$

$$\langle (s) | \mathcal{L}' | (r) \rangle = \delta_{rs} \left( \sum_{1 \leq i < j \leq s} L'_{ij} \right) + \delta_{r,s+1} \int d\vec{x}_{s+1} \left( \sum_{i=1}^s L'_{i,s+1} \right) \quad (r > 1) \quad (\text{II-1,15})$$

Vemos, pues, que mientras que  $\mathcal{L}^0$  es diagonal en el número de partículas, es decir, conecta estados con el mismo número de partículas,  $\mathcal{L}'$  contiene dos contribuciones distintas. Una de ellas es diagonal en el número de partículas, pero la otra no lo es, conectando un estado de  $s$  partículas con un estado de  $s+1$ .

Admitiremos ahora que cualquier función de distribución reducida,  $f_s$ , puede descomponerse univocamente en una suma de términos, uno por cada uno de las posibles particiones disjuntas del conjunto de las  $s$  partículas. En definitiva, estamos admitiendo la descomposición (hasta ahora formal)

$$f_1(\vec{x}_1) = p_1(\vec{x}_1) \quad (\text{II-1,16})$$

$$f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = p_{21}(\vec{x}_1 | \vec{x}_2) + p_{22}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (\text{II-1,17})$$

$$f_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) = p_{31}(\vec{x}_1 | \vec{x}_2, \vec{x}_3) + p_{32}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 | \vec{x}_3) + p_{33}(\vec{x}_2 | \vec{x}_1, \vec{x}_3) + p_{34}(\vec{x}_3 | \vec{x}_1, \vec{x}_2) + p_{35}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) \quad (\text{II-1,18})$$

etc.

La idea de esta descomposición es la misma que la que se utiliza en el desarrollo en cluster normal<sup>(24)</sup>. Debe notarse, sin embargo, que las ecuaciones anteriores no presuponen nada sobre las posibles propiedades de factorización de cada uno de los sumandos.

A estas nuevas funciones les exigiremos que sean invariantes bajo la permutación de cualesquiera dos partículas dentro del mismo subconjunto, así como bajo la permutación de dos subconjuntos completos. De esta forma queda asegurada la simetría de las funciones  $f_s$ .

Escribiremos la descomposición introducida en la forma:

$$f_s(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_s) = \sum_{T_s} p_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; [T_s]) \equiv \sum_{T_s} p_s([T_s]) \quad (\text{II-1,19})$$

Esta expresión asume una numeración arbitraria de las posibles particiones del conjunto  $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ , siendo  $T_S$  el índice asignado a la partición correspondiente. En particular, asignaremos el índice  $T_S = O_S$  a la máxima partición del conjunto, es decir, a la  $(\vec{x}_1 | \vec{x}_2 | \dots | \vec{x}_N)$  y el  $T_S = C_S$  a la partición trivial  $(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N)$ .

Introduciendo (II-1,19) en (II-1,12) obtenemos:

$$\sum_{T_S} i \partial_t P_S([T_S]) = \sum_{T_r=0}^{\infty} \langle (s) | \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}' | (r) \rangle \sum_{T_r} P_r([T_r]) \quad (\text{II-1,20})$$

A continuación agrupamos las distintas contribuciones a la evolución de  $P_S$ , mediante una regla bien definida, de forma que cada uno de estos grupos resulte asociado a la evolución de un  $P_r([T_r])$  perfectamente determinado. Ello nos permite romper la ecuación (II-1,20) en un conjunto de ecuaciones de evolución, una para cada una de las  $P_r([T_r])$ . Escribiremos formalmente:

$$i \partial_t P_S([T_S]) = \sum_{T_r=0}^{\infty} \sum_{T_r} \langle (s), [T_S] | \mathcal{L} | (r), [T_r] \rangle P_r([T_r]) \quad (\text{II-1,21})$$

Definimos los grupos de correlación dinámicos (d.c.p.)<sup>\*</sup> como las soluciones de la ecuación (II-1,21) sujetas a condiciones iniciales arbitrarias.

¿Cómo estableceremos la regla permitiendo pasar de (II-1,20) a (II-1,21)? Para hacerlo razonamos como sigue. Imaginemos que el estado inicial del sistema es el resultado de una preparación previa que ha creado diversos tipos de d.c.p. entre las partículas. A partir de este instante

---

\* Dado el uso generalizado del nombre inglés Dynamical Correlation Patterns, usaremos sus iniciales, en vez de las que corresponderían a la traducción castellana que se realiza en el texto.

inicial se deja evolucionar al sistema. Tenemos entonces:

- El movimiento libre, sin interacciones, representado por  $\mathcal{L}^0$  no puede cambiar el estado de correlación de un grupo de partículas
- Por el contrario, el operador  $\mathcal{L}'$  altera el estado de correlación de un conjunto de partículas, toda vez que es él quien da cuenta de los procesos de interacción entre ellas.

Con el fin de aclarar este proceso, y hacerlo más intuitivo, vamos a introducir un método diagramático, debido originalmente a Balescu<sup>(23)</sup>. Representaremos cualquiera de las  $P_0([T_S])$  mediante  $S$  líneas paralelas, asociadas de forma biunívoca a las  $S$  partículas. Las líneas que correspondan a partículas del mismo subconjunto de la partición  $T_S$  se unen entre sí mediante arcos situados a la derecha del diagrama. Así, por ejemplo, en la figura (II-1,1) hemos representado algunas de las d.c.p. correspondientes a  $S=4$

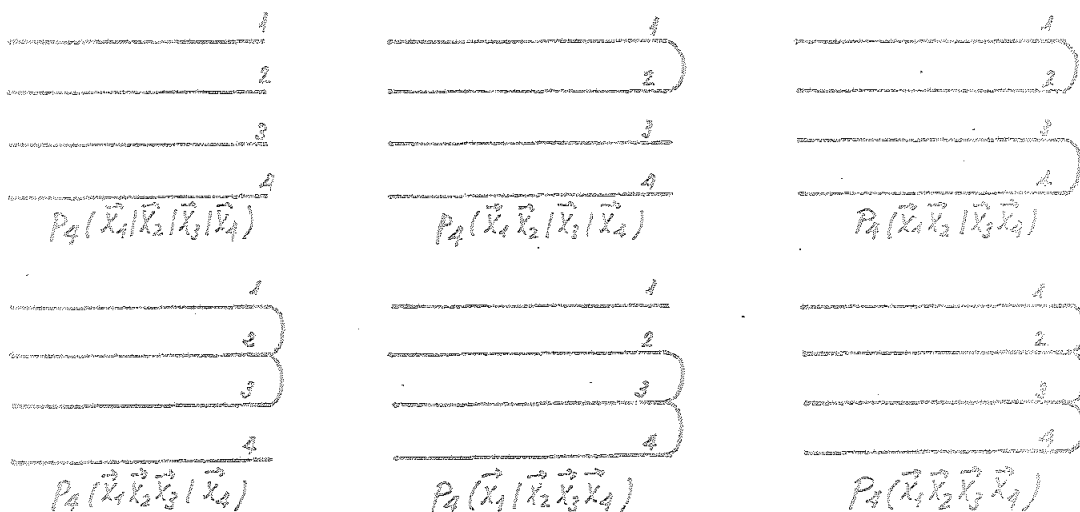


fig. (II-1,1)

Lo anteriormente dicho acerca de la evolución libre del sistema, se traduce en

$$\langle (r), [T_r] | \mathcal{L}^0 | (s), [T_s] \rangle = \delta_{rs} \delta_{T_r, T_s} \left( \prod_{j=1}^S L_j^0 \right) \quad (\text{II-1,22})$$

Este operador no será representado diagramáticamente.

Para representar los elementos de matriz de  $Z'$ , se introducen los dos "vértices de interacción" de las figuras (II-1,2) y (II-1,3); el operador asociado con cada uno de ellos, se escribe a la derecha



$L'_{ij}$ , Tipo A

fig. (II-1,2)



$\int dx_j L'_{ij}$ , Tipo B

fig. (II-1,3)

En ambos casos, la interacción representada por el vértice altera el estado de correlación entre las partículas. Pero mientras que tras un vértice de tipo A las dos partículas quedan efectivamente correlacionadas, la correlación tras un vértice de tipo B no cuenta, ya que una de las partículas no se considera dentro del grupo cuya evolución se sigue (no aparece en  $\rho_c$ ).

Por simple inspección ocular, podemos estudiar cuales de las partículas que aparecen a la izquierda del diagrama están correlacionadas entre sí, y asignar cada diagrama a la derivada respecto del tiempo del  $\rho_c(U_c)$  correspondiente. Una discusión exhaustiva de este procedimiento se encuentra en las referencias 10 y 23.

Añadiremos una condición adicional a la definición de los d.c.p. Admitimos que en el límite termodinámico se cumplen las condiciones de normalización (compatibles con (II-1,8))

$$N^{-s} \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_s \rho_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; [\tau_s \neq 0_s]) = 0 \quad (\text{II-1,24})$$

El hecho de trabajar en el límite termodinámico, juntamente con la linealidad de nuestras ecuaciones, permite asegurar que si en un instante dado la descomposición en d.c.p. coincide con la usual en cluster, la coincidencia se conserva en el transcurso del tiempo. Podemos, por tanto, identificar cada una de las d.c.p. con los distintos sumandos del desarrollo usual en cluster. En particular,

$$\rho_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; [0_s]) = \prod_{i=1}^s f_1(\vec{x}_i) \quad (\text{II-1,25})$$

$$\rho_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s; [c_s]) = g_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s) \quad (\text{II-1,26})$$

siendo  $f_1(\vec{x}_i)$  la función de distribución monoparticular de la partícula  $i$  y  $g_s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_s)$  la función de correlación de  $s$  partículas.

A continuación vamos a introducir dos operadores  $V$  y  $C$  verificando las relaciones

$$V + C = I$$

$$V^2 = V, \quad C^2 = C$$

$$VC = CV = 0$$

(II-1,27)

donde  $I$  es el operador identidad. Estos operadores de proyección permiten separar  $\underline{f}$  en dos componentes del modo siguiente:

$$\underline{f} = (V + C)\underline{f} = V\underline{f} + C\underline{f} \equiv \underline{f}_V + \underline{f}_C \quad (\text{II-1,28})$$

Denominaremos a  $\underline{f}_v$  y  $\underline{f}_c$  componentes "vacía" y "correlacionada" respectivamente del "vector función de distribución". Por definición tomaremos

$$V \underline{f} \equiv \underline{f}_v = \frac{1}{2} P_s ([O_s]) \underline{f} \quad (\text{II-1,29})$$

$$C \underline{f} \equiv \underline{f}_c = \frac{1}{2} P_s ([T_s \neq O_s]) \underline{f} \quad (\text{II-1,30})$$

De esta definición de  $V$  y  $C$ , es evidente que, dado que operador  $\mathcal{L}^o$  no cambia de estado de vacío o correlación

$$[\mathcal{L}^o, C] = [\mathcal{L}^o, V] = 0 \quad (\text{II-1,31})$$

donde  $[\dots]$  representa aquí el conmutador de los dos operadores. Utilizando las definiciones (II-1,29) y (II-1,30), se puede escribir inmediatamente los elementos de matriz de los operadores  $V$  y  $C$  en la representación d.c.p.

$$\langle (s), [T_s] | V | (r), [T_r] \rangle = \delta_{r,s} \delta_{T_s, O_s} \delta_{T_s, T_r} \quad (\text{II-1,32})$$

$$\langle (s), [T_s] | C | (r), [T_r] \rangle = \delta_{r,s} \delta_{T_s, T_r} (1 - \delta_{T_s, O_s}) \quad (\text{II-1,33})$$

A continuación utilizamos el algoritmo de Zwanzig<sup>(7)</sup>. Hacemos actuar los operadores de proyección  $V$  y  $C$  sobre la ecuación de Liouville en representación matricial, obteniendo

$$i \partial_t C \underline{f} \equiv i \partial_t \underline{f}_c = C \mathcal{L} \underline{f} = C \mathcal{L} \underline{f}_c + C \mathcal{L} \underline{f}_v \quad (\text{II-1,34})$$

$$i \partial_t V \underline{f} \equiv i \partial_t \underline{f}_v = V \mathcal{L} \underline{f} = V \mathcal{L} \underline{f}_c + V \mathcal{L} \underline{f}_v \quad (\text{II-1,35})$$

Al escribir estas ecuaciones se ha utilizado la propiedad de conmutación de los proyectores  $V$  y  $C$  con la operación

de derivación temporal. No profundizaremos aquí en el análisis de este punto, que ha sido detenidamente estudiado en la referencia 25.

Integrando formalmente (II-1,34) y substituyendo la solución en (II-1,35) se obtienen las ecuaciones

$$f_c(t) = - \int_0^t dz G(z) f_v(t-z) - i P(t) f_c(0) \quad (\text{II-1,36})$$

$$i \partial_t f_v(t) = V Z f_v(t) - \int_0^t dz G(z) f_v(t-z) - i D(t) f_c(0) \quad (\text{II-1,37})$$

donde

$$G(z) = i \exp\{-izcZ\} cZ'V \quad (\text{II-1,38})$$

$$D(t) = iVZ' \exp\{-itcZ\} \quad (\text{II-1,39})$$

$$G(z) = iVZ' \exp\{-izcZ\} cZ'V \quad (\text{II-1,40})$$

$$P(t) = i \exp\{-itcZ\} \quad (\text{II-1,41})$$

Estos son los llamados operadores irreducibles de Creación, Destrucción, Colisión y Propagación.

El calificativo de irreducibles corresponde al hecho de que en sus desarrollos en serie de potencias del potencial de interacción, entre cada dos operadores  $Z'$  aparece siempre un operador de correlación, que asegura la no existencia en dichos desarrollos de estados intermedios de aportación al vacío.

Desde un punto de vista diagramático, el carácter irreducible de los operadores se traduce en que cualquier diagrama representando una contribución suya no puede tener ningún estado intermedio tal que, al cortar mentalmente el diagrama con una vertical, aparezcan a la derecha del "corte" tantas partes desconectadas como líneas crucen la recta del "corte".



Así, por ejemplo, el diagrama de la figura (II-1,4) es irreducible, mientras que el de la figura (II-1,5) no lo es, dado que el estado intermedio señalado por la línea de puntos representa un estado de contribución al vacío.

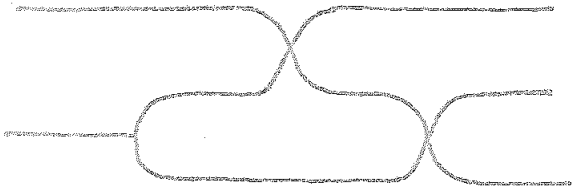
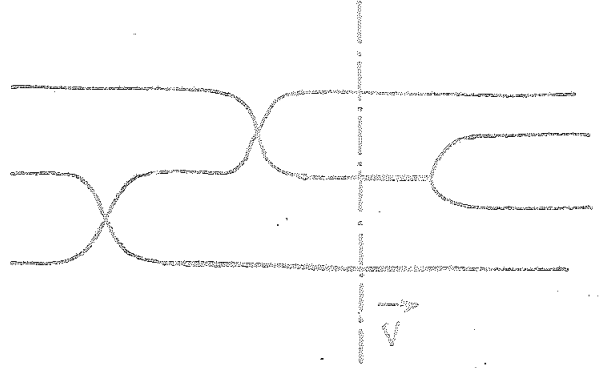


fig. (II-1,4)



(fig. (II-1,5))

Las ecuaciones (II-1,36) y (II-1,37) son las denominadas ecuaciones maestras. Estas ecuaciones son totalmente equivalentes a la ecuación de Liouville en el límite termodinámico, conservando en particular su carácter reversible. La particularización de estas ecuaciones a modelos concretos, así como la discusión del origen de las correlaciones iniciales que aparecen en ellas, has sido el objeto de numerosas publicaciones. Pueden consultarse, por ejemplo, las referencias 26-36, que corresponden todas ellas a trabajos realizados en el Departamento de Física Teórica de la Universidad de Sevilla.

La transición al régimen cinético, válido para tiempos suficientemente grandes comparados en el tiempo característico de colisión en el sistema, se efectúa con ayuda de las siguientes hipótesis

$$G(t) \rightarrow 0$$

$$D(t) f_c(0) \rightarrow 0$$

$$E(t) \rightarrow 0$$

$$P(t) f_c(0) \rightarrow 0$$

(II-1,42)

para

 $t \gg t_c$

Estas son las hipótesis características del grupo de Bruse-  
las.

A partir de (II-1,36) y (II-1,37) se obtienen, entonces  
las ecuaciones cinéticas:

$$\dot{f}_c(t) = - \int_0^{\infty} dz G(z) f_v(t-z) \quad (\text{II-1,43})$$

$$i\partial_t f_v(t) = V \mathcal{L} f_v(t) - \int_0^{\infty} dz G(z) f_v(t-z) \quad (\text{II-1,44})$$

De esta forma, se introduce la irreversibilidad en el presen-  
te formalismo.

Para terminar esta breve expresión del formalismo matricial  
de Balescu, revisaremos brevemente un resultado que será uti-  
lizado en esta memoria. Consideremos la solución formal de  
la ecuación de Liouville matricial (II-1,11)

$$f(t) = \mathcal{U}(t) f(0) \quad (\text{II-1,45})$$

donde se ha introducido el propagador matricial  $\mathcal{U}(t)$  definido  
por

$$\mathcal{U}(t) = \exp \{ -it\mathcal{L} \} \quad (\text{II-1,46})$$

Con vistas a desarrollar en  $\mathcal{L}$  dicho propagador y teniendo en  
cuenta la descomposición  $\mathcal{L} = \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}'$  empleamos la cono-  
ciedad identidad entre operadores

$$\exp \{ (A+B)t \} = \exp \{ At \} + \int_0^t dz \exp \{ A(t-z) \} B \exp \{ (A+B)z \} \quad (\text{II-1,47})$$

con  $(A+B) = -i\mathcal{L}$  ;  $A = -i\mathcal{L}^0$

Se obtiene, así mediante iteración, el desarrollo

$$U(t) = U^0(t) + U^0(t) \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \int_0^t d\tau_1 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \delta L(\tau_1) \dots \delta L(\tau_n) \quad (\text{II-1,48})$$

donde se han definido los operadores  $\delta L(\tau_i)$  como

$$\delta L(\tau_i) = U^0(-\tau_i) (i\mathcal{L}') U^0(\tau_i) \quad (\text{II-1,49})$$

siendo

$$U^0(\tau_i) \equiv \exp\{-i\tau_i \mathcal{L}^0\} \quad (\text{II-1,50})$$

el operador matricial de evolución libre (sin interacciones). Observéese que en (II-1,48) solo aparecen los propagadores en las partículas que intervienen en la interacción  $\mathcal{L}'$ . Todas las demás se anulan por conmutar con  $\mathcal{L}'$ . En la expresión (II-1,48) las interacciones entre partículas aparecen ordenadas temporalmente, pues la integral múltiple se extiende a un recinto definido por

$$t > \tau_1 > \tau_2 \dots > \tau_n > 0 \quad (\text{II-1,51})$$

Este hecho se traduce, en el lenguaje diagramático introducido por Balescu, en que la lectura temporal de los diagramas debe hacerse de derecha a izquierda.

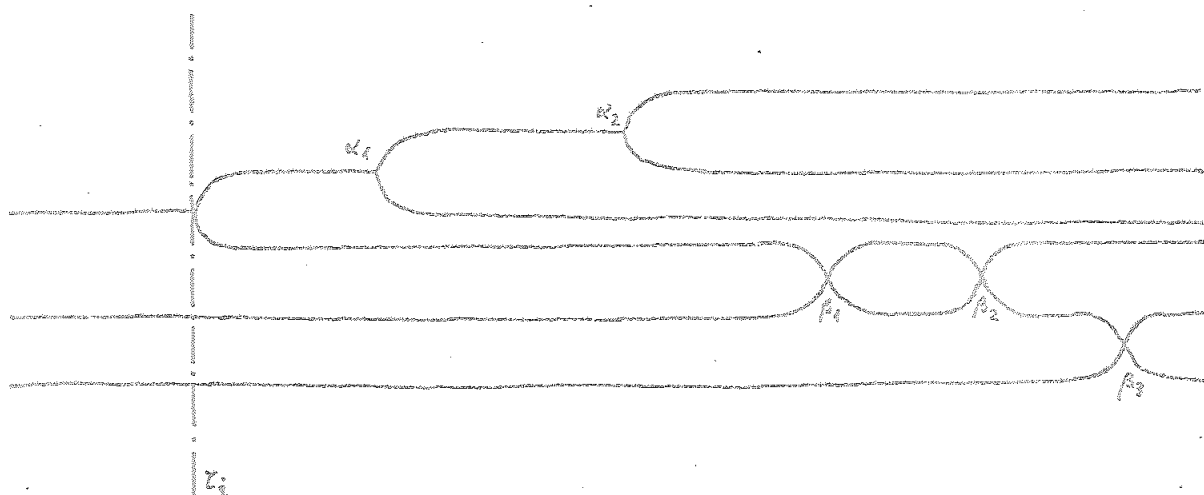
De todas las contribuciones a  $U(t)$  contenidas en (II-1,52) consideremos un tipo particular de ellas definidas por las siguientes características.

a) Al considerar la secuencia  $\delta L(\tau_1) \dots \delta L(\tau_n)$

existe un instante de tiempo  $\tau_i$  tal que todas las interacciones que tienen lugar para  $t < \tau_i$  están caracterizadas por efectuarse separadamente en dos grupos distintos de partículas, a la que denominaremos  $\{\alpha\}$  y  $\{\beta\}$ .

b) Todas las interacciones entre las partículas de un grupo se efectúan después de las interacciones que se producen en el otro grupo.

Un ejemplo de este tipo de contribuciones, a las que denominaremos "semiconexas" <sup>(42)</sup> aparece en la figura (II-1,6).



(fig. II-1,6)

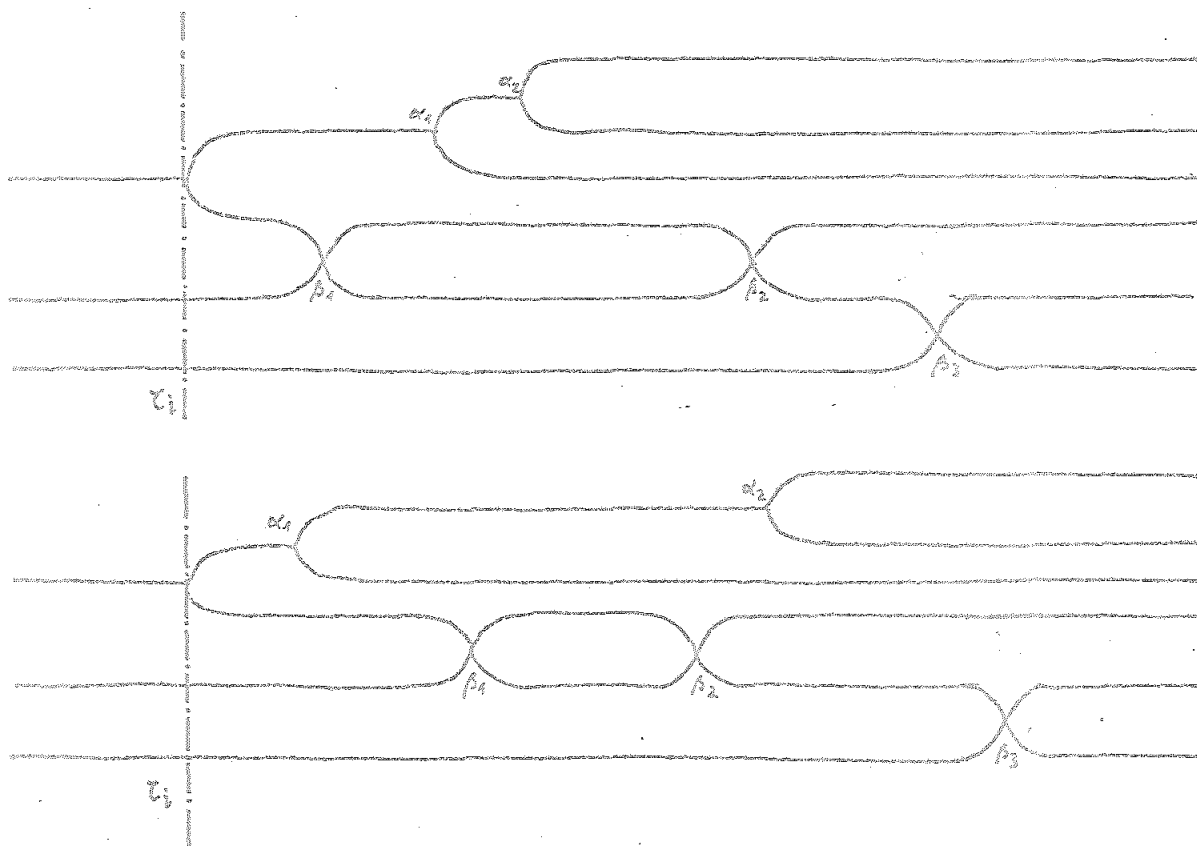
Escribiremos esta contribución en la forma

$$F(t) = A(t, \tau_i) C(\tau_i) \quad (\text{II-1,52})$$

Donde el operador  $A(t, \tau_i)$  da cuenta de todas las interacciones posteriores al instante  $\tau_i$  y el operador  $C(\tau_i)$  da cuenta de las interacciones entre  $t=0$  y  $t=\tau_i$ .

A partir de una contribución de este tipo generamos su clase, escogiendo todos los diagramas que tienen iguales las aportaciones dadas por el operador  $A(\tau_i, t)$  y que solo varían en el orden

relativo en las interacciones descritas por el operador  $C(\tau_i)$  (las interacciones entre las partículas de cada grupo son sin embargo siempre las mismas y mantienen el orden temporal dentro del grupo). Dos contribuciones pertenecientes a la clase generada por el diagrama de la figura (II-1,6) se representan en (II-1,7) donde se aprecia gráficamente como se genera la clase a que pertenece un diagrama dado.



(fig. II-1,7)

La aplicación del llamado teorema de factorización<sup>(32)</sup> a esta clase, establece que la suma de todas las contribuciones pertenecientes a ella se escribe

$$\sum_s F(t) = A(t, z_i) \sum_s C(\tau_i) = \mathcal{U}^0(t) K^i \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{i-1}} dz_i$$

$$\delta L(\tau_1) \delta L(\tau_2) \dots \delta L(\tau_i) g_\alpha(\tau_i) g_\beta(\tau_i) \quad (\text{II-1,53})$$

donde

$$g_{\alpha}(z_i) = h^{\ell} \int_0^{z_i} dz_1 \dots \int_0^{z_{\ell-1}} dz_{\ell} \delta L_{\alpha_1}(z_1) \dots \delta L_{\alpha_{\ell}}(z_{\ell}) \quad (\text{II-1,54})$$

$$g_{\beta}(z_i) = h^m \int_0^{z_i} dz_1 \dots \int_0^{z_{m-1}} dz_m \delta L_{\beta_1}(z_1) \dots \delta L_{\beta_m}(z_m) \quad (\text{II-1,55})$$

Donde hemos admitido que el grupo  $\{\alpha\}$  tiene  $\ell$  interacciones entre 0 y  $z_i$  y el grupo  $\{\beta\}$  tiene  $m$  interacciones durante ese intervalo de tiempo. La interpretación física de este teorema es evidente. En el caso de las contribuciones "semi-conexas", durante el intervalo de tiempo que va desde 0 hasta  $z_i$ , ninguna de las partículas del grupo  $\{\alpha\}$  interactúa con ninguna del grupo  $\{\beta\}$  y por tanto ambos grupos evolucionan ignorándose mutuamente durante dicho intervalo de tiempo.

El formalismo que acabamos de exponer será aplicado en el apartado siguiente al problema específico de obtener la ecuación de evolución para la función de distribución de  $N$  partículas brownianas en el seno de un fluido. Este problema está íntimamente relacionado, como veremos, con el de los electrolitos.

## II-2. ECUACION DE EVOLUCION PARA LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE $N$ PARTICULAS BROWNIANAS

Consideremos un sistema constituido por  $N$  partículas de masa  $M$  y carga  $Ze$ , a las que denominaremos partículas brownianas, B, y  $N_s$  partículas neutras de masa  $m$ , a las que denominaremos partículas solventes, S. El sistema ocupa un volumen  $\Omega$  y, como siempre, admitiremos que las partículas interaccionan entre sí mediante potenciales aditivos por pares. El sistema se encuentra sometido a un campo eléctrico  $\vec{E}$ , uniforme e independiente del tiempo.

Utilizando letras mayúsculas y subíndices griegos para las partículas B y letras minúsculas y subíndices latinos para las S, el Hamiltoniano del sistema lo escribiremos en la forma\*:

$$\mathcal{H}_{N+N_s} = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \mathcal{U} + \mathcal{W} + \underline{\Phi} + \mathcal{H}_N^E$$

(II-2,1)

siendo

$$\mathcal{U} = \sum_{1 \leq i < j \leq N_s} u_{ij} \equiv \sum_{1 \leq i < j \leq N_s} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

$$\mathcal{W} = \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} w_{\alpha\beta} \equiv \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} w(|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|)$$

$$\underline{\Phi} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_s} \phi_{\alpha j} \equiv \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_s} \phi(|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_j|)$$

(II-2-,2)

\* En el presente contexto no resulta útil la introducción del parámetro auxiliar  $\lambda$ , ya que, como veremos, nuestro sistema posee un parámetro característico bien definido.

Como se ve, hemos representado por  $\mathcal{U}_{ij}$ ,  $\omega_{\alpha\beta}$  y  $\Phi_{\alpha\beta}$  respectivamente en potenciales de interacción partícula S-partícula S, partícula B-partícula B y partícula B-partícula S.

En (II-2,1)  $\mathcal{U}_N^E$  es el potencial de interacción de las partículas B con el campo externo, es decir

$$\mathcal{U}_N^E = - \sum_{\alpha=1}^N z e \vec{E} \cdot \vec{R}_\alpha \quad (\text{II-2,3})$$

La función de distribución del sistema completo obedece a la ecuación de Liouville

$$i \partial_t \rho_{N+N_S}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_S}; t) = L_{N+N_S} \rho_{N+N_S}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_S}; t) \quad (\text{II-2,4})$$

donde  $\vec{X}_\alpha = \{\vec{R}_\alpha, \vec{P}_\alpha\}$   $\vec{x}_j = \{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}$  (II-2,5)

y  $L_{N+N_S}$  es el Liouvilliano del sistema completo, que descompondremos en la forma

$$L_{N+N_S} = L_{N+N_S}^0 + L_N^E + L'_{N+N_S} \quad (\text{II-2,6})$$

siendo:

$$L_{N+N_S}^0 = \sum_{\alpha=1}^N L_\alpha^0 + \sum_{j=1}^{N_S} L_j^0 = -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} - i \sum_{j=1}^{N_S} \frac{\vec{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \quad (\text{II-2,7})$$

$$L_N^E = \sum_{\alpha=1}^N L_\alpha^E = -i \sum_{\alpha=1}^N z e \vec{E} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} \quad (\text{II-2,8})$$



$$\begin{aligned}
L_{N+N_S} &= \sum_{1 \leq i < j \leq N_S} L'_{ij} + \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} L'_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} L'_{\alpha j} \\
&= i \sum_{1 \leq i < j \leq N_S} \frac{\partial u_{ij}}{\partial \vec{r}_i} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) + i \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\beta} \right) \\
&\quad + i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} \frac{\partial \phi_{\alpha j}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right)
\end{aligned}$$

(II-2,9)

A partir de  $\rho_{N+N_S}$  definimos la función de distribución reducida de  $\nu$  partículas B y  $l$  partículas S por

$$f_{\nu, l}(\vec{X}_1 \dots \vec{X}_\nu, \vec{x}_1 \dots \vec{x}_l; t) = \frac{N!}{(N-\nu)!} \frac{N_S!}{(N_S-l)!} \int d\vec{X}_{\nu+1} \dots d\vec{X}_N d\vec{x}_{l+1} \dots d\vec{x}_{N_S} \rho_{N+N_S}(t)$$

(II-2,10)

En particular, podemos considerar las funciones de distribución reducidas respecto del solvente:

$$f_{\nu, l}(\vec{X}_1 \dots \vec{X}_\nu, \vec{x}_1 \dots \vec{x}_l; t) = N! \frac{N_S!}{(N_S-l)!} \int d\vec{x}_{l+1} \dots d\vec{x}_{N_S} \rho_{N+N_S}(t)$$

(II-2,11)

que se refiere a la distribución de  $l$  partículas S en presencia de las  $N$  partículas B. A continuación vamos a escribir la jerarquía BBGKY para estas funciones de distribución reducidas en las que  $N$  permanece constante. Utilizando la descomposición (II-2,6), la ecuación de Liouville (II-2,4) puede escribirse

$$i\partial_t f_{N+N_S}(t) = \left\{ \sum_{j=1}^{N_S} L_j^0 + \sum_{\alpha=1}^N (L_\alpha^0 + L_\alpha^E) + \sum_{1 \leq i < j \leq N_S} L'_{ij} \right. \\ \left. + \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} L'_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} L'_{\alpha j} \right\} f_{N+N_S}(t)$$

(II-2,12)

que por integración directa lleva a

$$i\partial_t f_{N,e}(t) = N! \frac{N_S!}{(N_S - \ell)!} \int d\vec{x}_{\ell+1} \dots d\vec{x}_{N_S} \left\{ \sum_{j=1}^{N_S} L_j^0 + \sum_{\alpha=1}^N (L_\alpha^0 + L_\alpha^E) \right. \\ \left. + \sum_{1 \leq i < j \leq N_S} L'_{ij} + \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} L'_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} L'_{\alpha j} \right\} f_{N+N_S}(t)$$

(II-2,13)

Analícemos cada uno de los términos que aparecen en el segundo miembro de esta ecuación. En primer lugar, notemos que podemos descomponer

$$\sum_{j=1}^{N_S} L_j^0 = \sum_{j=1}^{\ell} L_j^0 + \sum_{j=\ell+1}^{N_S} L_j^0$$

(II-2,14)

Si  $j$  pertenece al subgrupo de índices  $(1, \dots, \ell)$ ,  $L_j^0$  no se ve afectado por la integración que aparece a su izquierda, de modo que dichos términos pueden sacarse fuera del signo integral. Si  $j$  pertenece al subgrupo  $(\ell+1, \dots, N_S)$  dichos términos se anulan idénticamente ya que

$$\int d\vec{x}_j L_j^0 f_{N+N_S}(t) = 0$$

(II-2,15)

El primer sumando del segundo miembro de (II-2,13) queda entonces

$$\sum_{j=1}^{\ell} N! \frac{N_S!}{(N_S - \ell)!} L_j^0 \int d\vec{x}_{\ell+1} \dots d\vec{x}_{N_S} f_{N+N_S}(t)$$

$$= \sum_{j=1}^{\ell} L_j^0 f_{N,\ell}(t) \quad (\text{II-2,16})$$

Consideremos ahora el término correspondiente al sumatorio  $\sum_{\alpha=1}^N (L_{\alpha}^0 + L_{\alpha}^E)$ . El mismo tipo de razonamiento nos lleva a que dicho término es equivalente a

$$\sum_{\alpha=1}^N (L_{\alpha}^0 + L_{\alpha}^E) f_{N,\ell}(t) \quad (\text{II-2,17})$$

El siguiente término es

$$N! \frac{N_S!}{(N_S - \ell)!} \int d\vec{x}_{\ell+1} \dots d\vec{x}_{N_S} \left\{ \sum_{i \in \{1, \dots, \ell\}} \sum_{j \in \{N_S\}} L'_{ij} \right\} f_{N+N_S}(t) \quad (\text{II-2,18})$$

Consideremos los casos siguientes

a) Tanto  $i$  como  $j$  pertenecen al subgrupo de índices  $(1, \dots, \ell)$ . En tal caso los términos correspondientes no se ven afectados por la integral, resultando

$$\sum_{i \in \{1, \dots, \ell\}} \sum_{j \in \{1, \dots, \ell\}} L'_{ij} f_{N,\ell}(t) \quad (\text{II-2,19})$$

b) Tanto  $i$  como  $j$  pertenecen al subgrupo  $(\ell+1, \dots, N_S)$ . Los términos correspondientes son nulos debido a que

$$\int d\vec{x}_i d\vec{x}_j L'_{ij} f_{N+N_S}(t) = 0. \quad (\text{II-2,20})$$

c) El subíndice  $i$  pertenece al subgrupo  $(1, \dots, \ell)$  pero  $j$  no. La contribución de estos términos es:

$$N! \frac{N_s!}{(N_s - \ell)!} \int d\vec{x}_{\ell+1} \dots d\vec{x}_{N_s} \sum_{i=1}^{\ell} \sum_{j=\ell+1}^{N_s} L'_{ij} f_{N+N_s}(t) \quad (\text{II-2,21})$$

Esta expresión puede escribirse como

$$\begin{aligned} N! \frac{N_s!}{(N_s - \ell)!} \int d\vec{x}_{\ell+1} \dots d\vec{x}_{N_s} (N_s - \ell) \sum_{i=1}^{\ell} L'_{i, \ell+1} f_{N+N_s}(t) \\ = \sum_{i=1}^{\ell} \int d\vec{x}_{\ell+1} L'_{i, \ell+1} f_{N, \ell+1}(t) \end{aligned} \quad (\text{II-2,22})$$

Estudiemos ahora el término conteniendo  $\sum_{\alpha \neq \beta \in N} L'_{\alpha\beta}$ .

Ninguno de los términos que aparecen en esta doble suma se ve afectado por la integral. Resulta, por tanto,

$$\sum_{\alpha \neq \beta \in N} L'_{\alpha\beta} f_{N, \ell}(t) \quad (\text{II-2,23})$$

Por último, estudiamos el término

$$\begin{aligned} N! \frac{N_s!}{(N_s - \ell)!} \int d\vec{x}_{\ell+1} \dots d\vec{x}_{N_s} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_s} L'_{\alpha j} f_{N+N_s}(t) \\ = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{\ell} L'_{\alpha j} f_{N, \ell}(t) + \sum_{\alpha=1}^N \int d\vec{x}_{\ell+1} L'_{\alpha, \ell+1} f_{N, \ell+1}(t) \end{aligned} \quad (\text{II-2,24})$$

Introduciendo estos resultados en (II-2,13) obtenemos la jerarquía BBGKY buscada

$$\begin{aligned}
i\partial_t f_{N,e}(t) = & \left\{ \sum_{j=1}^e L_j^0 + \sum_{\alpha=1}^N (L_\alpha^0 + L_\alpha^E) + \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ \alpha, \beta, \gamma, \delta \in e}} L'_{\alpha\gamma} + \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ \alpha, \beta, \gamma, \delta \in N}} L'_{\alpha\beta} \right. \\
& + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^e L'_{\alpha j} \left. \right\} f_{N,e}(t) + \left\{ \sum_{i=1}^e \int d\vec{k}_{e+1} L'_{i,e+1} + \right. \\
& \left. + \sum_{\alpha=1}^N \int d\vec{k}_{\alpha+1} L'_{\alpha,\alpha+1} \right\} f_{N,\alpha+1}(t)
\end{aligned}
\tag{II-2,25}$$

En esta ecuación, por construcción, no aparecen integraciones respecto de variables de partícula B, lo que implica que el operador  $\sum_{\alpha,\beta} L'_{\alpha\beta}$  es diagonal siempre en el número de partículas. En lenguaje diagramático esto significa que no aparecen vértices de las formas



Análogamente a lo expuesto en el apartado anterior, consideramos esta jerarquía de ecuaciones como los componentes de una ecuación matricial para la función de distribución vector  $\underline{f}(t)$ . El límite termodinámico en este caso viene definido por las condiciones

$$\left. \begin{aligned} N &\rightarrow \infty \\ N_s &\rightarrow \infty \\ \Omega &\rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{N_s}{\Omega} &= n_s = \text{cte} \\ \frac{N}{\Omega} &= n = \text{cte} \end{aligned}$$

La ecuación de Liouville matricial es:

$$i\partial_t \underline{f}(t) = \mathcal{L} \underline{f}(t) = \{ \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}^E + \mathcal{L}' \} \underline{f}(t)$$

donde  $\mathcal{L}$  es el operador matricial de Liouville y  $f(t)$  la función de distribución vector

$$f(t) \equiv \{ f_{N,\ell}(t) \} \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{II-2,27})$$

A continuación vamos a introducir las d.c.p. apropiadas para el presente problema. Escribiremos

$$f_{N,\ell}(t) = f_{N,0}(t) f_{0,\ell}(t) + g_{N,\ell}(t) \quad (\text{II-2,28})$$

siendo esta ecuación la que define  $g_{N,\ell}(t)$ . Esta función contiene, pues, todas las correlaciones entre las partículas B y las  $(\ell)$  partículas S, anulándose cuando estas correlaciones no existen. Introducimos ahora en (II-2,28) el desarrollo en d.c.p. de  $f_{0,\ell}(t)$  visto en el apartado anterior

$$f_{0,\ell}(t) = \sum_{\Gamma_{0+\ell}} p_{0,\ell}([\Gamma_{0+\ell}] ; t) \quad (\text{II-2,29})$$

Esta notación supone, como siempre, una partición arbitraria del conjunto  $(1, \dots, \ell)$ . En particular recordamos que

$$p_{0,\ell}([0_{0+\ell}] ; t) = \prod_{i=1}^{\ell} f_{0,1}(\vec{x}_i ; t) \quad (\text{II-2,30})$$

donde  $f_{0,1}(\vec{x}_i ; t)$  representa la función de distribución mono-particular del fluido o solvente. A su vez se tiene:

$$f_{N,0}(t) = N! \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N f_{N+N_0}(t)$$

(II-2,31)

Introduciendo (II-2,29) en (II-2,28) escribiremos:

$$f_{N,e}(t) = f_{N,0}(t) \sum_{\Gamma_{0+e}} P_{0,e}([\Gamma_{0+e}]|t) + g_{N,e}(t)$$

$$= f_{N,0}(t) P_{0,e}([0_{0+e}]|t) + f_{N,0}(t) \sum_{\Gamma_{0+e} \neq 0_{0+e}} P_{0,e}([\Gamma_{0+e}]|t) + g_{N,e}(t)$$

$$= f_{N,0}(t) P_{0,e}([0_{0+e}]|t) + \hat{g}_{N,e}(t)$$

(II-2,32)

donde hemos introducido

$$\hat{g}_{N,e}(t) = f_{N,0}(t) \sum_{\Gamma_{0+e} \neq 0_{0+e}} P_{0,e}([\Gamma_{0+e}]|t) + g_{N,e}(t)$$

(II-2,33)

Esta función contiene todas las correlaciones de las partículas solventes con las partículas brownianas, así como de las solventes entre sí. Desde luego,  $\hat{g}_{N,e}(t)$  puede descomponerse en suma de productos de funciones de distribución mono-particulares y funciones de correlación, pero el detalle de esta descomposición no lo necesitaremos aquí.

En la representación d.c.p. que acabamos de introducir será:

$$f(t) = \left\{ f_{N,0}(t) P_{0,e}([0_{0+e}]|t), \hat{g}_{N,e}(t) \right\} \quad (\text{II-2,34})$$

Volvamos a la ecuación de Liouville (II-2,26). Para una componente  $f_{N,e}(t)$  de  $f(t)$  la escribiremos:

$$i\partial_t f_{N,e}(t) = \sum_{r=0}^{\infty} \langle (N,e) | \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}^E + \mathcal{L}^I | (N,r) \rangle f_{N,r}(t) \quad (\text{II-2,35})$$

e introduciendo la descomposición (II-2,32),

$$i\partial_t \{ f_{N,0}(t) P_{0,e}([0_{0+e}]; t) + \hat{g}_{N,e}(t) \}$$

$$= \sum_{r=0}^{\infty} \langle (N,e) | \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}^E + \mathcal{L}^I | (N,r) \rangle \{ f_{N,0}(t) P_{0,r}([0_{0+r}]; t) + \hat{g}_{N,r}(t) \} \quad (\text{II-2,36})$$

De esta ecuación, utilizando las mismas ideas físicas que en el apartado anterior, es fácil pasar a dos ecuaciones de evolución, una para  $f_{N,0}(t) P_{0,e}([0_{0+e}]; t)$  y otra para  $\hat{g}_{N,e}(t)$ , sin más que considerar la creación y destrucción, a lo largo de la evolución del sistema, de correlaciones entre las partículas solventes y de las partículas solventes con las partículas brownianas.

Definimos ahora los operadores de "vacío",  $V$ , y "correlación",  $C$ , en la forma siguiente

$$V f(t) \equiv f_V(t) = \{ f_{N,0}(t) P_{0,e}([0_{0+e}]; t) \} \quad (\text{II-2,37})$$

$$C f(t) \equiv f_C(t) = \{ \hat{g}_{N,e}(t) \} \quad (\text{II-2,38})$$



Es evidente que estos operadores verifican

$$V + C = I$$

$$V^2 = V, \quad C^2 = C, \quad CV = VC = 0$$

(II-2,39)

por lo que  $V$  y  $C$  son operadores de proyección, del mismo tipo que los considerados en el apartado anterior. Se cumplirán además las relaciones

$$[\mathcal{L}^0, V] = [\mathcal{L}^0, C] = 0$$

(II-2,40)

$$[\mathcal{L}^E, V] = [\mathcal{L}^E, C] = 0$$

(II-2,41)

ya que ni evolución libre ni la acción del campo externo alteran las correlaciones existentes entre las partículas. Además, y debido a la definición de los operadores  $V$  y  $C$ , es también

$$[\mathcal{L}'(AB), V] = [\mathcal{L}'(AB), C] = 0$$

(II-2,42)

donde  $\mathcal{L}'(AB)$  representa aquella parte de  $\mathcal{L}'$  que contiene interacciones entre dos partículas brownianas.

Podemos entonces pasar de la ecuación matricial de Liouville al sistema de ecuaciones (II-1,36) y (II-1,37)

$$i\partial_t f_V(t) = V \mathcal{L} f_V(t) - i \int_0^t dz V \mathcal{L}' \exp\{-i\mathcal{C}\mathcal{L}z\} \mathcal{C} \mathcal{L}' f_V(t-z) \\ + V \mathcal{L}' \exp\{-i\mathcal{C}\mathcal{L}z\} f_C(0)$$

(II-2,43)

$$f_c(t) = -i \int_0^t dz \exp\{-izc\mathcal{L}\} C \mathcal{L}' f_c(t-z) + \exp\{-itc\mathcal{L}\} f_c(0)$$

(II-2,44)

donde las expresiones formales de los distintos operadores vienen dadas por (II-1,38-41). Notemos, sin embargo, que el significado de  $C$ ,  $V$  y  $\mathcal{L}$  es distinto en el presente contexto.

A continuación descomponemos

$$L_{N+N_S} = L_{N+N_S}^S + \gamma L_{N+N_S}^B$$

(II-2,45)

donde

$$L_{N+N_S}^S = -i \sum_{j=1}^{N_S} \frac{\vec{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} + i \sum_{1 \leq i < j \leq N_S} \frac{\partial w_{ij}}{\partial \vec{r}_j} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right)$$

$$+ i \sum_{j=1}^{N_S} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial \Phi_{\alpha j}}{\partial \vec{r}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j}$$

(II-2,46)

$$\gamma L_{N+N_S}^B = -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} - i \sum_{\alpha=1}^N z c \vec{E} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha}$$

$$+ i \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} \frac{\partial w_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\beta} \right) + i \sum_{j=1}^{N_S} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial \Phi_{\alpha j}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha}$$

(II-2,47)

o en forma más compacta:

$$L_{N+N_s}^S = \sum_{j=1}^{N_s} L_j^0 + \sum_{1 \leq j \leq i \leq N_s} L'_{ji} + \sum_{j=1}^{N_s} \sum_{\alpha=1}^N L_{\alpha j}^{1S}$$

(II-2,48)

$$\delta L_{N+N_s}^B = \sum_{\alpha=1}^N L_{\alpha}^0 + \sum_{\alpha=1}^N L_{\alpha}^E + \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq N} L'_{\alpha\beta} + \sum_{j=1}^{N_s} \sum_{\alpha=1}^N L_{\alpha j}^{1B}$$

(II-2,49)

donde los distintos símbolos introducidos se identifican fácilmente por comparación. Además, hemos introducido formalmente un parámetro  $\delta$  a fin de caracterizar los órdenes relativos de magnitud de  $L_{N+N_s}^S$  y  $L_{N+N_s}^B$ . Un sencillo análisis dimensional<sup>(38)</sup> muestra que  $\delta$  es del orden de

$$\left(\frac{N_s}{N}\right)^{1/2}$$

A la descomposición (II-2,45) le corresponde en el límite termodinámico

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^S + \delta \mathcal{L}^B$$

(II-2,50)

Haciendo uso de la identidad entre operadores

$$\exp\{z(A+B)\} = \exp\{zA\} + \int_0^z dx_1 \exp\{(z-x_1)A\} B \exp\{x_1(A+B)\}$$

(II-2,51)

con

$$A+B = -iC\mathcal{L} \quad ; \quad A = -iC\mathcal{L}^S$$

se obtiene un desarrollo del operador  $\exp\{-i\tau C Z\}$  en potencias de  $\tau$

$$\exp\{-i\tau C Z\} = \exp\{-i\tau C Z^0\} + \sum_{n=1}^{\infty} \tau^n \int_0^{\tau} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n$$

$$\exp\{-i(\tau - \tau_1) C Z^0\} (-iC Z^0) \exp\{-i(\tau_1 - \tau_2) C Z^0\} (-iC Z^0) \dots$$

$$\exp\{-i(\tau_{n-1} - \tau_n) C Z^0\} (-iC Z^0) \exp\{-i\tau_n C Z^0\}$$

(II-2,52)

Introducimos ahora las hipótesis básicas de nuestra teoría. Admitiremos que

$$\exp\{-i\tau C Z^0\} \rightarrow 0$$

(II-2,53)

para  $\tau$  mayor que cierto tiempo característico  $\tau_0$ . Esta propiedad debe entenderse que se verifica cuando el operador actúa sobre una función de las que aparecen a su derecha al introducir el desarrollo (II-2,52) en las ecuaciones maestras (II-2,43) y (II-2,44). El tiempo  $\tau_0$  es, desde luego, independiente de  $\tau$ , siendo función del alcance de los potenciales de interacción y de las densidades de partículas. Es, en definitiva, el tiempo de relajación de las partículas del fluido en presencia de las partículas brownianas fijas.

Veamos lo que implica (II-2,53). Comencemos por considerar el término de destrucción en (II-2,43)

$$V Z' \exp\{-i\tau C Z\} f_c(0) = V Z' \left\{ \exp\{-i\tau C Z^0\} + \right.$$

$$+ i \int_0^t dz \exp\{-i(t-z)CZ^s\} (-iCz^0) \exp\{-iCz^s\} + \dots \int_{\underline{u}} f_c(0)$$

(II-2,54)

El primer sumando será nulo para  $t > z_0$ , el segundo para  $t > 2z_0$ , etc. (Para ver esto, nótese que si  $t > 2z_0$ , siempre se tiene  $t-z > z_0$  ó,  $z > z_0$ ). Evidentemente, cuando se considera la acción de  $\exp\{-iCz^s\}$  sobre  $f_c(0)$ , la hipótesis (II-2,53) implica una restricción sobre las condiciones iniciales. Concretamente, las correlaciones iniciales existentes en el sistema deben ser tales que puedan ser destruidas rápidamente por la propia dinámica del sistema.

Analicemos a continuación el término de colisión

$$i \int_0^t dz V z' \exp\{-iCz^s\} C z' f_v(t-z)$$

$$= i \int_0^t dz V z' \exp\{-iCz^s\} + i \int_0^z dz_1 \exp\{-i(z-z_1)Cz^s\} (-iCz^0)$$

$$\exp\{-iCz_1^s\} + \dots \int_{\underline{u}} C z' f_v(t-z)$$

(II-2,55)

De nuevo, el primer sumando del integrando se anula para  $z > z_0$ , el segundo para  $z > 2z_0$ , etc.

La particularización de la ecuación (II-2,43) para  $f_{N,0}(t)$  da:

$$i \partial_t f_{N,0}(t) = \langle (N,0) | \mathcal{L} f_v(t) \rangle - i \int_0^t dz \langle (N,0) | \mathcal{L}' \exp\{-iCz^s\} C z' f_v(t-z) \rangle$$

$$+ \langle (N,0) | \mathcal{L}' \exp\{-iCz^s\} f_c(0) \rangle$$

(II-2,56)

Teniendo en cuenta que en el primer sumando

$$\langle (N,0) | \mathcal{L}^s f_v(t) \rangle = -i \sum_{\alpha=1}^N \int d\vec{x}_\alpha \frac{\partial \phi_{\alpha,1}}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} f_{N,0}(t) f_{0,s}(\vec{x}_\alpha, t) \quad (\text{II-2,57})$$

se anula por integración directa sobre la derivada, y que, por la misma razón, los otros dos sumandos se anulan si sustituimos el primer  $\mathcal{L}'$  por la izquierda por  $\mathcal{L}'^s$ , resulta

$$\begin{aligned} i\partial_t f_{N,0}(t) = & \gamma \langle (N,0) | \mathcal{L}^0 f_v(t) \rangle - i\gamma \int_0^t dz \langle (N,0) | \mathcal{L}'^0 \exp\{-i\mathcal{C}z\} \mathcal{C} \mathcal{L}' f_v(t-z) \rangle \\ & + \gamma \langle (N,0) | \mathcal{L}'^0 \exp\{-i\mathcal{C}z\} f_c(0) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-2,58})$$

Nosotros queremos estudiar esta ecuación en el límite  $\gamma \rightarrow 0$ , más exactamente, reteniendo hasta el orden  $\gamma^2$ . El significado de este desarrollo ha sido analizado por Mazur y Oppenheim<sup>(44)</sup> y por J.J. Brey.<sup>(35)</sup> Sin más que tomar  $t \gg 2\tau_B$ , es evidente que (II-2,58) queda en dicho límite:

$$\begin{aligned} i\partial_t f_{N,0}(t) = & \gamma \langle (N,0) | \mathcal{L}^0 f_v(t) \rangle \\ & - i\gamma \int_0^\infty dz \langle (N,0) | \mathcal{L}'^0 \exp\{-i\mathcal{C}z\} \mathcal{C} \mathcal{L}' f_v(t-z) \rangle \\ & - i\gamma^2 \int_0^\infty dz \int_0^z dz_1 \langle (N,0) | \mathcal{L}'^0 \exp\{-i(\mathcal{C}z_1) \mathcal{C} \mathcal{L}'^s \} (-i\mathcal{C}z^0) \\ & \exp\{-i\mathcal{C}z_1 \mathcal{C} \mathcal{L}'^s \} \mathcal{C} \mathcal{L}'^s f_v(t-z) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-2,59})$$

Supongamos ahora que el tiempo de relajación  $\tau_B$  es muy pequeño, comparado con nuestra escala macroscópica de observación, es decir comparado con la escala sobre la que varía  $f_{N,0}(t)$ . Dicho de otra forma, admitimos que  $f_{N,0}(t)$  puede considerarse como constante a lo largo de tiempos del orden de  $\tau_B$ . Es evidente, entonces, que en la ecuación (II-2,59) podemos sustituir en los dos términos  $f_v(t-\tau)$  por  $f_v(t)$ , y escribirla como:

$$i\partial_t f_{N,0}(t) = \gamma \langle (N,0) | \mathcal{L}^0 f_v(t) \rangle - i\gamma \int_0^\infty d\tau \langle (N,0) | \mathcal{L}^{10} \exp[-i\tau \mathcal{L}^S] \mathcal{C} \mathcal{L}^{1S} f_v(t) \rangle$$

$$- i\gamma^2 \int_0^\infty d\tau \langle (N,0) | \mathcal{L}^{10} \exp[-i\tau \mathcal{L}^S] \mathcal{C} \mathcal{L}^{10} f_v(t) \rangle$$

$$- i\gamma^2 \int_0^\infty d\tau \int_0^\tau d\tau_1 \langle (N,0) | \mathcal{L}^{10} \exp[-i(\tau-\tau_1) \mathcal{L}^S] (-i\mathcal{C} \mathcal{L}^{10}) \exp[-i\tau_1 \mathcal{L}^S] \mathcal{C} \mathcal{L}^{1S} f_v(t) \rangle$$

(II-2,60)

A fin de continuar, necesitamos concretar más el estado inicial del fluido y la concentración de partículas B. Vamos a admitir que nuestro sistema es muy diluido, en lo que a partículas B se refiere. Más explícitamente, admitimos que si  $d_\phi$ ,  $d_u$  y  $d_w$  son los alcances receptivos de los potenciales de interacción  $\phi$ ,  $u$  y  $w$ , se verifica

$$a) \quad \frac{N}{\Omega} d_\phi^3 \ll \frac{N_S}{\Omega} d_u^3$$

(II-2,61)

$$b) \quad \frac{N}{\Omega} d_w^3 \ll \frac{N_S}{\Omega} d_u^3$$

Estos límites presuponen el corto alcance de las interacciones B-S y S-S . Como consecuencia de estas hipótesis, si admitimos que el fluido estaba en equilibrio antes de introducir las partículas B , permanecerá en equilibrio después, es decir, las funciones de distribución reducidas del fluido no se verán afectadas por la presencia de las partículas B . Téngase en cuenta que este es, en el fondo, un problema de condiciones iniciales. Con la condición inicial dicha, podemos pues tomar

$$P_{0,e}([O_{0+e}] ; t) = P_{0,e}([O_{0+e}] ; e.g.) = \prod_{i=1}^e f_{0,i}(\bar{x}_i ; e.g.) \dots \dots \dots$$

(II-2,62)

Desde luego esta hipótesis está en cierto modo relacionada con la pequeñez de  $z_0$  , ya que la validez de ambas depende de la naturaleza de los potenciales de interacción y de las densidades.

Analicemos los distintos términos que aparecen en (II-2,60). Haciendo en el último de ellos, el cambio de variable  $z_2 = z - z_1$  podemos invertir el orden de integración y sustituir

$$\int_0^\infty dz \int_0^z dz_1 \longrightarrow \int_0^\infty dz_1 \int_{z_1}^\infty dz = \lim_{z_0 \rightarrow \infty} \int_0^{z_0} dz_1 \int_0^{z_0 - z_1} dz_2$$

ya que los recintos de integración definidos por  $\infty > z > z_1 > 0$  y  $\infty > z_1 > 0 ; \infty > z > z_1$  son iguales. Además, el  $z_1$  que aparece en el límite superior de la integral puede despreciarse utilizando la hipótesis (II-2.53), ya que el integrando contiene un factor  $\exp\{-i\epsilon z^2\}$  . Resulta así que este término puede escribirse

$$i\epsilon^2 \int_0^\infty dz \int_0^\infty dz_1 \langle (N,0) | z'^B \exp\{-i\epsilon z^2\} (-i\epsilon z^2) \exp\{-i z_1 \epsilon z^2\} \epsilon z'^S f_0(t) \rangle$$

(II-2,63)



Estimamos ahora separadamente las contribuciones de orden  $\lambda$  y orden  $\lambda^2$  a la ecuación (II-2,60). Los términos de primer orden en  $\lambda$  son:

$$\lambda \langle (N,0) | Z^0 f_v(t) \rangle - i\lambda \int_0^{\infty} dz \langle (N,0) | Z^0 \exp\{-izCZ^5\} CZ^{15} f_v(t) \rangle \quad (\text{II-2,64})$$

Teniendo en cuenta que

$$VZ^{05}C = 0$$

y (II-2,65)

$$VZ^E C = 0$$

resulta que la expresión (II-2,64) es equivalente a:

$$\lambda \langle (N,0) | Z^0 \left\{ 1 - i \int_0^{\infty} dz \exp\{-izCZ^5\} CZ^{15} \right\} f_v(t) \rangle \quad (\text{II-2,66})$$

Este resultado nos lleva a considerar expresiones de la forma

$$\begin{aligned} & \left\{ 1 - i \int_0^{\infty} dz \exp\{-izCZ^5\} CZ^{15} \right\} f_v(t) \\ &= \left\{ 1 - i \int_0^{\infty} dz \exp\{-izCZ^5\} CZ^{15} \right\} f_{N,0}(t) f_{0,v}(eq) \end{aligned} \quad (\text{II-2,67})$$

donde

$$f_{0,v}(eq) = \left\{ P_{0,c}([L_{0,tc}] ; eq) \right\} \quad (\text{II-2,68})$$

Para estudiar este término hemos de tener en cuenta que el operador entre corchetes no actúa sobre variables de las partículas B. Consideremos ahora un sistema constituido por las partículas solventes situadas en el campo creado por las partículas B fijadas en las posiciones  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ . El Hamiltoniano del sistema es

$$\mathcal{L}_{N_S}^S = \sum_{j=1}^{N_S} \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N_S} u_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} \phi_{\alpha j}(|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_j|)$$

(II-2,69)

y su operador de Liouville coincide con (II-2,46). Podemos escribir en el límite termodinámico

$$i\partial_t f_{N_S}^S(t) = \mathcal{L}^S f_{N_S}^S(t)$$

(II-2,70)

para lo cual hemos definido las funciones de distribución reducidas del fluido en el campo de las partículas B como

$$f_e^S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_e; t) = \frac{N_S!}{(N_S - e)!} \int d\vec{x}_{e+1} \dots d\vec{x}_{N_S} f_{N_S}^S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_S}; t)$$

(II-2,71)

donde

$$f_{N_S}^S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_S}; t) = \frac{f_{N+N_S}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_S}; t)}{f_{N,0}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N; t)}$$

(II-2,72)

Estas definiciones llevan a la relación

$$f_e^S(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_e; t) = \frac{f_{N+e}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_e; t)}{f_{N,0}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N; t)}$$

(II-2,73)

Observéese que  $f_{N_c}^s$  no es una verdadera función de distribución, sino una distribución condicionada de probabilidad, que depende paramétricamente de las posiciones  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ .

Definimos entonces en el límite termodinámico

$$V \underset{m}{f}_V^s \equiv \underset{m}{f}_V^s = \frac{V \underset{m}{f}_V^s(t)}{f_{N,0}(t)} \quad (\text{II-2,74})$$

$$V \underset{m}{f}_C^s \equiv \underset{m}{f}_C^s = \frac{V \underset{m}{f}_C^s(t)}{f_{N,0}(t)} \quad (\text{II-2,75})$$

El proyector  $C$  selecciona pues, no sólo las correlaciones S-S, sino también las correlaciones entre partículas solventes y partículas B. Admitiendo que estas correlaciones decaen de modo suficientemente rápido, podemos escribir la ecuación cinética (II-1-43) particularizada para el equilibrio. El resultado es

$$\begin{aligned} \underset{m}{f}_C^s(\text{eq}) &= -i \int_0^{\infty} dt \exp\{-itCZ^s\} C Z^s V \underset{m}{f}_V^s(\text{eq}) \\ &= -i \int_0^{\infty} dt \exp\{-itCZ^s\} C Z^s V \underset{m}{f}_{0,V}^s(\text{eq}) \end{aligned} \quad (\text{II-2,76})$$

Teniendo en cuenta que  $V + C = I$ , resulta:

$$\left\{ V - i \int_0^{\infty} dt \exp\{-itCZ^s\} C Z^s V \right\} \underset{m}{f}_{0,V}^s(t) = V \underset{m}{f}_V^s(\text{eq}) + C \underset{m}{f}_C^s(\text{eq}) = \underset{m}{f}^s(\text{eq}) \quad (\text{II-2,77})$$

donde  $f_{\mu}^s(\text{eq})$ , es la función de distribución vector correspondiente al fluido en equilibrio, en presencia de las partículas B fijas

$$f_{\mu}^s(\text{eq}) = \left\{ f_e^s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_e; \text{eq}) \right\}$$

$$f_e^s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_e; \text{eq}) = \frac{N_s!}{(N_s - e)!} \int d\vec{x}_{e+1} \dots d\vec{x}_{N_s} f_{N_s}^s(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_s}; \text{eq})$$

$$\propto \frac{N_s!}{(N_s - e)!} \int d\vec{x}_{e+1} \dots d\vec{x}_{N_s} \exp \left\{ -\beta \left( \sum_{j=1}^{N_s} \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{i < j} u_{ij} + \sum_{i=1}^e \sum_{j=1}^{N_s} \phi_{ij} \right) \right\}$$

(II-2,78)

Así pues, el término de orden  $\beta$  de nuestra ecuación queda

$$\beta \langle (N_0) | \mathcal{L}^0 f_{N_0}(t) f_{\mu}^s(\text{eq}) \rangle$$

(II-2,79)

Pasamos a analizar los términos de orden  $\beta^2$ . Utilizando las identidades

$$C \mathcal{L}^{00} V = 0 \quad ; \quad C \mathcal{L}^E V = 0$$

(II-2,80)

junto en el resultado (II-2,77); podemos escribir la suma de los dos términos de orden  $\beta^2$  como

$$-i\beta^2 \int_0^{\infty} dz \langle (N_0) | \mathcal{L}^{10} \exp\{-iz C \mathcal{L}^s\} C \mathcal{L}^0 f_{N_0}(t) f_{\mu}^s(\text{eq}) \rangle$$

(II-2,81)

Esta expresión es equivalente a

$$-i\beta^2 \int_0^{\infty} dz \langle (N_0) | \mathcal{L}^{10} \exp\{-iz \mathcal{L}^s\} \mathcal{L}^0 f_{N_0}(t) f_{\mu}^s(\text{eq}) \rangle$$

(II-2,82)

donde se ha eliminado los operadores de correlación. La razón para ello es la siguiente. Al eliminar  $C$ , lo que hacemos es añadir contribuciones con estados intermedios de vacío. Ahora bien, al mismo razonamiento utilizado en la teoría lineal<sup>(33)</sup>, permite resumar todas estas contribuciones. Dado que las funciones de distribución del fluido son de equilibrio, obtenemos entonces que todas las contribuciones con estados intermedios de vacío no producen ninguna aportación a la ecuación de evolución.

En resumen, la ecuación (II-2,60) toma la forma

$$i\partial_t f_{N,0}(t) = \int \langle (N,0) | \mathcal{L}^0 f_{N,0}(t) f_{\mu}^{S}(eq.) \rangle - i\int_0^t dt' \langle (N,0) | \mathcal{L}'^0 \exp\{-i\mathcal{L}^0(t-t')\} \mathcal{L}^0 f_{N,0}(t') f_{\mu}^{S}(eq.) \rangle \quad (\text{II-2,83})$$

Denominaremos a esta ecuación semi-cinética, ya que, como se ha puesto de manifiesto, las hipótesis cinéticas se han hecho sólo sobre el comportamiento del solvente. Es decir, (II-2,83) es una ecuación exacta de evolución en lo que a las partículas brownianas se refiere.

A continuación vamos a pasar a una notación más explícita. Tenemos en primer lugar

$$\int \langle (N,0) | \mathcal{L}^0 f_{N,0}(t) f_{\mu}^{S}(eq.) \rangle = \int \langle (N,0) | (\mathcal{L}^{00} + \mathcal{L}^E + \mathcal{L}'^0) f_{N,0}(t) f_{\mu}^{S}(eq.) \rangle$$

$$= \left\{ -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_{\alpha}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} - i \sum_{\alpha=1}^N \vec{z}_{\alpha} e \vec{E} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{\alpha}} + i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^N \frac{\partial \omega_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{\alpha}} \right\} f_{N,0}(t)$$

$$+ i \int d\vec{x}_1 \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial \Phi_{\alpha 1}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} f_{N,0}(t) f_1^s(\vec{x}_1, eq)$$

(II-2,84)

Al escribir esta expresión hemos utilizado que

$$i \sum \sum \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\beta} \right) = i \sum \sum \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha}$$

$$+ i \sum \sum \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\beta} = i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^N \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha}$$

(II-2,85)

Vamos a escribir (II-2,84) en la forma

$$\langle (N,0) | \mathcal{L}^0 f_{N,0}(t) f_1^s(eq) \rangle = -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} - i \sum_{\alpha=1}^N \vec{F}_{\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha}$$

(II-2,86)

donde hemos introducido

$$\vec{F}_{\alpha} = Ze \vec{E} - \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\alpha} - \int d\vec{x}_1 \frac{\partial \Phi_{\alpha 1}}{\partial \vec{R}_\alpha} f_1^s(\vec{x}_1, eq)$$

(II-2,87)

Este término representa las fuerzas actuantes sobre la partícula  $\alpha$  debidas al campo eléctrico, al resto de las partículas Brownianas y al fluido. Esta última aparece como un promedio sobre la función de distribución monoparticular del fluido.

Vamos a ver ahora que, debido a la alta dilución de las partículas brownianas en el sistema, la función de distribución  $f_1^s(\vec{x}_1, eq)$  que aparece en el último término de (II-2,87) puede considerarse que depende de la posición únicamente a través de  $|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|$ . En estas condiciones dicho término es nulo.

En efecto, dado el corto alcance de la interacción B-S, la expresión  $\frac{\partial \Phi_{\alpha 1}}{\partial \vec{R}_{\alpha}}$  será distinta de cero sólo en una región pequeña del espacio alrededor de  $\vec{R}_{\alpha}$ . Como las demás partículas B están muy alejadas, por término medio, debido a la alta diluición, las distancias  $|\vec{R}_{\beta} - \vec{r}_1|$  con  $\beta \neq \alpha$ , serán muy grandes. Como consecuencia de ello, las contribuciones asociadas con las potenciales de interacción  $\Phi_{\beta 1}$  que aparecen en  $f_1^0(\vec{r}_1; eq.)$  se vuelven despreciables. Dicha función de distribución monoparticular depende entonces únicamente de  $|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_1|$  en el rango del potencial de interacción  $\Phi_{\alpha 1}$ . Como consecuencia, el último término en (II-2,87) se anula por simetría.

A continuación vamos a estudiar el término de orden  $j^2$  en la ecuación (II-2,83). Este término contiene la expresión

$$\mathcal{L}^0 f_{N_0}(t) f_{N_s}^s(eq.) = (\mathcal{L}^{00} + \mathcal{L}^E + \mathcal{L}^{0s}) f_{N_0}(t) f_{N_s}^s(eq.) \quad (\text{II-2,88})$$

que nos lleva a considerar

$$\left\{ -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} - i \sum_{\alpha=1}^N z e \vec{E} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} + i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_s} \frac{\partial \Phi_{\alpha j}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \right. \\ \left. + i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial w_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \right\} f_{N_0}(t) f_{N_s}^s(eq.)$$

(II-2,89)

Haciendo actuar los distintos operadores tenemos

$$\left\{ -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \right\} f_{N_0}(t) f_{N_s}^s(eq.) = f_{N_s}^s(eq.) \left\{ -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} f_{N_0}(t) \right\} +$$

$$\begin{aligned}
& + f_{N_0}(t) \left\{ -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} \frac{1}{Z_{N_S}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)} \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_{i=1}^{N_S} \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i \in i' \in N_S} u_{ij} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} \phi_{\alpha j} \right] \right\} \right\} \\
& = f_{N_S}^s(\text{eq.}) \left\{ -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} f_{N_0}(t) \right\} + f_{N_0}(t) \left\{ i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} \frac{\beta \vec{p}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial \phi_{\alpha j}}{\partial \vec{R}_\alpha} f_{N_S}^s(\text{eq.}) \right\} \\
& = f_{N_S}^s(\text{eq.}) \left\{ -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} f_{N_0}(t) \right\} - f_{N_0}(t) \left\{ i \sum_{\alpha=1}^N (\vec{F}_\alpha - \vec{F}'_\alpha) \cdot \frac{\beta \vec{p}_\alpha}{M} f_{N_S}^s(\text{eq.}) \right\}
\end{aligned}$$

(II-2,90)

donde hemos utilizado de nuevo el límite de dilución de las partículas brownianas. En esta expresión

$$\vec{F}_\alpha - \vec{F}'_\alpha = - \sum_{j=1}^{N_S} \frac{\partial \phi_{\alpha j}}{\partial \vec{R}_\alpha} \quad (\text{II-2,91})$$

es la fuerza producida por las partículas de fluido sobre la partícula  $\alpha$ .

El primer término de (II-2,90) se anula al introducirlo en la expresión (II-2,83) sin más que tener en cuenta que

$$\exp \left\{ -i \mathcal{L}^s_{N+N_S} \right\} f_{N_S}^s(\text{eq.}) = f_{N_S}^s(\text{eq.}) \quad (\text{II-2,92})$$

y llevar a cabo un razonamiento idéntico al que llevó a anular el último término de (II-2,87). Análogamente, los términos segundo y cuarto de (II-2,89) dan asimismo contribuciones nulas. Téngase en cuenta que el  $\mathcal{L}'^0$  que aparece a la izquierda en el término de orden  $\beta^2$  de la ecuación (II-2,83) es obligatoriamente del tipo  $\mathcal{L}'^0(85)$



Nos queda pues únicamente

$$\left\{ i \sum_{\beta=1}^N \sum_{j=1}^{N_S} \frac{\partial \Phi_{\beta j}}{\partial \vec{R}_{\beta}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\beta}} \right\} \exp\{-i\tau L_{N+N_S}^S\} f_{N_S}^{(eq)} \left[ i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^{N_C} \frac{\partial \Phi_{\alpha i}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \cdot \left\{ \beta \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M} + \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \right\} f_{N,0}(t) \right]$$

(II-2,93)

Definimos en el límite termodinámico el tensor <sup>(35)</sup>

$$\overline{\overline{\Phi}}_{\beta\alpha} = \left\{ \Phi_{\beta\alpha}^{(e)} \right\}$$

(II-2,94)

con

$$\Phi_{\beta\alpha}^{(e)} = \left[ \left( \sum_{j=1}^{N_S} \frac{\partial \Phi_{\beta j}}{\partial \vec{R}_{\beta}} \right) \exp\{-i\tau L_{N+N_S}^S\} \left( \sum_{i=1}^{N_C} \frac{\partial \Phi_{\alpha i}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \right) f_{N_S}^{(eq)} \right]^{(e)}$$

(II-2,95)

Podemos escribir entonces el término en  $\beta^2$  de (II-2,83) como:

$$i \int_0^{\infty} d\tau \langle (N,0) | \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\beta}} \cdot \overline{\overline{\Phi}}_{\beta\alpha} \cdot \left\{ \beta \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M} + \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \right\} f_{N,0}(t) \rangle$$

(II-2,96)

o bien en forma más compacta:

$$i \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\beta}} \cdot \sum_{\alpha\beta} \left\{ \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M} + k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \right\} f_{N,0}(t)$$

(II-2-97)

donde se ha definido el tensor

$$\overline{\xi}_{\beta\alpha} = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} d\tau \langle (N,0) | \overline{\overline{\Phi}}_{\beta\alpha} \rangle$$

(II-2,98)

o más explícitamente

$$\overline{\xi}_{\beta\alpha} = T\text{-límite} \frac{1}{k_B T} \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_{N_s} \int_0^{\infty} d\tau (\vec{F}_\beta - \vec{F}_\beta) \exp\{-i\tau L_{N+N_s}\} (\vec{F}_\alpha - \vec{F}_\alpha) f_{N_s}^s(\text{eq.})$$

$$= T\text{-límite} \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} d\tau \langle \vec{F}_\beta (\vec{F}_\alpha(-\tau) - \vec{F}_\alpha) \rangle_{\text{eq.}}$$

(II-2,99)

En esta ecuación

$$\vec{F}_\alpha(-\tau) = \exp\{-i\tau L_{N+N_s}\} \vec{F}_\alpha(0)$$

(II-2,100)

En la última transformación en (II-2,99) hemos tenido en cuenta que

$$\langle \vec{F}_\beta (\vec{F}_\alpha(-\tau) - \vec{F}_\alpha) \rangle_{\text{eq.}} = \vec{F}_\beta \langle \vec{F}_\alpha(-\tau) \rangle_{\text{eq.}} - \vec{F}_\beta \vec{F}_\alpha = 0$$

(II-2,101)

Los resultados (II-2,86) y (II-2,97) permiten escribir la ecuación semi-cinética para la función de distribución de  $N$  partículas brownianas en el seno del solvente en la forma

$$\partial_t f_{N,0}(t) + \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_\alpha}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} + \vec{F}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} \right\} f_{N,0}(t) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\beta} \cdot \overline{\xi}_{\beta\alpha} \cdot \left\{ \frac{\vec{p}_\alpha}{M} + k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} \right\} f_{N,0}(t)$$

(II-2,102)

Esta ecuación coincide con la obtenida por Murphy y Aguirre<sup>(39)</sup> mediante el método de proyectores de Zwanzig generalizando el resultado de Mazo<sup>(40)</sup> (quien la había obtenido para  $N=2$  ).

Dicha ecuación fue obtenida asimismo por Deutch y Oppenheim<sup>(41)</sup> a partir de una ecuación de Langevin.

La obtención que ha sido llevada a cabo aquí permite profundizar en las hipótesis que es necesario hacer para su obtención. En particular resaltamos el hecho de que hemos admitido el decaimiento rápido de las correlaciones B-S y S-S pero no se ha afirmado nada sobre las correlaciones entre las partículas brownianas. En tal sentido la ecuación (II-2,102) es una ecuación de evolución exacta para la función de distribución de las partículas brownianas en el seno del solvente.

### II-3.- OBTENCION DE UNA EXPRESION FORMAL PARA LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

En este apartado vamos a aplicar la ecuación (II-2,102)\* al cálculo de la conductividad eléctrica en una solución electrolítica. Para ello consideraremos un sistema constituido por  $N$  partículas cargadas (iones) de masas  $M_\alpha$  y cargas  $Z_\alpha e$ , inmersas en un fluido (solvente) compuesto por partículas neutras de masa  $m$ . El sistema ocupa un volumen  $\Omega$  y se encuentra sometido a un campo eléctrico  $\vec{E}$ .

En el caso de que las masas de los iones sean grandes comparadas con las masas de las partículas solventes, ó más exactamente que se cumpla

$$f_\alpha \equiv \left( \frac{m}{M_\alpha} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (\alpha = 1, \dots, N) \quad (\text{II-3,1})$$

podemos generalizar directamente los resultados del apartado anterior y escribir la ecuación de evolución para la función de distribución de los iones en el seno del solvente como

$$i \partial_t f_N(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N; t) = D_N f_N(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N; t) \quad (\text{II-3,2})$$

siendo

$$D_N = -i \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_\alpha}{M_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} - i \sum_{\alpha=1}^N \vec{F}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} + i \sum_{\alpha, \beta} Z_\alpha Z_\beta \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\alpha} \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_\beta} + \frac{\vec{P}_\beta}{M_\beta} \right\} \quad (\text{II-3,3})$$

\* Esta ecuación es denominada usualmente en la bibliografía ecuación FPKK (Fokker-Planck-Klein-Kramers)

Aquí  $\bar{A} : \bar{B}$  es el producto contraído (escalar) de dos tensores, y la función de distribución de los iones se ha representado por  $f_N(t)$  en vez de  $f_{N,0}(t)$ .

Los términos  $\vec{F}_\alpha$  y  $\vec{F}_{\alpha\beta}$  están dados por las expresiones (II-2,87) y (II-2,99) respectivamente. Estos términos son precisamente los que tienen en cuenta el efecto del fluido sobre los iones.

Para poder realizar cálculos explícitos vamos a admitir ahora que la fuerza media sobre el ión  $\alpha$ ,  $\vec{F}_\alpha$ , procede de dos efectos diferenciados. Por un lado está la fuerza debida al campo externo, y por otro la fuerza ejercida sobre dicho ión por todos los demás iones, que representaremos por un potencial de fuerza media. Escribimos pues

$$\vec{F}_\alpha = Z_\alpha e \vec{E} - \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial \Psi_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_\alpha} \quad (\text{II-3,4})$$

Esta expresión puede entenderse aquí como una definición de  $\Psi_{\alpha\beta}$ . Este potencial de fuerza media tiene en cuenta que la interacción entre los dos iones  $\alpha$  y  $\beta$  tiene lugar en el seno del solvente.

Recordando sin embargo la expresión (II,2,87) para  $\vec{F}_\alpha$  es necesario aquí explicar la anterior expresión con algún detenimiento.

En la obtención de la ecuación (II,2,102) se ha admitido el corto alcance de los potenciales de interacción B-S y S-S. Sin embargo esta hipótesis no parece válida en el caso de sistemas conteniendo partículas cargadas. El potencial de interacción entre las partículas B y las partículas S no puede considerarse como un potencial de corto alcance, debido a efectos tales como la polarización del solvente en presencia de los iones.

Es posible, sin embargo, tratar este hecho en la forma siguiente. Admitimos que el potencial de interacción B-S puede descomponerse como suma de una parte de corto alcance y una parte de largo alcance. La parte de corto alcance es tratada en forma dinámicamente exacta en la ecuación (II-2,102). En cuanto a la parte de largo alcance, admitiremos que su único efecto es introducir una constante dieléctrica en el potencial de interacción ion-ion, permitiendo pasar de  $\omega_{\alpha\beta}$  en (II-2,87) a  $\gamma_{\alpha\beta}$  en (III-3,4). En este sentido es en el que decimos que la interacción descrita por  $\gamma_{\alpha\beta}$  tiene en cuenta el hecho de que se produce en el seno del solvente. Una hipótesis equivalente es utilizada por Resibois y Hasselle-Schuermanns en la referencia 16.

Vamos a descomponer el tensor de fricciones de los iones  $\alpha$  y  $\beta$  en la forma

$$\bar{\zeta}_{\alpha\beta} = \zeta_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} \bar{I} + \bar{\zeta}_{\alpha\beta}^{\prime} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (\text{II-3,5})$$

En esta expresión se ha puesto de manifiesto el término  $\bar{\zeta}_{\alpha\alpha}$  en que aparece explícitamente el coeficiente de fricción del ión  $\alpha$ . En adelante, cuando aparezca la expresión  $\bar{\zeta}_{\alpha\beta}^{\prime}$  se sobreentenderá que  $\alpha \neq \beta$ . Dicho término da cuenta de la llamada "interacción hidrodinámica".

Empleando las expresiones (II-3,4) y (II-3,5) escribimos la ecuación (II-3,2) en la forma:

$$i\partial_t f_N(t) = (D_N^I + D_N^E) f_N(t) \quad (\text{II-3,6})$$

donde

$$D_N^I = D_N^0 + D_N^I \quad (\text{II-3,7})$$

$$D_N^0 = \sum_{\alpha=1}^N D_{\alpha}^0 = \sum_{\alpha=1}^N \left[ -i \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} + i \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \cdot \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} + \frac{\vec{P}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right\} \right] \quad (\text{II-3,8})$$

$$D_N^I = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^N D_{\alpha\beta}^I = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^N \left[ i \frac{\partial \psi_{\alpha\beta}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} + i \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \cdot \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\beta}} + \frac{\vec{P}_{\beta}}{M_{\beta}} \right\} \right] \quad (\text{II-3,9})$$

$$D_N^E = \sum_{\alpha=1}^N D_{\alpha}^E = - \sum_{\alpha=1}^N -i Z_{\alpha} e \vec{E} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{\alpha}} \quad (\text{II-3,10})$$

Consideremos ahora que el campo externo aplicado, al que suponemos uniforme e independiente del tiempo, es suficientemente débil como para que el sistema, permanezca muy poco alejado del equilibrio. Vamos entonces a descomponer la función de distribución en la forma

$$f_N(t) = f_N^0 + \Delta f_N(t)$$

(II-3,11)

siendo  $f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N)$  la función de distribución de equilibrio de los iones en el seno del solvente, función que es solución estacionaria de la ecuación de evolución en ausencia de campo, es decir:

$$D_N^Z f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = 0 \quad (\text{II-3,12})$$

Puede mostrarse sin dificultad que esta función de distribución es

$$f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\beta \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}\right\} \exp\{-\beta \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)\} \quad (\text{II-3,13})$$

donde

$$\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \sum_{\beta=1}^N \Psi_{\alpha\beta}(\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta}) \quad (\text{II-3,14})$$

y

$$Z = \int d\vec{X}_1 \dots d\vec{X}_N f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \quad (\text{II-3,15})$$

La forma (II-3,13) es independiente de la forma del tensor de fricciones  $\vec{\zeta}_{\alpha\beta}$ .

Introduciendo la descomposición (II-3,11) en (II-3,6) podemos escribir esta ecuación en la forma:

$$i\partial_t \Delta f_N(t) = D_N^Z \Delta f_N(t) + D_N^E f_N^0 \quad (\text{II-3,16})$$

donde hemos retenido únicamente términos lineales en el campo externo.

La ecuación (II-3,16) puede resolverse formalmente llevando a la solución

$$\Delta f_N(t) = \exp\{-iD_N^Z t\} \Delta f_N(0) + \frac{1}{i} \int_0^t dt' \exp\{-i(t-t')D_N^Z\} D_N^E f_N^0 \quad (\text{II-3,17})$$



Aceptamos ahora que para  $t < 0$  el sistema se encontraba en equilibrio en ausencia de campo, siendo en  $t = 0$  cuando comienza a actuar el campo externo. Esto nos lleva a la condición inicial

$$f_N(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N; 0) = f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \Rightarrow \Delta f_N(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N; 0) = 0 \quad (\text{II-3,18})$$

Nosotros estamos interesados en calcular la corriente eléctrica macroscópica generada en el sistema para  $t > 0$ . Dicha corriente viene dada por el valor medio, con  $f_N(t)$ , de la expresión microscópica de la corriente  $\vec{J}$ ,

$$\vec{J} = \sum_{\alpha=1}^N \vec{J}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{e\vec{X}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \vec{p}_{\alpha} \quad (\text{II-3,19})$$

En consecuencia la densidad de corriente o corriente eléctrica por unidad de volumen de nuestro sistema será

$$\frac{\langle \vec{J}(t) \rangle}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \int d\vec{X}_1, \dots, d\vec{X}_N \vec{J} f_N(t) = \frac{1}{\Omega} \int d\vec{X}_1, \dots, d\vec{X}_N \vec{J} \Delta f_N(t) \quad (\text{II-3,20})$$

donde hemos tenido en cuenta que por simetría

$$\langle \vec{J} \rangle_0 = \int d\vec{X}_1, \dots, d\vec{X}_N \vec{J} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = 0 \quad (\text{II-3,21})$$

Introduciendo (II-3,17) en (II-3,20) y empleando la condición inicial (II-3,18) se obtiene

$$\frac{\langle \vec{J}(t) \rangle}{\Omega} = -i \Omega^{-1} \int d\vec{X}_1 \dots d\vec{X}_N \int_0^t dz \vec{J} U_N(t-z) D_N^E f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \quad (\text{II-3,22})$$

donde  $U_N(\tau)$  es el propagador del sistema en ausencia de campo, es decir

$$U_N(\tau) \equiv \exp\{-i\tau D_N^E\} \quad (\text{II-3,23})$$

Calculemos

$$\begin{aligned} D_N^E f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) &= -i \sum_{\alpha=1}^N e z_{\alpha} \vec{E} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{\alpha}} \left\{ \frac{1}{z} \exp\left[-\beta \left( \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \right] \right\} \\ &= i\beta \sum_{\alpha=1}^N \frac{e z_{\alpha}}{M_{\alpha}} \vec{p}_{\alpha} \cdot \vec{E} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \\ &= i\beta \vec{J} \cdot \vec{E} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = i\beta \sum_{j=x,y,z} J^j E^j f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \end{aligned} \quad (\text{II-3,24})$$

En la última expresión se han puesto de manifiesto las componentes cartesianas de los vectores  $\vec{J}$  y  $\vec{E}$ . Resulta entonces que (II-3,22) puede escribirse:

$$\frac{\langle J^{\mu}(t) \rangle}{\Omega} = \beta \Omega^{-1} \sum_{\nu=x,y,z} \int d\vec{X}_1 \dots d\vec{X}_N \int_0^t dz J^{\mu} U_N(t-z) J^{\nu} E^{\nu} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \quad (\text{II-3,25})$$

ó bien

$$\frac{\langle \vec{J}(t) \rangle}{\Omega} = \beta \Omega^{-1} \int d\vec{X}_1 \dots d\vec{X}_N \int_0^t d\tau \vec{J} U_N(t-\tau) (\vec{J}, \vec{E}) f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \quad (\text{II-3,26})$$

De acuerdo con la ley de Ohm, definimos el tensor conductividad eléctrica por unidad de volumen del sistema como:

$$\sigma_{\mu\nu} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle J^\mu(t) \rangle}{\Omega E^\nu} \quad (\text{II-3,27})$$

donde el límite de tiempo infinito se introduce para tener en cuenta que la conductividad eléctrica se mide una vez que se ha alcanzado el régimen estacionario.

De acuerdo con (II-3,26) será

$$\sigma_{\mu\nu} = \beta \Omega^{-1} \int_0^\infty d\tau \langle J^\mu(0) J^\nu(-\tau) \rangle_{eq.} \quad (\text{II-3,28})$$

siendo

$$J^\nu(-\tau) = U_N(\tau) J^\nu(0) \quad (\text{II-3,29})$$

La expresión (II-3,28) es formalmente análoga a la fórmula de Green-Kubo, aunque aquí aparece el operador  $D_N^Z$  en la definición del propagador  $U_N$  en vez del Liouvilliano interno (en ausencia de campo externo) del sistema.

Dada la isotropía de nuestro sistema definimos el coeficiente de conductividad eléctrica escalar como

$$\sigma = \frac{1}{3} \sum_{\nu=x,y,z} \sigma_{\nu\nu} \quad (\text{II-3,30})$$

resultando

$$\sigma = \frac{\beta \Omega^{-1}}{3} \sum_{\nu=x,y,z} \int_0^{\infty} d\tau \langle J^{\nu}(0) J^{\nu}(-\tau) \rangle_{eq} = \beta \Omega^{-1} \int_0^{\infty} d\tau \langle J^{\nu}(0) J^{\nu}(-\tau) \rangle_{eq} \quad (\text{II-3,31})$$

Si tenemos en cuenta ahora que la corriente total es una función aditiva de la corriente asociada a cada uno de los iones presentes en la solución, escribiremos de acuerdo con (II-3,19)

$$\sigma = \beta \Omega^{-1} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \int_0^{\infty} d\tau \langle J_{\alpha}(0) J_{\beta}(-\tau) \rangle_{eq} \quad (\text{II-3,32})$$

En esta expresión  $J_{\alpha}$  y  $J_{\beta}$  se refieren a las componentes de los vectores  $\vec{J}_{\alpha}$  y  $\vec{J}_{\beta}$  en la dirección del campo aplicado. A continuación vamos a descomponer la expresión (II-3,32) en dos partes, escribiendo

$$\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N = \sum_{\alpha=1}^N + \sum_{\substack{\alpha=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^N \sum_{\beta=1}^N \quad (\text{II-3,33})$$

Esta descomposición induce en (II-3,32) la descomposición siguiente

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_C$$

donde  $\sigma_A$  es la parte de autocorrelación, que tiene en cuenta la correlación temporal de cada ión consigo mismo, y vale

$$\sigma_A = \beta \Omega^{-1} \sum_{i=1}^{\mu} N_i \frac{z_i^2 e^2}{M_i} \int_0^{\infty} dt \int d\vec{X}_1 \dots d\vec{X}_N P_{ix} u_N(t) P_{ix} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \quad (\text{II-3,34})$$

A su vez,  $\sigma_C$  da cuenta de las correlaciones cruzadas entre los diferentes iones

$$\sigma_C = \beta \Omega^{-1} \sum_{i=1}^{\mu} \sum_{j=1}^{\mu} \frac{N_i N_j z_i z_j e^2}{M_i M_j} \int_0^{\infty} dt \int d\vec{X}_1 \dots d\vec{X}_N P_{ix} u_N(t) P_{jx} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) \quad (\text{II-3,35})$$

Para escribir estas dos últimas expresiones hemos empleado la expresión (II-3,19). En ella se suma respecto de las distintas especies de iones presentes en el sistema, de manera que por ejemplo es

$$\sum_{i=1}^{\mu} N_i = N \quad (\text{II-3,36})$$

Observéese que en (II-3,35) el índice  $i$  puede ser igual al  $j$  ya que ambas partículas, aunque diferentes pueden ser de la misma especie. Además, para fijar ideas, se ha supuesto que el campo externo aplicado tiene la dirección del eje  $x$ .

Las expresiones de  $\sigma_A$  y  $\sigma_C$  nos permiten introducir en forma natural la "variable dinámica escalar"

$$\phi_N^i = P_{ix} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N)$$

A partir de esta definición podemos introducir las variables reducidas correspondientes, de las cuales nos interesan particularmente las dos primeras, que se escriben

$$\Phi_1^i = N_i \int d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N P_{iX} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = P_{iX} f_1^0(\vec{X}_1) \quad (\text{II-3,38})$$

$$\Phi_2^i = N_i(N_j - \delta_{ij}) \int d\vec{X}_3 \dots d\vec{X}_N P_{iX} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = P_{iX} f_2^0(\vec{X}_1, \vec{X}_2) \quad (\text{II-3,39})$$

Es necesario destacar aquí que tanto  $\Phi_N^i$  como sus variables reducidas asociadas no son simétricas respecto a la permutación de especies entre sí (nótese el carácter singular que juega el superíndice  $i$  en (II-3,37)). Sin embargo, dado que el promedio de  $P_{iX}$  en el equilibrio es cero, es posible demostrar<sup>(42)</sup> que las variables  $\Phi_i^i$  obedecen la jerarquía BBGKY, siendo equivalente dicha jerarquía a la ecuación

$$-i \partial_t \Phi_N^i = \mathcal{D}_N^Z \Phi_N^i \quad (\text{II-3,40})$$

De dicha jerarquía se pasa, en el límite termodinámico a la ecuación matricial

$$-i \partial_t \bar{\Phi}^i = \mathcal{D}^Z \bar{\Phi}^i \quad (\text{II-3,41})$$

donde el operador matricial  $\mathcal{D}^Z$  se define a través de sus elementos de matriz mediante la propia jerarquía BBGKY, y<sup>(\*)</sup>

\*Aunque la notación sea parecida, no debe confundirse la definición (II-3,42) con (II-2,94).

$$\underline{\Phi}^i = \{ \Phi_s^i \}$$

(II-3,42)

En esta representación matricial, la componente de  $s$  partículas del "vector"  $\underline{\Phi}^i$  se representará por

$$\Phi_s^i = \langle s | \underline{\Phi}^i \rangle$$

(II-3,43)

Integrando formalmente (II-3,41) resulta:

$$\underline{\Phi}^i(-t) = \exp\{-it_d \mathcal{D}^2\} \underline{\Phi}^i(0) \equiv \mathcal{U}(t) \underline{\Phi}^i(0)$$

(II-3,44)

En notación matricial podemos escribir la expresión de  $\sigma_A$  como

$$\sigma_A = \beta \Omega^{-1} \sum_{i=1}^{\mu} N_i \frac{\bar{z}_i^2 e^2}{M_i^2} \int_0^{\infty} dt N_i^{-1} \int d\vec{X}_1 P_{ix} \langle 1 | \mathcal{U}(t) \underline{\Phi}^i(0) \rangle$$

(II-3,45)

donde se ha tenido en cuenta que el primer elemento del vector  $\mathcal{U}(t) \underline{\Phi}^i(0)$  es precisamente

$$T\text{-límite } N_i \int d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N \mathcal{U}_N(t) P_{ix} f_N^0(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N)$$

(II-3,46)

de igual forma, para  $\sigma_C$  tendremos

$$\sigma_C = \beta \Omega^{-1} \sum_{i=1}^{\mu} \sum_{j=1}^{\mu} N_i N_j \frac{\bar{z}_i \bar{z}_j e^2}{M_i M_j} \int_0^{\infty} dt N_i^{-1} \int d\vec{X}_1 P_{ix} \langle 1 | \mathcal{U}(t) \underline{\Phi}^i(0) \rangle$$

(II-3,47)

Recordemos que el límite termodinámico está automáticamente implícito en la representación matricial.

Vamos a realizar a continuación un desarrollo de  $\sigma_A$  y  $\sigma_C$  en el potencial de interacción. Para ello descompondremos  $\mathcal{D}^z$  según:

$$\mathcal{D}^z = \mathcal{D}^0 + \lambda \mathcal{D}' \quad (\text{II-3,48})$$

dónde se ha introducido el parámetro  $\lambda$  cuya finalidad viene explicada en el apartado (II-1). Mediante la relación (II-2,51) con  $A = -i\mathcal{D}^0$  y  $B = -i\lambda\mathcal{D}'$  podemos obtener, por iteración, el desarrollo de  $\mathcal{U}(t)$  en potencias de  $\lambda$ .

$$\mathcal{U}(t) = \mathcal{U}^0(t) + \sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{m-1}} dz_m$$

$$\mathcal{U}^0(t-z_1)(-i\mathcal{D}')\mathcal{U}^0(z_1-z_2)\dots\mathcal{U}^0(z_{m-1}-z_m)(-i\mathcal{D}')\mathcal{U}^0(z_m) \quad (\text{II-3,49})$$

Aquí  $\mathcal{U}^0(t)$  representa el operador matricial de evolución de los iones en el seno del solvente pero sin interaccionar entre sí

$$\mathcal{U}^0(t) \equiv \exp\{-it\mathcal{D}^0\} \quad (\text{II-3,50})$$

La introducción del desarrollo (II-3,49) en las expresiones de  $\sigma_A$  y  $\sigma_C$  conduce a un desarrollo de estas magnitudes en potencias de  $\lambda$ . En orden a fijar ideas sólo calcularemos explícitamente los diversos términos asociados a la parte de autocorrelación:



$$\begin{aligned}
\sigma_A = & \beta \Omega^{-1} \sum_{i=1}^{\mu} N_i \frac{z_i^2 e^2}{M_i^2} \int_0^{\infty} dt N_i^{-1} \int d\vec{X}_1 P_{ix} \left\{ \langle 1 | \mathcal{U}^0(t) \bar{\Phi}_{\frac{im}{i}}^i(0) \rangle \right. \\
& + \lambda \int_0^t dz_1 \langle 1 | \mathcal{U}^0(t-z_1) (-i\mathcal{D}') \mathcal{U}^0(z_1) \bar{\Phi}_{\frac{im}{i}}^i(0) \rangle \\
& \left. + \lambda^2 \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \langle 1 | \mathcal{U}^0(t-z_1) (-i\mathcal{D}') \mathcal{U}^0(z_1-z_2) (-i\mathcal{D}') \mathcal{U}^0(z_2) \bar{\Phi}_{\frac{im}{i}}^i(0) \rangle + \dots \right\}
\end{aligned}$$

(II-3, 51)

Teniendo en cuenta ahora que  $\mathcal{U}^0(t)$  es diagonal en el número de partículas se tiene

$$\langle 1 | \mathcal{U}^0(t) \bar{\Phi}_{\frac{im}{i}}^i(0) \rangle = \langle 1 | \mathcal{U}^0(t) | 1 \rangle \langle 1 | \bar{\Phi}_{\frac{im}{i}}^i(0) \rangle$$

(II-3, 52)

siendo

$$\langle 1 | \mathcal{U}^0(t) | 1 \rangle = \mathcal{U}_i(t) \equiv \exp \left\{ -it \mathcal{D}_i^0 \right\}$$

(II-3, 53)

y

$$\langle 1 | \bar{\Phi}_{\frac{im}{i}}^i(0) \rangle = N_i \int d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N P_{ix} f_N^0 = P_{ix} f_1^0(\vec{X}_i)$$

(II-3, 54)

donde

$$f_1^0(\vec{X}_i) = N_i \frac{\exp \left\{ -\beta \frac{P_i^2}{2M_i} \right\} \int d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N \exp \left\{ -\beta \psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \right\}}{\int d\vec{P}_i \exp \left\{ -\beta \frac{P_i^2}{2M_i} \right\} \int d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_N \exp \left\{ -\beta \psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \right\}}$$

(II-3, 55)

El término de orden  $\lambda^0$  en el desarrollo (II-3,51) es entonces

$$\sigma_A^0 = \beta \Omega^{-1} \sum_{i=1}^N N_i \frac{z_i^2 e^2}{M_i^2} G_i \quad (II-3,56)$$

con

$$G_i = N_i^{-1} \int_0^{\infty} dt \int d\vec{X}_i P_{ix} U_i^0(t) P_{ix} \rho_i^0(\vec{X}_i) \quad (II-3,58)$$

Este término será evaluado explícitamente en el apartado siguiente. La parte de autocorrelación  $\sigma_c$  no contiene término de orden  $\lambda^0$ , ya que como se observa en (II-3,47) el término de orden mínimo comienza con dos partículas por la derecha (orden  $\lambda^1$ ).

## II-4.- CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD A DILUICION INFINITA

Para llevar a cabo cálculos explícitos es conveniente introducir la transformada de Laplace respecto del tiempo. Escribimos dicha transformada en la forma

$$f(z) = \int_0^{\infty} dt \exp\{izt\} f(t) \quad (\text{II-4,1})$$

de modo que  $G_i$  puede escribirse entonces como

$$G_i = \lim_{iz \rightarrow 0^+} N_i^{-1} \int d\vec{X}_i P_{ix} R_i^0(z) P_{ix} f_i^0(\vec{X}_i) \quad (\text{II-4,2})$$

donde  $R_i^0(z)$  es el operador resolvente de la partícula  $i$  en ausencia de interacciones.

$$R_i^0(z) = -i [D_i^0 - z]^{-1} \quad (\text{II-4,3})$$

Introducimos ahora la transformada de Fourier respecto de las coordenadas de posición, definida como

$$\widetilde{f}(\vec{k}) \equiv \langle \vec{k} | f(\vec{R}_i) \rangle = \int d\vec{R}_i f(\vec{R}_i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \quad (\text{II-4,4})$$

La fórmula de inversión para un sistema finito viene dada por

$$f(\vec{R}_i) = \Omega^{-1} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \widetilde{f}(\vec{k}) \quad (\text{II-4,5})$$

donde  $\Omega$  es el volumen de dicho sistema. \*

Correspondientemente la transformada de Fourier de un operador  $O(\vec{R}_i)$  es

$$\langle \vec{k}' | O(\vec{R}_i) | \vec{k} \rangle = \Omega^{-1} \int d\vec{R}_i e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i} O(\vec{R}_i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \quad (\text{II-4,6})$$

Esta expresión puede considerarse como un elemento de matriz del operador  $O(\vec{R}_i)$  en el espacio de Fourier. Nótese que las funciones base de este espacio verifican las condiciones de ortonormalidad y cierre

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \Omega^{-1} \int d\vec{R}_i e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (\text{II-4,7})$$

$$I = \sum_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \quad (\text{II-4,8})$$

donde  $I$  es el operador identidad.

Empleando la transformada de Fourier puede escribirse (II-4,2) como

$$G_i = \lim_{iz \rightarrow 0^+} N_i^{-1} \sum_{\vec{k}} \int d\vec{R}_i P_{ix} \langle 0 | R_i^0(z) | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | f_i^0(\vec{R}_i) \rangle P_{ix} \quad (\text{II-4,9})$$

donde se ha introducido la condición de cierre (II-4,8). La definición (II-4,6) nos permite evaluar los elementos de matriz del operador  $R_i^0(z)$  :

$$\begin{aligned} \langle 0 | R_i^0(z) | \vec{k} \rangle &= \Omega^{-1} \int d\vec{R}_i [iD_i^0 - iz]^{-1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \\ &= \left[ i \frac{\vec{P}_i}{M_i} \cdot \vec{k} - \theta^{FP}(i) - iz \right]^{-1} \delta_{\vec{k}, 0} \end{aligned} \quad (\text{II-4,10})$$

siendo  $\mathcal{O}^{F.P.}(i)$  el operador de Fokker-Planck de la partícula  $i$

$$\mathcal{O}^{F.P.}(i) = \zeta_i \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \cdot \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\vec{p}_i}{M_i} \right\} \quad (\text{II-4,11})$$

Observése que (II-4,10) describe la evolución de la partícula  $i$  en ausencia de otros iones, llevando sin embargo un operador de Fokker-Planck que da cuenta de la interacción de dicha partícula con el solvente. Esta expresión es una consecuencia directa de la ecuación (II-2,1) que es la obedecida por la dinámica del sistema.

A su vez, se tiene, sin más que recordar (II-3,55)

$$N_i^{-1} \langle 0 | \rho_i^0(\vec{\Delta}_i) \rangle = \Psi_i^0(p_i) \quad (\text{II-4,12})$$

siendo  $\Psi_i^0(p_i)$  la función de distribución monoparticular de Maxwell-Boltzmann.

$$\Psi_i^0(p_i) = (2\pi M_i k_B T)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2M_i k_B T}\right\} \quad (\text{II-4,13})$$

Llevando estos resultados a (II-4,9) y efectuando la suma respecto de  $\vec{k}$  queda

$$G_i = \lim_{i\epsilon \rightarrow 0^+} \int d\vec{p}_i p_{ix} \left[ -\mathcal{O}^{F.P.}(i) - i\epsilon \right]^{-1} p_{ix} \Psi_i^0(p_i) \quad (\text{II-4.14})$$

Nos vemos así llevados a estudiar el problema de autovalores del operador de Fokker-Planck, o sea la ecuación

$$\zeta_i \frac{\partial}{\partial p_{ix}} \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial p_{ix}} + \frac{p_{ix}}{M_i} \right\} \Phi_n^0(p_{ix}) = \Lambda_n^0 \Phi_n^0(p_{ix}) \quad (\text{II-4,15})$$

La solución de dicha ecuación es <sup>(43)</sup>

$$\lambda_n^0 = -n \frac{\sum_i}{M_i} \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (\text{II-4,16})$$

$$\Phi_n^0(p_{ix}) \propto \exp\left\{-\frac{p_{ix}^2}{2M_i k_B T}\right\} H_n\left(\frac{p_{ix}}{\sqrt{2M_i k_B T}}\right) \quad (\text{II-4,17})$$

donde  $H_n(x)$  es el polinomio de Hermite de orden  $n$ . Este resultado nos permite escribir

$$\theta^{FP}(i) p_{ix} \Psi_1^0(p_i) = \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{p_i}{M_i} \right\} p_{ix} \Psi_1^0(p_i) = \sum_i \frac{\partial}{\partial p_{ix}} \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial p_{ix}} + \frac{p_{ix}}{M_i} \right\} p_{ix} \Psi_1^0(p_i) \quad (\text{II-4,18})$$

dada la última igualdad se sigue sin más que tener en cuenta (II-4,15) con  $n=0$  y recordar que  $H_0(x) = 1$  y por tanto

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial p_{iy}} \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial p_{iy}} + \frac{p_{iy}}{M_i} \right\} \Psi_1^0(p_{iy}) = 0 \quad (\text{II-4,19})$$

y lo mismo cambiando  $y$  por  $z$ .

Recordando ahora que  $H_1(x) = 2x$ , la ecuación (II-4,18) toma la forma:

$$\theta^{FP}(i) p_{ix} \Psi_1^0(p_i) = -\frac{\sum_i}{M_i} p_{ix} \Psi_1^0(p_i) \quad (\text{II-4,20})$$

Sin más que emplear la ecuación (II-4,15) ahora con  $n=1$ . Este resultado nos permite escribir

$$G_i = \int d\vec{p}_i p_{ix}^2 \left(\frac{M_i}{\sum_i}\right) \Psi_1^0(p_i) = \frac{M_i^2 k_B T}{\sum_i} \quad (\text{II-4,21})$$

Substituyendo esta expresión en (II-3,56) obtenemos finalmente

$$\sigma_A^0 = \sum_{i=1}^{\mu} n_i \frac{z_i^2 e^2}{\zeta_i}$$

(II-4,22)

Esta es la expresión de la conductividad eléctrica de la solución electrolítica a dilución infinita, es decir, en ausencia de interacción entre los iones. Aquí  $n_i = N_i / \Omega$  es la densidad de iones de la especie  $i$  presentes en la solución.

Evidentemente al no tener en cuenta este término la interacción entre los iones, no aparecen contribuciones asociadas a los efectos de relajación y electroforesis, ya que como se vio en la primera parte de esta memoria son precisamente las interacciones entre los iones las causantes de dichos efectos.

Los términos asociados a los efectos de relajación y electroforesis en el desarrollo de la conductividad que estamos realizando deberán aparecer por tanto a partir de los términos de orden  $\lambda$  en la expresión (II-3,51) para  $\sigma_A$  y en la correspondiente para  $v_c$ .

## II-5 OBTENCION DEL TERMINO DE RELAJACION EN LA LEY LIMITE DE ONSAGER.

A continuación vamos a estudiar los términos superiores del desarrollo en  $\lambda$  (II-3,51). Dado que nuestro interés se centra en la obtención, mediante un tratamiento puramente microscópico, del término de relajación de la ley límite de Onsager, no vamos a necesitar realizar el cálculo explícito de todas las contribuciones, cosa que por otro lado sería imposible desde su punto de vista práctico.

Será pues necesario en primer lugar establecer un criterio que permita seleccionar las contribuciones que es necesario retener a fin de estudiar los términos que hemos dicho.

En este sentido es bien sabido que el problema fundamental que aparece cuando se estudian sistemas compuestos por partículas cargadas consiste en que las diferentes contribuciones asociadas con los desarrollos perturbativos divergen debido al largo alcance del potencial de interacción de Coulomb.

En la teoría de equilibrio de plasmas y electrolitos tal dificultad se supera mediante la resumación de un tipo particular de contribuciones denominadas "contribuciones ring"<sup>(10)</sup>. Un procedimiento análogo va a ser necesario también en el cálculo de coeficientes de transporte para estos sistemas.

Veamos como podemos seleccionar las "contribuciones ring" que luego deberán ser sumadas a fin de obtener el resultado buscado.

En primer lugar descomponemos el operador  $\mathcal{D}'_N$  en sus partes diagonal y no diagonal en el número de partículas:

$$\mathcal{D}'_N = \mathcal{D}'_N(D) + \mathcal{D}'_N(ND) \quad (\text{II-5-1})$$



siendo  $\mathcal{D}'_N(0)$  por definición, la parte de  $\mathcal{D}'_N$  diagonal en el número de partículas, es decir

$$\langle (r) | \mathcal{D}'_N(0) | (r) \rangle = \delta_{r,r} \langle (r) | \mathcal{D}'_N | (r) \rangle \quad (\text{II-5,2})$$

Correspondientemente los elementos de  $\mathcal{D}'_N(ND)$  conectan un estado de  $S+1$  partículas con un estado de  $S$  partículas. Este operador lleva pues asociado un factor densidad efectivo. Sus elementos de matriz tienen la forma

$$\int d\vec{x}_k D_{ik} \dots \quad (\text{II-5,3})$$

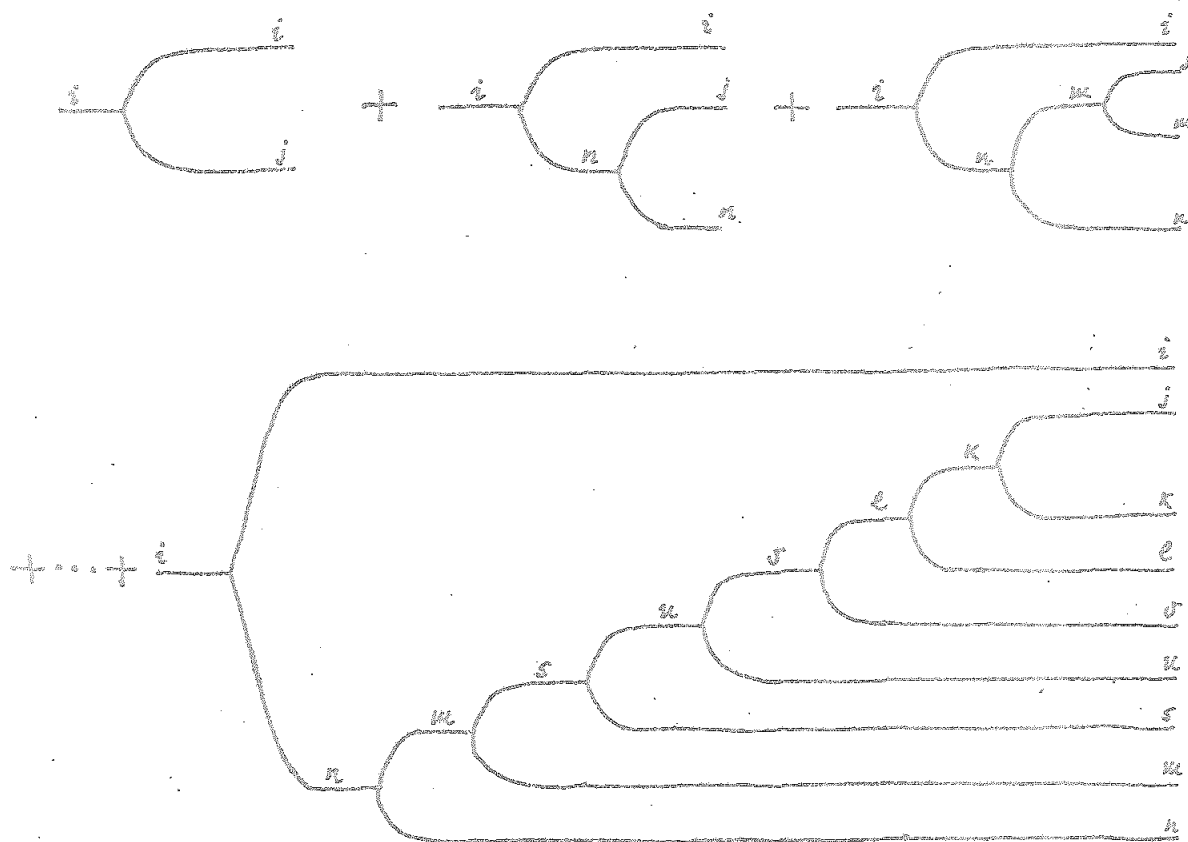
y se representan diagramáticamente por vértices de tipo B. (fig. II-1,3). Por el contrario,  $\mathcal{D}'_N(0)$  no introduce factores densidad y sus elementos de matriz están formados por operadores  $D'_{ij}$  viniendo representados por vértices de tipo A (fig. II-1,2).

Una vez introducida la descomposición (II-6,1) en las expresiones de cada uno de los términos del desarrollo en  $\mathcal{K}$  de  $\sigma_A$  y  $\sigma_C$  las distintas contribuciones pueden clasificarse por su orden en la densidad, dado por el número de operadores  $\mathcal{D}'_N(ND)$  que aparece en cada una de ellas.

De todas las contribuciones a  $\sigma_A$  y  $\sigma_C$  estamos interesados en retener sólo una clase muy particular: aquellas que involucran en cada orden en  $\mathcal{K}$  el máximo número de partículas posibles. Dicho de otra forma, estudiaremos aquellas contribuciones en que cada vez que aparece un vértice de interacción (y por tanto un  $\mathcal{K}$ ) aparece una nueva partícula (y por lo tanto un factor de densidad). Desde un punto de vista formal esta condición se traduce en que en las contribuciones que vamos a retener aparecen únicamente operadores de interacción no diagonales.

Este tipo particular de contribuciones se denomina "contribuciones ring" y su ley de formación es análoga a la utilizada en la teoría de equilibrio.

Sin embargo, para nuestro propósito no va a ser necesario que retengamos todas las "contribuciones ring". Un análisis detallado de dichas contribuciones se lleva a cabo en la referencia 20 y nosotros no profundizaremos en él. Retendremos sólo dos tipos particulares de contribuciones al desarrollo de  $\mathcal{U}(H)$  dado por (II-3,49). El primero de dichos tipos viene representados diagramáticamente por la cadena



(fig. II-5,1)

Como puede observarse, en todos estos diagramas, la única interacción de la partícula  $i$  tiene lugar en el último vértice por la izquierda, es decir esta partícula solo interacciona en la última colisión.

Vamos a estudiar a continuación el estado inicial de cada contribución. En general, en el desarrollo (II-4,18) se tiene

$$N_i^{-1} \langle s | \overline{\Phi}_s^i(0) \rangle = P_{ix} \prod_{k=1}^s \Psi_k^0(p_k) g_s^0(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_s)$$

(II-5,4)

donde  $g_s^0(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_s)$  es la función de distribución de pares de iones en el espacio configuración.

En el caso particular de  $g_2^0(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$  se puede ver a partir de (II-3,43) que es:

$$N_i N_j g_2^0(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = N_i N_j \frac{\int d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_N e^{-\beta \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)}}{\int d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_N e^{-\beta \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)}} \quad (\text{II-5,5})$$

Esta función tiende a la unidad cuando la separación entre las partículas tiende a infinito.

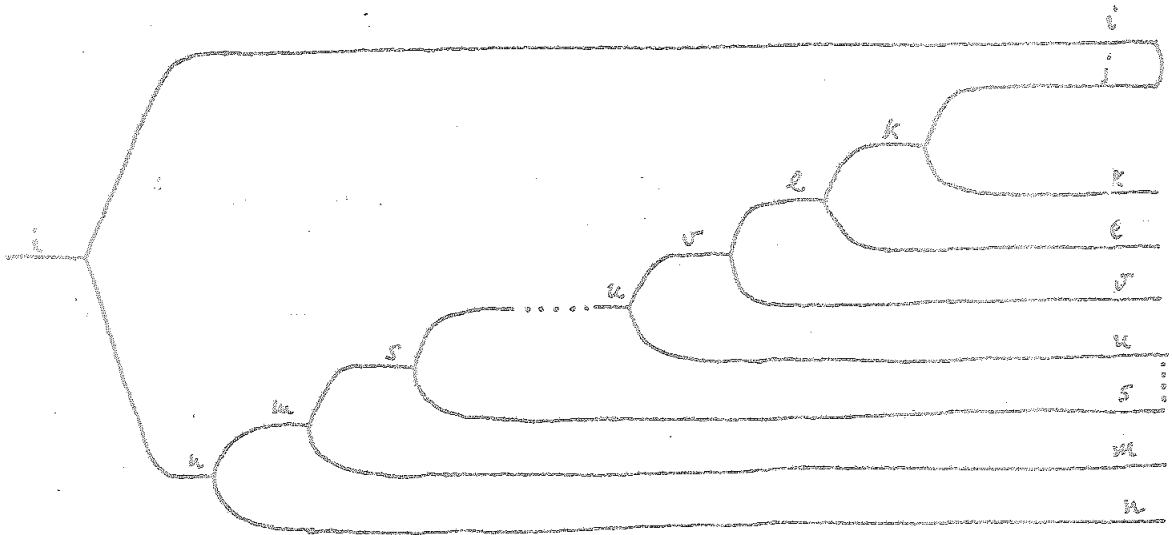
Vamos a introducir ahora un desarrollo en cluster mediante las funciones de correlación de pares en el equilibrio.

Escribiremos:

$$N_i^{-1} \langle 2 | \overline{\Phi}_2^i(0) \rangle = P_{ix} \Psi_1^0(p_i) \Psi_1^0(p_j) \{ 1 + h_{ij}^0(R_{ij}) \} \quad (\text{II-5,6})$$

$$N_i^{-1} \langle 3 | \overline{\Phi}_3^i(0) \rangle = P_{ix} \Psi_1^0(p_i) \Psi_1^0(p_j) \Psi_1^0(p_n) \{ 1 + h_{ij}^0 + h_{in}^0 + h_{jn}^0 + h_{ijn}^0 \} \quad (\text{II-5,7})$$

De todas las contribuciones asociadas a estas posibles condiciones iniciales, vamos a retener sólo aquellas en que la partícula  $i$  y la partícula  $j$  están inicialmente correlacionadas. Diagramáticamente el término general del desarrollo que retenemos viene dado en la figura II-5,2,



(fig. II-5,2)

donde la línea que conecta inicialmente a las líneas y representa una función de correlación inicial entre ellas.

La contribución asociada a la cadena diagramática cuyo término general se representa en la figura (II-6,2) se puede escribir como:

$$\sigma_A^1 = \beta \Omega^{-1} \sum_{i=1}^{\mu} \frac{N_i z_i^2 e^2}{M_i^2} \int d\vec{p}_i p_{ix} T_i \tag{II-5,8}$$

donde

$$T_i = \int_{j=1}^{\mu} N_j \int d\vec{R}_j \int d\vec{X}_j \int_0^{\infty} dt \int_0^t dz_1 U_i^0(t-z_1) (-iD_{ij}^0) U_{ij}^0(z_1) \Psi_i^0(p_i) \Psi_i^0(p_j) h_{ij}^0(R_{ij}) p_{ix}$$

$$+ \sum_{j=1}^{\mu} \sum_{n=1}^{\mu} N_n N_j \int d\vec{R}_j \int d\vec{X}_j \int d\vec{X}_n \int_0^{\infty} dt \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 U_i^0(t-z_1) (-iD_{in}^0) U_{in}^0(z_1-z_2) (-iD_{jn}^0) U_{ijn}^0(z_2) \Psi_i^0(p_i) \Psi_i^0(p_j)$$

$$p_{ix} \Psi_i^0(p_n) h_{ij}^0(R_{ij}) + \sum_{j=1}^{\mu} \sum_{n=1}^{\mu} \sum_{m=1}^{\mu} N_n N_j N_m \int d\vec{R}_j \int d\vec{X}_j \int d\vec{X}_n \int d\vec{X}_m \int_0^{\infty} dt \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \int_0^{z_2} dz_3 U_i^0(t-z_1) (-iD_{in}^0)$$

$$U_{in}^0(z_1-z_2) (-iD_{nm}^0) U_{imn}^0(z_2-z_3) (-iD_{mj}^0) U_{imnj}^0(z_3) \Psi_i^0(p_i) \Psi_i^0(p_j) \Psi_i^0(p_n) \Psi_i^0(p_m) h_{ij}^0(R_{ij}) p_{ix} + \dots$$

(II-5,9)

Para realizar cálculos explícitos introduzcamos la transformada de Fourier y mediante la utilización sucesiva de las condiciones de cierre y el cálculo explícito de las transformadas de cada uno de los operadores que aparece en (II-5,9) escribiremos esta expresión como:

$$T_i = \sum_{j=1}^{\mu} \sum_{\vec{k}} N_j \int d\vec{p}_j \int_0^{\infty} dt \int_0^t dz U_i^0(t-z; 0) \{ -i D'_{ij}(\vec{k}) \} G_{ij}(z_1; \vec{k}, -\vec{k}) P_{i;x} \Psi_i^0(p_j) \Psi_i^0(p_j) G_{ij}^0(-\vec{k}) \quad (\text{II-5,10})$$

donde:

$$G_{ij}(z_1; \vec{k}, -\vec{k}) = U_{ij}^0(z_1; \vec{k}, -\vec{k}) + \sum_{h=1}^{\mu} N_h \int_0^{z_1} dz_2 \int d\vec{p}_h U_{ih}^0(z_1-z_2; \vec{k}, -\vec{k}) \{ -i D'_{hh}(\vec{k}) \} \Psi_h^0(p_h) \\ U_{ij}^0(z_2; \vec{k}, -\vec{k}) + \sum_{n=1}^{\mu} \sum_{m=1}^{\mu} N_n N_m \int_0^{z_1} dz_2 \int_0^{z_2} dz_3 \int d\vec{p}_n \int d\vec{p}_m U_{in}^0(z_1-z_2; \vec{k}, -\vec{k}) \{ -i D'_{nn}(\vec{k}) \} \Psi_n^0(p_n) \\ U_{im}^0(z_2-z_3; \vec{k}, -\vec{k}) \{ -i D'_{mm}(\vec{k}) \} \Psi_m^0(p_m) U_{ij}^0(z_3; \vec{k}, -\vec{k}) + \dots \quad (\text{II-5,11})$$

y además

$$U_i^0(t; 0) = \exp \{ t \theta^{FP}(i) \} \quad (\text{II-5,12})$$

$$U_{ij}^0(t; \vec{k}, -\vec{k}) = \exp \left\{ -it \left[ \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{k} - \frac{\vec{p}_j}{m_j} \cdot \vec{k} + i \theta^{FP}(j) + i \theta^{FP}(i) \right] \right\} \quad (\text{II-5,13})$$

$$-i D'_{ij}(\vec{k}) = \Omega^{-1} \int d\vec{R}_{ij} \{ -i D'_{ij}(R_{ij}) \} \exp \{ i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij} \} \quad (\text{II-5,14})$$

$$G_{ij}^0(-\vec{k}) = \Omega^{-1} \int d\vec{R}_{ij} \exp \{ -i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij} \} G_{ij}^0(R_{ij}) \quad (\text{II-5,15})$$

Introduzcamos la transformada de Laplace definida en (II-4,1). Recordando la propiedad del producto de convolución generalizado respecto de dicha transformada, podemos escribir:

$$T_i = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{j=1}^{\mu} \int_{\vec{k}} N_j \int d\vec{p}_j R_i^0(z; 0) \{ -i D'_{ij}(\vec{k}) \} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\mu} N_n \int d\vec{p}_n R_{in}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) \right. \\ \left. \{ -i D_{nn}(\vec{k}) \} \Psi_n^0(p_n) + \sum_{n=1}^{\mu} N_n \int d\vec{p}_n R_{in}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) \{ -i D_{nn}(\vec{k}) \} \Psi_n^0(p_n) \sum_{m=1}^{\mu} N_m \int d\vec{p}_m \right. \\ \left. R_{im}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) \{ -i D_{mm}(\vec{k}) \} \Psi_m^0(p_m) + \dots \right] R_{ij}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) P_{ix} \Psi_i^0(p_i) \Psi_i^0(p_j) \Psi_{ij}^0(-\vec{k}) \quad (\text{II-5,16})$$

donde se tiene

$$R_i^0(z; 0) = \int_0^{\infty} dt \exp\{izt\} U_i^0(t; 0) = [-\theta^{F.P.}(i) - iz]^{-1} \quad (\text{II-5,17})$$

$$R_{ij}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) = \int_0^{\infty} dt \exp\{izt\} U_{ij}^0(t; \vec{k}, -\vec{k}) \\ = \left[ i \frac{\vec{p}_i}{M_i} \vec{k} - i \frac{\vec{p}_j}{M_j} \vec{k} - \theta^{F.P.}(i) - \theta^{F.P.}(j) - iz \right]^{-1} \quad (\text{II-5,18})$$

La expresión (II-5,15) es general y no implica ningún modelo particular de interacción.

Recordando la expresión (II-3,9) podemos escribir:

$$\{ -i D'_{ij}(R_{ij}) \} = \{ -i D'_{ij}(R_{ij}) \}^c + \{ -i D'_{ij}(R_{ij}) \}^s \quad (\text{II-5,19})$$

El primer sumando del segundo miembro da cuenta de la interacción media ion-ion en el seno del solvente mientras que el segundo sumando representa la interacción hidrodinámica. Dado que estamos interesados en este apartado en el efecto de relajación deberemos retener solo el primer sumando de (II-5,19) en la cadena de interacciones que aparece en (II-5,16). Escribiremos explícitamente

$$\{-iD'_{ij}(R_{ij})\}^0 = \frac{\partial}{\partial R_{ij}} \left( \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon R_{ij}} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial P_i} \quad (\text{II-5,20})$$

de modo que se tiene:

$$\begin{aligned} \{-iD'_{ij}(\vec{R}_{ij})\}^0 &= \left\{ \Omega^{-1} \int d\vec{R}_{ij} \frac{\partial}{\partial R_{ij}} \left( \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon R_{ij}} \right) \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}\} \right\} \cdot \frac{\partial}{\partial P_i} \\ &= -i \frac{4\pi Z_i Z_j e^2}{\Omega \epsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial P_i} \end{aligned} \quad (\text{II-5,21})$$

La expresión (II-5,20) implica que tomamos como potencial de interacción media entre iones un potencial de Coulomb, apareciendo explícitamente la constante dieléctrica del solvente

A su vez empleamos la función de correlación de pares de iones en el equilibrio dada por la teoría de Debye-Hückel y que aparece en (I-4,9), de forma que tenemos, a partir de (II-5,13):

$$G_{ij}^0(\vec{k}) = \frac{4\pi/3 Z_i Z_j e^2}{\epsilon \Omega (k^2 + k_D^2)} \quad (\text{II-5,22})$$

Una vez introducidas estas expresiones en (II-5,15), vamos a estudiar la actuación del operador  $R_{ij}^0(z; \vec{k}, -\vec{k})$  sobre las funciones que tiene a su derecha. En el apéndice A se demuestra que en el límite de  $\vec{k}$  pequeños se tiene:

$$R_{ij}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) P_{ix} \psi_i^0(P_i) \psi_j^0(P_j) = i k_x \left( \frac{M_i}{\beta \epsilon_i} \right) \left[ \frac{k^2}{\beta} \nu_{ij} - iz \right]^{-1} \psi_i^0(P_i) \psi_j^0(P_j) \quad (\text{II-5,23})$$

donde se ha introducido

$$V_{ij} = \frac{1}{\xi_i} + \frac{1}{\xi_j} \quad (\text{II-5,24})$$

Empleando este resultado es inmediato comprobar que en el límite de  $\vec{k}$  pequeños se verifica:

$$N_n \int d\vec{P}_n R_{in}^0(\vec{z}; \vec{k}, -\vec{k}) \left\{ -ik \frac{4\pi Z_n^2 e^2}{\Omega \epsilon k^2} \right\} \frac{\partial}{\partial \vec{P}_n} \Psi_1^0(P_n) \Big|_{P_n}^{\infty} = -C_n \left[ \frac{k^2}{\beta} v_{in} - iz \right]^{-1} \Psi_1^0(P_i) \quad (\text{II-5,25})$$

con

$$C_n = \frac{n_n 4\pi Z_n^2 e^2}{\epsilon \xi_n} \quad (\text{II-5,26})$$

donde se ha tenido en cuenta que:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{P}_n} \Psi_1^0(P_n) = -\frac{\beta}{M_n} \vec{P}_n \Psi_1^0(P_n) \quad (\text{II-5,27})$$

Todos estos resultados nos van a permitir escribir la expresión (II-5,15) como:

$$T_i^c = \lim_{iz \rightarrow 0^+} \sum_{j=1}^n \sum_{\vec{k}} \frac{N_j (4\pi Z_j^2 e^2)^2 \beta}{\Omega^2 \epsilon^2 (k_0^2 + k^2) k^2} \vec{k} \cdot \left\{ k_x \frac{M_i}{\beta \xi_i} \left[ \frac{k^2}{\beta} v_{ij} - iz \right]^{-1} \right\} \quad (\text{II-5,28})$$

$$\int d\vec{P}_j R_{ij}^0(z; 0) \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \Psi_1^0(P_i) \Psi_1^0(P_j) \left\{ \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^n C_n \left[ \frac{k^2}{\beta} v_{in} - iz \right]^{-1}} \right\}$$

donde se ha empleado la relación:

$$(1+a)^{-1} = 1 - a + a^2 - \dots \quad (\text{II-5,29})$$



Si tenemos ahora en cuenta de nuevo (II-5,27) y (II-4,18) podemos escribir (II-5,28) como:

$$T_i^c = - \sum_{j=1}^N \frac{n_j (4\pi z_j z_i e^2)^2 \beta^2 n_i}{\epsilon^2 (2\pi)^3 \xi_i^2 v_{ij}} \int d\vec{k} (\vec{k} \cdot \vec{P}_i) \frac{k_x}{k^4 (k^2 + k_D^2)} \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left[ \frac{k^2}{\beta} v_{in} \right]^{-1}} \quad (\text{II-5,30})$$

Donde se ha tomado explícitamente el límite indicado en (II-5,28) y se ha tenido en cuenta que en el límite termodinámico

$$\frac{\int_{R'}^{\infty} \rightarrow \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \quad (\text{II-5,31})$$

Introduciendo (II-5,30) en (II-5,8) obtenemos la contribución de la cadena de Coulomb dada en la figura (II-5,2) al término de autocorrelación de la conductividad

$$\sigma_A^c(c) = - \sum_{i,j=1}^N \frac{n_i n_j 2 (z_i z_j e^2)^2 \beta^2}{\pi n_i \xi_i^2 \epsilon^2 v_{ij}} \int d\vec{k} \int d\vec{P}_i P_{ix} (\vec{k} \cdot \vec{P}_i) \frac{k_x}{k^4 (k^2 + k_D^2)} \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left[ \frac{k^2}{\beta} v_{in} \right]^{-1}} \quad (\text{II-5,32})$$

Al realizar la integración respecto de  $\vec{P}_i$ , hemos de tener en cuenta que

$$k_x P_{ix} (\vec{k} \cdot \vec{P}_i) = k_x^2 P_{ix}^2 + k_x k_y P_{ix} P_{iy} + k_x k_z P_{ix} P_{iz} \quad (\text{II-5,33})$$

de modo que sólo será diferente de cero la contribución asociada con el primer sumando, dando las demás contribuciones cero por simetría. Recordando que

$$\int d\vec{P}_i P_{ix}^2 \psi_1^0(P_{ix}) = \frac{n_i}{\beta} \quad (\text{II-5,34})$$

solo nos queda por llevar a cabo la integral sobre  $\vec{k}$  ;

$$I = \int d\vec{k} \frac{k_x^2}{k^2(k^2+k_0^2)(k^2+\hat{q}_{ij}^2 k_0^2)} \quad (\text{II-5,35})$$

donde se ha definido

$$\hat{q}_{ij}^2 k_0^2 = \sum_{n=1}^{\mu} \frac{c_n \beta}{v_{in}} \quad (\text{II-5,36})$$

El cálculo de la integral conduce a

$$I = \frac{2\pi^2}{3k_0} \frac{1}{(1+\hat{q}_{ij}^2)} \quad (\text{II-5,37})$$

Lo cual llevado a (II-5,32) permite escribir

$$\sigma_A'(G) = -\frac{4\pi\beta^2}{3k_0\varepsilon^2} \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{n_i n_j e^6 z_i^2 (z_i z_j)^2}{v_{ij} z_i^2 (1+\hat{q}_{ij}^2)} \quad (\text{II-5,38})$$

Es evidente que un cálculo análogo puede llevarse a cabo con el término de correlación cruzada que retiene la misma cadena diagramática. El resultado es:

$$\sigma_G'(G) = \frac{4\pi\beta^2}{3k_0\varepsilon^2} \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{n_i n_j e^6 (z_i z_j)^2}{(z_i + z_j) (1+\hat{q}_{ij}^2)} \quad (\text{II-5,39})$$

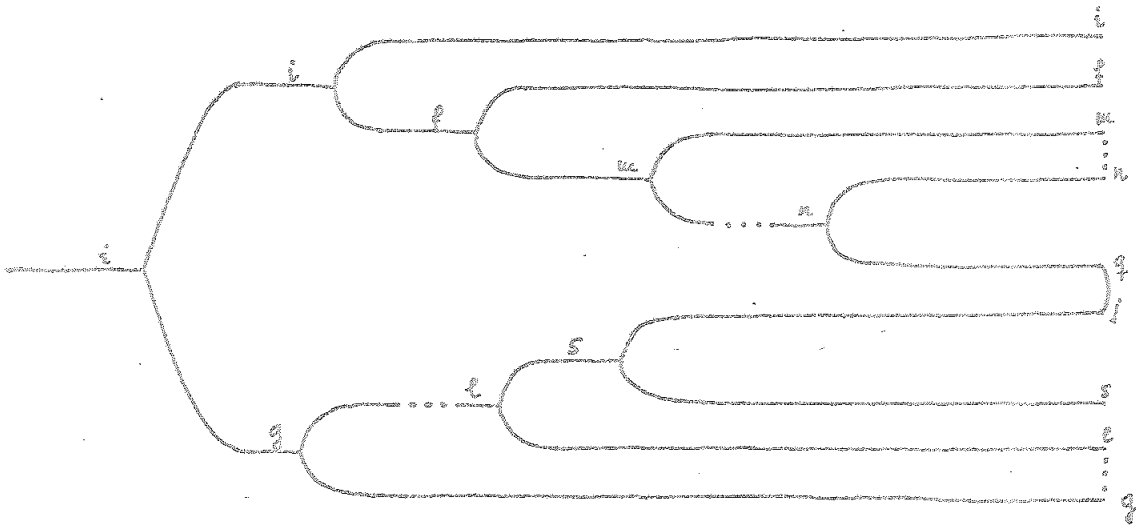
La suma de los dos términos puede escribirse para el caso de un electrolito binario,  $\mu=2$ , como:

$$\sigma'(G) = -\frac{4\pi e^6}{3k_0} \left( \frac{z_i z_j \beta^2}{\varepsilon} \right)^2 \frac{n_i n_j}{z_i + z_j} \left( \frac{z_i}{z_i} - \frac{z_j}{z_j} \right) \left[ \frac{z_j z_i}{1+\hat{q}_{ij}^2} - \frac{z_i z_j}{1+\hat{q}_{ji}^2} \right]$$

donde

$$\frac{g_{ij}^2}{g_{ij}} = \frac{z_i \zeta_j - z_j \zeta_i - \frac{1}{2} z_j (\zeta_i - \zeta_j)}{(z_i - z_j) [\zeta_i + \zeta_j]} \quad (\text{II-5,41})$$

Estudiamos a continuación la contribución a la parte de correlación cruzada procedente de la cadena de diagramas cuyo término general está dibujado en la figura (II-5,3)



(fig. II-5,3)

Si aplicamos el teorema de factorización a las clases generadas por cada uno de los diagramas de la cadena cuyo término general se ha representado, podemos escribir, una vez introducidas las transformadas de Laplace y Fourier

$$\sigma_e^{(G)} = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{i,j,q=1}^M \sum_{\vec{k}} \beta \Omega^{-1} \frac{N_i N_j N_q z_i z_j e^{\delta}}{M_i M_j} \int d\vec{p}_i \int d\vec{p}_j \int d\vec{p}_q P_{ix} R_i^0(z;0)$$

$$\left\{ -i \frac{M z_i z_j e^{\delta} \vec{k}}{\Omega \varepsilon k^2} \frac{\partial}{\partial p_i} \right\} G_{i,q}(z; \vec{k}) G_j(z; -\vec{k}) \Psi_i^0(p_i) \Psi_j^0(p_j) \quad (\text{II-5,42})$$

$$P_{ix} \Psi_i^0(p_i) \left\{ \frac{M \beta z_i z_j e^{\delta}}{\Omega \varepsilon (k^2 + k_0^2)} \right\}$$

donde se tiene

$$\begin{aligned}
G_j(z; -\vec{k}) &= R_j^0(z; -\vec{k}) + \sum_{s=1}^{\mu} N_s \int d\vec{p}_s R_s^0(z; -\vec{k}) \left\{ -i \frac{z_s^2 e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_s} \right\} \Psi_1^0(p_s) R_j^0(z; -\vec{k}) \\
&+ \sum_{s=1}^{\mu} N_s \int d\vec{p}_s R_s^0(z; -\vec{k}) \left\{ -i \frac{z_s^2 e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_s} \right\} \Psi_1^0(p_s) \sum_{l=1}^{\mu} N_l \int d\vec{p}_l R_l^0(z; -\vec{k}) \\
&\left\{ -i \frac{z_l^2 e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_l} \right\} \Psi_1^0(p_l) R_j^0(z; -\vec{k}) + \dots
\end{aligned}
\tag{II-5,43}$$

Y

$$\begin{aligned}
G_{i,q}(z; \vec{k}) &= R_i^0(z; \vec{k}) \left\{ -i \frac{z_i z_q e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right\} R_q^0(z; \vec{k}) \\
&+ R_i^0(z; \vec{k}) \left\{ -i \frac{z_i z_q e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right\} \sum_{n=1}^{\mu} N_n \int d\vec{p}_n R_n^0(z; \vec{k}) \left\{ -i \frac{z_n^2 e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_n} \right\} \\
&\Psi_1^0(p_n) R_q^0(z; \vec{k}) + \dots
\end{aligned}
\tag{II-5,44}$$

Empleando la misma técnica que la utilizada en el cálculo de la cadena anterior se obtiene sin dificultad

$$G_j(z; -\vec{k}) = \left\{ \frac{1}{1 - \sum_{s=1}^{\mu} N_s \int d\vec{p}_s R_s^0(z; -\vec{k}) \left\{ -i \frac{z_s^2 e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_s} \right\} \Psi_1^0(p_s)} \right\} R_j^0(z; -\vec{k})
\tag{II-5,45}$$

Y

$$G_{i,q}(z; \vec{k}) = R_i^0(z; \vec{k}) \left\{ -i \frac{z_i z_q e^2 4\pi}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right\}$$

$$\left\{ \frac{1}{1 - \sum_{n=1}^{\infty} N_n \int d\vec{P}_n R_n^0(z; \vec{k}) \left\{ -i \frac{z_i^2 e^{24\pi}}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_n} \psi_1^0(P_n) \right\}} \right\} R_0^0(z; \vec{k})$$

(II-5,46)

Recordando los resultados del apéndice A, podemos escribir que en el límite de  $\vec{k}$  pequeños

$$\int d\vec{P}_s R_s^0(z; \vec{k}) \frac{\partial}{\partial \vec{P}_s} \psi_1^0(P_s) = -i \vec{k} \left[ \frac{k^2}{\beta \beta_s} - iz \right]^{-1} \frac{1}{\beta_s}$$

(II-5,47)

De modo que se puede escribir en este límite:

$$G_j(z; -\vec{k}) = \left\{ \frac{1}{1 - \sum_{s=1}^{\mu} C_s \left[ \frac{k^2}{\beta \beta_s} - iz \right]^{-1}} \right\} R_j^0(z; -\vec{k})$$

(II-5,48)

$$G_{i,q}(z; \vec{k}) = R_i^0(z; \vec{k}) \left\{ -i \frac{z_i z_q e^{24\pi}}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \right\}$$

$$\left\{ \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{\mu} C_n \left[ \frac{k^2}{\beta \beta_n} - iz \right]^{-1}} \right\} R_0^0(z; \vec{k})$$

(II-5,49)

Donde  $C_n$  y  $C_s$  vienen dados por (II-5,26). Llevando estas expresiones a (II-5,42) escribiremos

$$\sigma_c''(G) = \lim_{iz \rightarrow 0^+} \Omega^{-1} \beta \sum_{i=1}^{\mu} \sum_{j=1}^{\mu} \sum_{q=1}^{\mu} \frac{N_i N_j N_q z_i z_j e^2}{M_i M_j} \sum_{\vec{k}} \int d\vec{P}_i \int d\vec{P}_j \int d\vec{P}_q P_{ix} R_i^0(z; i0)$$

$$\left\{ -i \frac{z_i z_j e^{24\pi}}{\Omega \varepsilon k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \right\} R_i^0(z; \vec{k}) \left\{ -i \frac{z_i z_q e^{24\pi}}{\varepsilon \Omega k^2} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \right\}$$

$$R_j^0(z; -\vec{k}) \left\{ \frac{1}{1 - \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left[ \frac{k^2}{\beta s_n} - iz \right]^{-1}} \right\} R_g^0(z; \vec{k}) \left\{ \frac{1}{1 + \sum_{s=1}^{\infty} c_s \left[ \frac{k^2}{\beta s_s} - iz \right]^{-1}} \right\} \\ R_j^0(z; -\vec{k}) \Psi_1^0(p_j) \Psi_1^0(p_i) \Psi_1^0(p_g) \left\{ \frac{4\pi\beta z_j z_g e^2}{\Omega \varepsilon (k^2 + k_0^2)} \right\} P_{jx} \quad (\text{II-5,50})$$

Calculamos, haciendo uso de los resultados del apéndice A,

$$\int d\vec{p}_j \int d\vec{p}_g R_{g,j}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) P_{jx} \Psi_1^0(p_j) \Psi_1^0(p_g) = -ik_x \left( \frac{M_j}{\beta s_j} \right) \left[ \frac{k^2}{\beta} \nu_{jg} - iz \right]^{-1} \quad (\text{II-5,51})$$

Escribiremos entonces:

$$\sigma_c''(G) = + \lim_{iz \rightarrow 0^+} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{g=1}^{\infty} \frac{8\pi i \nu_{ij} \nu_{ig} \beta^2 z_i^2 z_j^2 z_g^2 e^2}{M_i M_j z^2} \int d\vec{k} \int d\vec{p}_i P_{ix} R_i^0(z; 0) \left\{ k \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \Psi_1^0(p_i) \right\} \\ \left\{ \frac{k^2}{\beta s_i} \left[ \frac{k^2}{\beta s_i} - iz \right]^{-1} \right\} \frac{1}{k^2 (k^2 + k_0^2)} \left\{ \frac{1}{1 - \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left[ \frac{k^2}{\beta s_n} - iz \right]^{-1}} \right\} \\ \left\{ \frac{1}{1 + \sum_{s=1}^{\infty} c_s \left[ \frac{k^2}{\beta s_s} - iz \right]^{-1}} \right\} k_x \left( \frac{M_j}{\beta s_j} \right) \left[ \frac{k^2}{\beta} \nu_{jg} - iz \right]^{-1} \quad (\text{II-5,52})$$

Haciendo actuar ahora el operador  $R_i^0(z; 0)$  resulta

$$\sigma_c''(G) = - \sum_{i=1}^{\mu} \sum_{j=1}^{\mu} \sum_{q=1}^{\mu} \frac{\beta^3 n_i n_j n_q z_i^2 z_j^2 z_q^2 e^4}{\epsilon^3 \zeta_i \zeta_j} \int dk^2 (k^2 \nu_{ijq})^{-1} \frac{k_x^2}{k^2 (k^2 + k_0^2)}$$

$$\left\{ \frac{1}{1 - \sum_{n=1}^{\mu} c_n \left( \frac{k^2}{\beta \zeta_n} \right)^{-1}} \right\} \left\{ \frac{1}{1 + \sum_{q=1}^{\mu} c_q \left( \frac{k^2}{\beta \zeta_q} \right)^{-1}} \right\}$$

(II-5,53)

A partir de aquí es fácil, aunque largo y tedioso, obtener una expresión explícita de  $\sigma_c''(G)$ . Para el caso de un electrolito binario se tiene que la suma de este resultado con el dado por (II-5,40) conduce a: (\*)

$$\sigma(G) = \sigma'(G) + \sigma_c''(G) = - \frac{\beta k_0 n}{3\epsilon} \frac{z_i^2 z_j^2 e^4}{(z_i - z_j)} \left[ \frac{z_i}{\zeta_i} - \frac{z_j}{\zeta_j} \right] \frac{q_{ij}^2}{1 + q_{ij}}$$

(II-5,54)

Que es precisamente el término de relajación en la ley límite de Onsager para un electrolito binario,

En esta expresión

$$n = n_i + n_j$$

(II-5,55)

y  $q_{ij}^2$  viene dado por (I-3,23).

(\*) La contribución de la cadena diagramática representada en (II-6,3) a la parte de autocorrelación, es decir  $\sigma_A''(G)$  puede demostrarse que se anula<sup>(14)</sup>.

## II-6 CALCULO DEL TERMINO DE ELECTROFORESIS EN LA LEY LIMITE DE ONSAGER.

En la sección anterior hemos considerado el efecto de las cadenas de interacciones de Coulomb entre iones, (es decir contribuciones conteniendo unicamente interacciones de tipo coulombiano). Es posible realizar un cálculo análogo empleando el segundo término de la descomposición (II-3,9) del operador de interacción entre dos iones. En principio deberíamos estudiar todo tipo de cadenas, no solo aquellas que están compuestas unicamente por interacciones de Coulomb o unicamente por interacciones de tipo hidrodinámico. Deberíamos incluir todas las cadenas mixtas en que estas interacciones aparezcan mezcladas de todos modos posibles. Sin embargo en el apéndice C se muestra que tales cadenas no dan contribución alguna a la conductividad.

Tenemos:

$$\{-iD'_{ij}\}^s = \vec{S}_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_j} + \frac{\vec{P}_j}{M_j} \right\} \quad (\text{II-6,1})$$

Observéese que podemos escribir formalmente

$$\{-iD'_{ij}\}^s = \vec{F}_{ij}^s(\vec{R}_i, \vec{R}_j) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \quad (\text{II-6,2})$$

Donde  $\vec{F}_{ij}^s(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$  es la fuerza de naturaleza hidrodinámica producida por el ion  $j$  al moverse en el seno del solvente sobre el ion  $i$ . Se tiene

$$\vec{F}_{ij}^s(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \vec{S}_i(\vec{R}_i, \vec{R}_j) \cdot \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_j} + \frac{\vec{P}_j}{M_j} \right\} \quad (\text{II-6,3})$$



Nótese que esta expresión tiene en cuenta el hecho de que el ión  $j$  no se mueve libremente (en cuyo caso el segundo factor se reduciría a  $\vec{P}_j/M_j$ ), sino que aparece un término característico del movimiento browniano que ejecuta el ión debido a su interacción con el solvente.

La expresión formal (II-2,99) del tensor de fricciones no será utilizada para un cálculo explícito. En vez de ello emplearemos la expresión dada por el tratamiento de Stokes del flujo de fluido debido al movimiento de una esfera en su seno. La velocidad con que se mueve el ion  $j$  en  $\vec{R}_j$  (supuesto este ión de radio  $a$ , produce en  $\vec{R}_i$  (es decir sobre el ion  $i$ ) una fuerza de arrastre hidrodinámico que viene dada por:

$$\vec{F}_{ij}^s = \frac{\zeta_i \zeta_j}{8\pi\eta R_{ij}} \left\{ \vec{I} + \frac{\vec{R}_{ij} \vec{R}_{ij}}{R_{ij}^2} \right\} \cdot \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_j} + \frac{\vec{P}_j}{M_j} \right\} \quad (\text{II-6,4})$$

de modo que se tiene:

$$\left\{ -10_{ij}(\vec{k}) \right\}^s = \frac{\zeta_i \zeta_j}{\eta k^2 \Omega} \left\{ \vec{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right\} : \frac{\partial}{\partial \vec{P}_i} \left\{ k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{P}_j} + \frac{\vec{P}_j}{M_j} \right\} \quad (\text{II-6,5})$$

Aquí  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad tangencial del fluido e  $\vec{I}$  es el tensor unidad. Para escribir (II-6,4) se ha empleado explícitamente la Ley de Stokes

$$\zeta = 6\pi\eta a$$

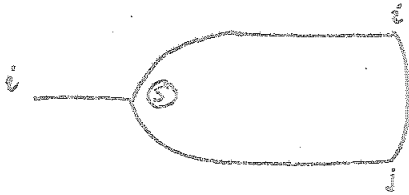
que relaciona el coeficiente de fricción de una esfera con la viscosidad tangencial del fluido, y el radio de dicha esfera.

Para calcular la ley de Onsager, vamos a emplear un modelo de interacción hidrodinámica que contiene solo una parte de (II-6,6), a saber:

$$\left\{ -i D_{ij}(\vec{k}) \right\}^{\circ} = \frac{z_i z_j}{4k^2 \Omega} \left\{ \vec{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right\} : \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \frac{\vec{p}_j}{M_j}$$

(II-6,6)

Estudiamos la contribución asociada al primer diagrama de la cadena utilizando este operador de interacción



(fig. (II-6,1))

Tenemos, para la parte de autocorrelación

$$\sigma_A^1(s) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{i,j=1}^L \sum_{\vec{k}} \frac{N_i N_j z_i^2 z_j^2 e^2 \beta}{M_i^2 \Omega} \int d\vec{p}_i \int d\vec{p}_j P_{ix} R_i^0(z, 0) \left\{ \frac{z_i z_j}{4k^2 \Omega} \left[ \vec{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right] : \right.$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \frac{\vec{p}_j}{M_j} \right\} R_{ij}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) P_{ix} \psi_i^0(p_i) \psi_j^0(p_j) \left\{ \frac{4\pi \beta z_i z_j e^2}{\epsilon \Omega (k^2 + k_j^2)} \right\} \quad (\text{II-6,7})$$

Empleando los resultados del apéndice A, tenemos que para valores de  $\vec{k}$  pequeños:

$$\vec{F}(z, -\vec{k}) = \int d\vec{p}_j \frac{\vec{p}_j}{M_j} R_j^0(z; -\vec{k}) \psi_j^0(p_j) = i \frac{\vec{k}}{\beta z_j \left( \frac{k^2}{\beta z_j} - iz \right)} \quad (\text{II-6,8})$$

y teniendo en cuenta que

$$\left\{ \vec{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right\} \cdot \vec{k} = 0$$

(II-6,9)

resulta que la parte de autocorrelación asociada al diagrama (II-7,1), se anula. Para la parte de correlación cruzada asociada a dicho diagrama, se escribe:

$$\sigma_c^{-1}(s) = \lim_{s_2 \rightarrow 0^+} \sum_{i,j=1}^n \sum_{\vec{k}} \frac{N_i N_j z_i z_j e^2 \beta}{M_i M_j \Omega} \int d\vec{p}_i \int d\vec{p}_j P_{ix} R_i^0(z; 0) \left\{ \frac{\beta_i \beta_j}{\epsilon k^2 \Omega} \left[ \vec{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right] \right\} :$$

$$\frac{\partial}{\partial P_i} \frac{\vec{p}_i}{M_j} \left\{ R_{ij}^0(z; \vec{k}, -\vec{k}) P_{jx} \psi_1^0(p_i) \psi_1^0(p_j) \right\} \left\{ \frac{4\pi\beta z_i z_j e^2}{\epsilon \Omega (k^2 + k_j^2)} \right\} \quad (\text{II-6,10})$$

Empleando los resultados del apéndice A, tenemos que en el orden que nos interesa, se tiene:

$$\vec{Y}(z; -\vec{k}) \equiv \int d\vec{p}_j \frac{\vec{p}_j}{M_j} R_j^0(z; -\vec{k}) P_{jx} \psi_1^0(p_j) = \hat{i} \frac{1}{\beta \left( \frac{\beta_j}{M_j} - i\epsilon \right)} \quad (\text{II-6,11})$$

siendo  $\hat{i}$  el unitario en dirección x. De igual forma se tiene:

$$\vec{Y}(z; \vec{k}) \equiv \int d\vec{p}_i P_{ix} R_i^0(z; 0) \frac{\partial}{\partial P_i} R_i^0(z; +\vec{k}) \psi_1^0(p_i) = -\hat{i} \frac{1}{\left( \frac{\beta_i}{M_i} - i\epsilon \right)} \quad (\text{II-6,12})$$

De modo que (II-7,10) puede escribirse, recordando (II-6,31) y tomando el límite indicado.

$$\sigma_c^{-1}(s) = - \sum_{i,j=1}^n \frac{n_i n_j (z_i z_j e^2)^2 \beta}{\epsilon \frac{1}{2} \Omega^2} \int d\vec{k} \frac{1}{k^2 (k^2 + k_j^2)} \left\{ \vec{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right\} : \quad (\text{II-6,13})$$

y teniendo en cuenta que

$$\left\{ \vec{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k^2} \right\} : \hat{i} \hat{i} = 1 - \frac{k_x^2}{k^2}$$

resulta que hemos de calcular la integral

$$J = \int d\vec{k} \frac{k^2 + k_x^2}{k^4 (k^2 + k_0^2)} = \frac{4\pi^2}{3k_0}$$

(II-6,14)

Resulta por tanto:

$$\sigma_c'(s) = -\frac{4}{6k_0} \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{n_i n_j (z_i z_j e^2)^2 \beta}{\epsilon \eta} \quad (\text{II-6,15})$$

En particular para un electrolito binario,  $\mu = 2$

$$\sigma_c'(s) = -\frac{k_0 e^2}{6\pi \eta} \sum_{i=1}^2 n_i z_i^2 \quad (\text{II-6,16})$$

Que es el término de electroforesis que aparece en la ley límite de Onsager.

Los cálculos que han sido realizados en las secciones (II-5) y (II-6) nos permiten constatar el hecho de que en la ley límite de Onsager, los términos de relajación y electroforesis tienen muy distinto contenido.

Desde luego, es posible sumar las cadenas de diagramas representando interacciones de tipo hidrodinámico de forma análoga a como se ha realizado para las cadenas coulumbianas. Comparense a este respecto los diferentes enfoques al problema realizados por Friedman (I-3) y por Resibois y Hasselle-Schuermans (I-4).

## CONCLUSIONES

1.- Se ha realizado una revisión crítica de las principales teorías existentes sobre la conductividad eléctrica de soluciones de electrolitos fuertes. Debido a la complejidad física y matemática del problema, únicamente las teorías fenomenológicas, haciendo uso de drásticas aproximaciones, son capaces de obtener expresiones para la conductividad que vayan más allá de la llamada ley límite. Sin embargo, aunque todas estas teorías encuentran un término que es logarítmico en la concentración de electrolito, discrepan en el coeficiente de dicho término. Dado el carácter fenomenológico de las aproximaciones introducidas, es muy difícil establecer el origen y la solución de estas discrepancias.

Este análisis pone de manifiesto que el interés de una teoría puramente microscópica de la conductividad eléctrica de las soluciones de electrolitos fuertes va mucho más allá de los niveles puramente formales.

2.- Se ha puesto a punto un formalismo que por su sencillez matemática y transparencia física, permite superar muchas de las dificultades prácticas que presentaban las teorías microscópicas existentes hasta la fecha.

3.- Utilizando el formalismo se ha obtenido en primer lugar una ecuación describiendo la evolución temporal de la función de distribución de los iones en el seno del solvente (ecuación FPKK). Nuestro método ha permitido establecer claramente las condiciones de validez de dicha ecuación: a) Rápido decaimiento de las correlaciones solvente-solvente e ión-solvente. b) Alta dilución de los iones, que matemáticamente se traduce en restricciones sobre el alcance de los potenciales de interacción y sobre las concentraciones. c) Densidad y masa de los iones mucho mayor que las de las partículas solventes.

4.- La ecuación anterior se ha utilizado para obtener una expresión para la conductividad eléctrica del sistema, que formalmente resulta ser análoga a la fórmula de Kubo. Sin embargo el operador de evolución que aparece en ella no es el propagador de Liouville, sino un propagador modificado, que tiene en cuenta el movimiento browniano realizado por los iones como consecuencia de su interacción con las partículas del solvente.

5.- El desarrollo perturbativo de la expresión de la conductividad lleva a divergencias asociadas con el largo alcance del potencial de Coulomb. Sin embargo, estas divergencias pueden resumarse utilizando las técnicas de teoría de plasmas (aproximación "ring"). De este modo se han obtenido los primeros términos del desarrollo en la concentración de la conductividad eléctrica. Los cálculos ponen de manifiesto la sencillez de nuestro método comparado con trabajos anteriores realizados por otros autores.

6.- Las expresiones obtenidas mediante nuestro tratamiento microscópico están de acuerdo con los resultados de Falkenhagen y sus colaboradores utilizando una teoría semi-fenomenológica. En particular hemos analizado la conexión entre la ecuación FPKK y las ecuaciones fenomenológicas de partida utilizadas por estos autores.

7.- Aunque el estudio de órdenes superiores a las consideradas en esta tesis es considerablemente más complejo, el camino a seguir está ahora perfectamente especificado, dada la gran sistematización de la teoría. Este estudio creemos que resultará ser de gran interés, pues permitirá en cierto modo desbloquear el presente estado de la teoría de transporte en electrolitos.

APENDICE A

VALORES PROPIOS DEL OPERADOR DE FOKKER-PLANCK INHOMOGENEO

La solución del problema de valores propios del operador de Fokker-Planck inhomogeneo en una dimensión;

$$\left[ -i \frac{P_{jx}}{M_j} k_x + \theta_x^{FP}(j) \right] \psi_n^{k_x}(P_{jx}) = \Lambda_n^{k_x}(j) \psi_n^{k_x}(P_{jx}) \quad (\text{A-1})$$

viene dada en la Ref. 43. Explícitamente:

$$\Lambda_n^{k_x}(j) = -\eta \frac{\zeta_j}{M_j} - \frac{k_x^2}{\zeta_j \beta} \quad (\eta = 0, 1, 2, \dots) ; \beta = (k_B T)^{-1} \quad (\text{A-2})$$

$$\psi_n^{k_x}(P_{jx}) = \frac{\exp\{k_x^2 M_j / 2\beta \zeta_j^2\}}{\sqrt{n! 2^n 2\pi M_j / \beta}} \exp\left\{-\frac{M_j \beta}{2} \left[\frac{P_{jx}}{M_j} + \frac{i k_x}{\beta \zeta_j}\right]^2\right\} H_n\left(\frac{\frac{P_{jx}}{M_j} + \frac{2i k_x}{\beta \zeta_j}}{\sqrt{2/\beta M_j}}\right) \quad (\text{A-3})$$

siendo  $H_n(x)$  los polinomios de Hermite

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x \quad (\text{A-4})$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

Este resultado nos va a permitir calcular la expresión:

$$\exp\left\{t \left(-i \frac{P_{jx}}{M_j} k_x + \theta_x^{FP}(j)\right)\right\} f(P_{jx}) \quad (\text{A-5})$$

donde  $f(P_{jx})$  es una función arbitraria de  $P_{jx}$ . Si desarrollamos  $f(P_{jx})$  en serie de autofunciones del operador de Fokker-Planck inhomogeneo

$$f(P_{jx}) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{k_x}(j) \psi_n^{k_x}(P_{jx}) \quad (\text{A-6})$$

se tiene que

$$\begin{aligned} \exp\left\{t\left(-i\frac{P_{jx}}{M_j}k_x + \theta_x^{z,p}(j)\right)\right\} f(P_{jx}) &= C_0^{k_x}(j) \exp\left\{-t\frac{k_x^2}{\beta S_j}\right\} \psi_0^{k_x}(P_{jx}) \\ &+ C_1^{k_x}(j) \exp\left\{-t\left(\frac{S_j}{M_j} + \frac{k_x^2}{\beta S_j}\right)\right\} \psi_1^{k_x}(P_{jx}) + \dots \end{aligned}$$

(A-7)

Ahora bien, estamos interesados en el comportamiento de la expresión (A-5) para tiempos grandes. Más exactamente nos interesa obtener el resultado de (A-5) en el límite hidrodinámico ( $k_x \rightarrow 0$ ,  $t \rightarrow \infty$ ,  $k_x^2 t = \text{finito}$ ). En dicho límite pues:

$$\exp\left\{t\left(-i\frac{P_{jx}}{M_j}k_x + \theta_x^{z,p}(j)\right)\right\} f(P_{jx}) \rightarrow C_0^{k_x}(j) \exp\left\{-t\frac{k_x^2}{\beta S_j}\right\} \left[\psi_0^{k_x}(P_{jx})\right]_{k_x \rightarrow 0}$$

(A-8)

Si desarrollamos  $\psi_0^{k_x}(P_{jx})$  en potencias de  $k_x$ ; tendremos:

$$\psi_0^{k_x}(P_{jx}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M_j/\beta}} \exp\left\{-\beta\frac{P_{jx}^2}{2M_j}\right\} \left[1 - i\frac{P_{jx}k_x}{S_j} + \frac{k_x^2 M_j}{\beta S_j} - \dots\right]$$

(A-9)

Como, primera aproximación retenemos el orden cero en de este desarrollo

$$\psi_0^{k_x}(P_{jx}) \Big|_0 \equiv \psi_0^0(P_{jx}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M_j/\beta}} \exp\left\{-\beta\frac{P_{jx}^2}{2M_j}\right\} \equiv \psi_1^0(P_{jx})$$

(A-10)

En el caso particular de que  $f(P_{jx}) = P_{jx} \psi_1^0(P_{jx})$ , tenemos que el coeficiente  $C_0^0(j)$  en el desarrollo (A-7) será

$$C_0^0(j) = \langle \psi_0^0(P_{jx}) | P_{jx} \psi_1^0(P_{jx}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dP_{jx} \left\{ \psi_0^0(P_{jx}) \right\}^{-1} \psi_1^0(P_{jx}) P_{jx} \psi_1^0(P_{jx}) = 0$$

(A-11)



Por simetría. Así pues hemos de ir a la segunda aproximación en (A-9).

$$\psi_0^{k_x}(p_{jx}) \Big|_1 = -i p_{jx} \frac{k_x}{\beta_j} \psi_1^0(p_{jx}) \quad (\text{A-12})$$

El coeficiente será ahora

$$\begin{aligned} C_0^{k_x}(j) &= \langle \psi_0^{-k_x}(p_{jx}) \Big|_1 | p_{jx} \psi_1^0(p_{jx}) \rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp_{jx} \left\{ \psi_1^0(p_{jx}) \right\}^{-1} \left( i \frac{k_x}{\beta_j} p_{jx}^2 \right) \psi_1^0(p_{jx}) \psi_1^0(p_{jx}) = i k_x \frac{M_j}{\beta_j} \end{aligned} \quad (\text{A-13})$$

Téngase en cuenta que el operador de Fokker-Planck inhomogéneo no es un operador hermitico, no obstante es posible encontrar un conjunto de funciones conjugadas que se obtienen cambiando  $k_x \rightarrow -k_x$ . Los detalles pueden encontrarse en la Ref. 43.

Así pues en nuestro límite se tiene

$$\exp \left\{ t \left( -i \frac{p_{jx}}{M_j} k_x + D_x^{F.P.}(j) \right) \right\} p_{jx} \psi_1^0(p_{jx}) = i k_x \frac{M_j}{\beta_j} \exp \left\{ -t \frac{k_x^2}{\beta_j} \right\} \psi_1^0(p_{jx}) \quad (\text{A-14})$$

Observese que se ha vuelto a emplear de nuevo el orden más bajo en  $k_x$  para  $[\psi_0^{k_x}(p_{jx})]_{k_x \rightarrow 0}$  reteniendo sólo el primer término en el desarrollo (A-9).

Apliquemos los mismos razonamientos al caso en que  $f(p_{jy}) = \psi_0^0(p_{jy})$ , se escribirá:

$$\exp \left\{ t \left( -i \frac{p_{jy}}{M_j} k_y' + D_y^{F.P.}(j) \right) \right\} \psi_0^0(p_{jy}) \rightarrow C_2^{k_y'}(j) \exp \left\{ -t \frac{k_y'^2}{\beta_j} \right\} [\psi_0^{k_y'}(p_{jy})]_{k_y' \rightarrow 0}$$

(A-15)

Ahora podemos retener exclusivamente el orden mas bajo en  $k_j$  ya que

$$C_0^{k_j}(j) \Big|_{k_j=0} = C_0^0(j) = \langle \psi_0^0(p_{j0}) | \psi_0^0(p_{j0}) \rangle = 1 \quad (\text{A-16})$$

Quedando por tanto, en dicho límite:

$$\exp\left\{t\left(-i\frac{p_{jz}}{M_j}k_j' + \theta_j^{\text{F.P.}}(j)\right)\right\} \psi_1^0(p_{jz}) = \exp\left\{-t\frac{k_j'^2}{\beta_j}\right\} \psi_1^0(p_{jz}) \quad (\text{A-17})$$

Es conveniente escribir las expresiones (A-14) y (A-17), una vez aplicada la transformación de Laplace. Definiendo la transformada de Laplace como en (II-4-1) tendremos:

$$\left[i\frac{p_{jx}}{M_j}k_x - \theta_x^{\text{F.P.}}(j) - iz\right]^{-1} p_{jx} \psi_1^0(p_{jx}) = ik_x \left(\frac{M_j}{\beta_j}\right) \left[\frac{k_x^2}{\beta_j} - iz\right]^{-1} \psi_1^0(p_{jx}) \quad (\text{A-18})$$

$$\left[i\frac{p_{jz}}{M_j}k_z' - \theta_z^{\text{F.P.}}(j) - iz\right]^{-1} \psi_1^0(p_{jz}) = \left[\frac{k_z'^2}{\beta_j} - iz\right]^{-1} \psi_1^0(p_{jz}) \quad (\text{A-19})$$

Empleando los resultados (A-14) y (A-17) podemos calcular ahora

$$\begin{aligned} & \exp\left\{t\left[-i\frac{\vec{p}_j}{M_j}\cdot\vec{k} - i\frac{\vec{p}_j}{M_j}\cdot\vec{k}' + \theta^{\text{F.P.}}(j) + \theta^{\text{F.P.}}(s)\right]\right\} p_{jx} \psi_1^0(p_{jz}) \psi_1^0(p_s) \\ &= \exp\left\{t\left[-i\frac{p_{jx}}{M_j}k_x + \theta_x^{\text{F.P.}}(j)\right]\right\} p_{jx} \psi_1^0(p_{jx}) \prod_{z=y,z} \left[\exp\left\{t\left(-i\frac{p_{jz}}{M_j}k_z' + \theta_z^{\text{F.P.}}(j)\right)\right\} \psi_1^0(p_{jz})\right] \\ & \prod_{\xi=x,y,z} \left[\exp\left\{t\left(-i\frac{p_{j\xi}}{M_j}k_\xi' + \theta_\xi^{\text{F.P.}}(s)\right)\right\} \psi_1^0(p_{j\xi})\right] \\ &= ik_x \left(\frac{M_j}{\beta_j}\right) \exp\left\{-t\frac{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{\beta_j}\right\} \exp\left\{-t\frac{k_x'^2 + k_y'^2 + k_z'^2}{\beta_s}\right\} \psi_1^0(p_{jz}) \psi_1^0(p_s) \\ &= ik_x \left(\frac{M_j}{\beta_j}\right) \exp\left\{-\frac{t}{\beta} \left[\frac{k^2}{\beta_j} + \frac{k'^2}{\beta_s}\right]\right\} \psi_1^0(p_{jz}) \psi_1^0(p_s) \end{aligned}$$

O bien la transformada de Laplace,

$$\begin{aligned} & \left[ i \frac{\vec{p}_j}{M_j} \cdot \vec{k} + i \frac{\vec{p}_s}{M_s} \cdot \vec{k} - \theta^{F.P.}(j) - \theta^{F.P.}(s) - iz \right]^{-1} p_{jx} \Psi_1^0(p_j) \Psi_1^0(p_s) \\ &= i k_x \left( \frac{M_j}{\beta \beta_j} \right) \left[ \frac{1}{\beta} \left( \frac{k^2}{\beta_j} + \frac{k'^2}{\beta_s} \right) - iz \right]^{-1} \Psi_1^0(p_j) \Psi_1^0(p_s) \end{aligned} \quad (\text{A-21})$$

Empleando estos resultados vamos a calcular a continuación el valor de la expresión

$$\vec{J}(z, \vec{k}) \equiv \int d\vec{p}_j \frac{\vec{p}_j}{M_j} R_j^0(z, \vec{k}) \Psi_1^0(p_j) \quad (\text{A-22})$$

Si recordamos la expresión (A-15), escribiremos en el límite de  $\vec{k}$  pequeño,

$$u_j^0(t, k_x) \Psi_1^0(p_{jx}) = C_0^{kx}(j) \exp \left\{ -t \frac{k_x^2}{\beta \beta_j} \right\} \left[ \Psi_0^{kx}(p_{jx}) \right]_{k_x \rightarrow 0} \quad (\text{A-23})$$

Empleando los resultados (A-11) y (A-16) se obtiene que el coeficiente  $C_0^{kx}(j)$  vale

$$\begin{aligned} C_0^{kx}(j) &= \langle \Psi_0^{-kx}(p_{jx}) |_1 | \Psi_1^0(p_{jx}) \rangle = \langle \Psi_1^0(p_{jx}) | \Psi_1^0(p_{jx}) \rangle \\ &+ i \frac{k_x}{\beta_j} \langle \Psi_1^0(p_{jx}) p_{jx} | \Psi_1^0(p_{jx}) \rangle = 1 \end{aligned} \quad (\text{A-24})$$

Llevando ahora (A-24) a (A-23) queda, reteniendo los términos de menor orden en  $\vec{k}$ .

$$u_j^0(t, k_x) \Psi_1^0(p_{jx}) = \exp \left\{ -t \frac{k_x^2}{\beta \beta_j} \right\} \left[ 1 - i \frac{p_{jx} k_x}{\beta_j} \right] \Psi_1^0(p_{jx})$$

Llevando estos resultados a (A-22) tenemos que para  $\vec{k}$  pequeño,

$$\vec{J}(z, \vec{k}) = -i \frac{\vec{k}}{\beta \beta_j \left( \frac{k^2}{\beta \beta_j} - iz \right)} \quad (A-26)$$

Mediante un cálculo similar puede calcularse el valor en el límite de  $\vec{k}$  pequeño, de la expresión

$$\vec{A}(z, \vec{k}) = \int d\vec{p}_j \vec{p}_j R_j^0(z, \vec{k}) \vec{p}_j \Psi_1^0(p_j) \quad (A-27)$$

Sin embargo en el límite que consideramos aquí, nos basta calcular esta expresión haciendo  $\vec{k} = 0$ , lo cual nos da

$$\vec{A}(z, \vec{k}) \Big|_{\vec{k}=0} = i \frac{\vec{I}}{\beta M_j \left( \frac{\beta_j}{M_j} - iz \right)}$$

Que es la expresión empleada en (II-6,11).

APENDICE B

Vamos a realizar aquí un cálculo similar al llevado a cabo por Resibois y Hasselle-Schuermans en la aproximación de plasma estático. En nuestro caso, dado que nuestros operadores de evolución sin interacciones en el seno del solvente llevan incorporados ya el efecto de interacción de cada ión con el solvente, nuestro resultado debe coincidir con el obtenido por dichos autores en la aproximación browniana estática. Este hecho pone de manifiesto de nuevo la gran simplicidad de nuestro método en comparación con el de Resibois y Hasselle-Schuermans.

Estudiemos entonces la contribución al término de relajación del primer diagrama de la cadena representada en la figura (II-6,2). Dicho programa se presenta de nuevo en la figura (B-1).

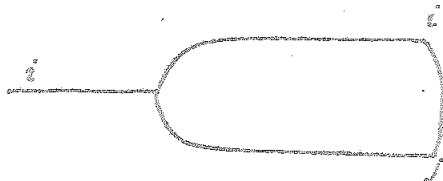


fig. (B-1)

La contribución asociada a este diagrama en la parte de autocorrelación del coeficiente de conductividad eléctrica es

$$\sigma_A = \frac{\beta}{\Omega} \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{N_i N_j z_i^2 z_j^2 e^2}{N_i^2} \int d\vec{R}_i \int d\vec{R}_j \int_0^{\infty} dt \int_0^t dz_1 P_{ix} u_{ij}^0(t-z_1)$$

$$u_{ij}^0(z_1) P_{ix} \psi_i^0(p_i) \psi_j^0(p_j) u_{ij}^0(R_{ij})$$

(B-1)

Introduciendo las transformadas de Fourier y Laplace y teniendo en cuenta el teorema de convolución respecto de la variable temporal se tiene

$$\sigma_A = \lim_{i2 \rightarrow 0^+} \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{N_i N_j \beta z_i^2 z_j^2 e^2}{\Omega M_i^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \int d\vec{p}_i \int d\vec{p}_j \cdot p_{ix} R_i^0(z, 0) [-i D'_{ij}(\vec{k})]$$

$$R_{ij}^0(z, \vec{k}, -\vec{k}') p_{ix} \psi_i^0(p_i) \psi_j^0(p_j) u_{ij}^0(-\vec{k}) \delta_{-\vec{k}, -\vec{k}'}$$

(B-2)

Introducimos ahora como potencial de interacción ión-ión, no el potencial de Coulomb sino el potencial efectivo de Debye-Hückel que tiene en cuenta el comportamiento colectivo de los iones presentes en el sistema.

$$\psi_{ij}^{D.H.}(R_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon R_{ij}} \exp\{-k_D R_{ij}\}$$

(B-3)

donde la "constante dieléctrica del solvente"  $\epsilon$  da cuenta de nuevo del efecto del solvente. Así pues ahora se tiene

$$\{-i D'_{ij}(R_{ij})\}^{D.H.} = \frac{\partial}{\partial R_{ij}} \left\{ \psi_{ij}^{D.H.}(R_{ij}) \right\} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i}$$

(B-4)

y su transformada de Fourier es:

$$\{-i D'_{ij}(\vec{k})\}^{D.H.} = -i \frac{4\pi z_i z_j e^2}{\Omega \epsilon (k^2 + k_D^2)} \vec{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i}$$

(B-5)

Escribiremos entonces la expresión (B-2) como:

$$\sigma_A^{(D.H.)} = \lim_{i2 \rightarrow 0^+} (-i) \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{N_i N_j 4\pi \beta z_i^2 z_j^2 e^4}{\epsilon M_i^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \int d\vec{p}_i \int d\vec{p}_j \cdot p_{ix} R_i^0(z, 0) \left( \frac{\vec{k}}{k^2 + k_D^2} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \left\{ i k_x \left( \frac{M_i}{\beta S_i} \right) \left[ \frac{1}{\beta} \left( \frac{k^2}{S_i} + \frac{k'^2}{S_j} \right) - i z \right]^{-1} \left\{ \psi_i^0(p_i) \psi_j^0(p_j) \left[ \frac{4\pi z_i z_j e^2 \beta}{\epsilon \Omega (k^2 + k_D^2)} \right] \right\} \delta_{-\vec{k}, -\vec{k}'}$$

Donde se ha tenido en cuenta, de nuevo, el resultado (A-21) y se ha empleado la función de correlación de pares de Debye-Hückel<sup>10</sup> (ecuación II-6,22)). Realizando la integración sobre  $\vec{P}_j$  y la suma sobre  $\vec{k}'$ , queda

$$\sigma_A(D.H.) = - \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{2n_i n_j Z_i^4 Z_j^2 \beta^2 e^6}{\epsilon^2 \zeta_i^2 \eta \nu_{ij}} \int d\vec{k} \int d\vec{P}_i P_{ix} \frac{(\vec{k} \cdot \vec{P}_i)}{k^2 + k_D^2} \frac{k_x \beta}{k^2 \nu_{ij}} \Psi_1^0(P_i) \quad (B-7)$$

donde se ha tenido en cuenta (II-6,24) (II-6,27) y (II-6,19) y se ha tomado explícitamente el límite que aparecía en (B-6). Recordando ahora (II-6,30) y (II-6,31) queda

$$\sigma_A(D.H.) = - \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{2n_i n_j Z_i^4 Z_j^2 \beta^2 e^6}{\epsilon^2 \zeta_i^2 \nu_{ij} \eta} \int d\vec{k} \frac{k_x^2}{k^2 (k^2 + k_D^2)^2} \quad (B-8)$$

La integral sobre  $\vec{k}$  da directamente:

$$\int d\vec{k} \frac{k_x^2}{(k^2 + k_D^2)^2 k^2} = \frac{\pi^2}{3k_D} \quad (B-9)$$

Pudiéndose escribir por tanto

$$\sigma_A(D.H.) = - \frac{2\pi^2 \beta^2}{3k_D \epsilon^2} \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{n_i n_j Z_i^4 Z_j^2 e^6}{\zeta_i^2 \nu_{ij}} \quad (B-10)$$

Un cálculo similar realizado para la parte de correlación cruzada conduce a

$$\sigma_C(D.H.) = \frac{2\pi^2 \beta^2}{3k_D \epsilon^2} \sum_{i,j=1}^{\mu} \frac{n_i n_j Z_i^3 Z_j^3 e^6}{\zeta_i + \zeta_j} \quad (B-11)$$

La suma de estos dos términos puede escribirse para  $\mu = 2$  como:

$$\sigma(D.H.) = - \frac{2\pi\beta^2}{3k_0\epsilon^2} \frac{n_i n_j (z_i z_j)^2 e^6}{\zeta_i + \zeta_j} \left\{ \frac{z_i}{\zeta_i} - \frac{z_j}{\zeta_j} \right\} [z_i \zeta_j - z_j \zeta_i] \quad (B-12)$$

Expresión que coincide con el resultado de Resibois y Hasselle-Schuermans para el modelo browniano estático.

En el caso particular de un electrolito que verifique

$$\begin{aligned} z_i &= -z_j = 1 \\ \zeta_i &= \zeta_j \end{aligned}$$

queda

$$\sigma(D.H.) = - \frac{2\pi\beta^2}{3k_0\epsilon^2} n_i n_j e^6 \frac{2}{\zeta_i} \quad (B-13)$$

y teniendo en cuenta que para un electrolito de este tipo, la conductividad a dilución infinita es:

$$\sigma_0 = \frac{n_i e^2}{\zeta_i} + \frac{n_j e^2}{\zeta_j} = \frac{2n_i e^2}{\zeta_i} \quad (B-14)$$

Donde se ha tenido en cuenta que la conducción de electroneutralidad se escribe:

$$n_i e - n_j e = 0 \Rightarrow n_i = n_j \quad (B-15)$$

se puede escribir (B-13) como:

$$\sigma(D.H.) = - \frac{2\pi\beta^2}{3k_0\epsilon^2} n_i e^2 \sigma_0 \quad (B-16)$$

Sin más que tener en cuenta ahora la definición de  $k_0$  llegamos a la expresión:

$$\frac{\sigma(D.H.)}{\sigma_0} = - \frac{e^2 k_0 \beta}{12\epsilon} \quad (B-17)$$



Que coincide con la obtenida en las aproximaciones de plasma estático y browniano estático de la referencia 16 . Es de destacar aquí la gran simplicidad del cálculo llevado a cabo aquí frente al realizado por los autores anteriormente aludidos que se ven obligados, en el caso de la aproximación browniana estática, a sumar toda la cadena de interacciones de cada ión con las partículas de solvente.

APENDICE C.- CALCULO DE LA CONTRIBUCION ASOCIADA A UNA CADENA MIXTA.

Vamos a llevar a cabo en este apéndice el cálculo explícito de la contribución a la conductividad eléctrica procedente de una cadena mixta de interacciones, es decir una cadena en que aparecen mezclados vértices de interacción de Coulomb con vértices de interacción hidrodinámica. Un ejemplo simple de este tipo de cadenas está representado diagramáticamente en la figura C-1, donde hemos representado junto a cada vértice el tipo de interacción que se considera.

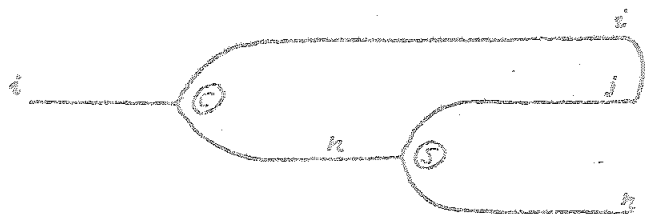


Fig. C-1

De acuerdo con la notación empleada en (II-5,9) escribiremos:

$$T_i = \sum_{n=1}^{\mu} N_n \int d\vec{R}_i \int d\vec{Z}_n \int_0^{\infty} dt \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 U_i^0(t-\tau_1) \{-i D_{in}^0\}^C U_{in}^0(\tau_1-\tau_2) \\ \sum_{j=1}^{\mu} N_j \int d\vec{X}_j \{-i D_{jn}^0\}^S U_{jn}^0(\tau_2) P_{ix} \Psi_n^0(p_i) \Psi_n^0(p_j) \Psi_n^0(p_n) \mathcal{L}_{ij}^0(R_{ij})$$

(C-1)

Introduciendo las transformadas de Fourier y Laplace la expresión anterior se puede escribir como:

$$T_i = \lim_{\Omega \rightarrow 0^+} \sum_{n,j=1}^{\mu} N_n N_j \int d\vec{P}_n \int d\vec{P}_j \sum_{\vec{k}} R_i^0(z,0) \{-i D_{in}^0(\vec{k})\}^C R_{in}^0(z,\vec{k},-\vec{k}) \\ \{-i D_{jn}^0(\vec{k})\}^S R_{ij}^0(z,\vec{k},-\vec{k}) P_{ix} \Psi_n^0(p_i) \Psi_n^0(p_j) \Psi_n^0(p_n) \mathcal{L}_{ij}^0(-\vec{k})$$

En esta expresión es posible estudiar independientemente la integral respecto de  $\vec{P}_n$ . Teniendo en cuenta que  $\{-iD'_{jn}(\vec{k})\}^5$  no contiene dependencia respecto de  $\vec{P}_n$ , escribiremos dicha integral como:

$$\int d\vec{P}_n R_n^0(z, -\vec{k}) \{-iD'_{jn}(\vec{k})\}^5 \psi_n^0(p_n)$$

$$= \frac{3i\beta_n}{\eta k^2 \Omega} \left\{ \vec{I} - \frac{\vec{k}\vec{k}}{k^2} \right\} : \int d\vec{P}_n R_n^0(z, -\vec{k}) \frac{\vec{P}_n}{M_n} \psi_n^0(p_n) \frac{\partial}{\partial \vec{P}_j}$$

(C-3)

Empleando los resultados del apéndice A puede verse sin dificultad que la integral en la expresión (C-3) es proporcional a  $\vec{k}$

Teniendo en cuenta ahora que

$$\left\{ \vec{I} - \frac{\vec{k}\vec{k}}{k^2} \right\} \cdot \vec{k} = 0$$

(C-4)

resulta que la contribución  $T_i$  asociada a este diagrama es nula. De igual forma es posible generalizar este resultado a cualquier cadena mixta.

APENDICE D.- LA TEORIA DE FALKENHAGEN ET AL. A PARTIR DE LA ECUACION FPKK.

Vamos a estudiar, en este apéndice, la conexión entre la ecuación FPKK y la teoría de Falkenhagen et al. que se revisa en el apartado (I-3).

Nuestro punto de partida es, por tanto, la ecuación FPKK (II,2,102), que como se ha señalado es una ecuación semi-cinética describiendo la evolución de  $N$  partículas B interaccionantes en el seno de un fluido o solvente.

Partiendo de esta ecuación, Murphy y Aguirre<sup>(39)</sup> admiten que en el proceso global de tendencia al equilibrio del sistema existen dos escalas de tiempo bien diferenciadas.

- a) La escala de tiempo en que los momentos de las partículas B relajan a sus valores de equilibrio como consecuencia de sus choques con las partículas S circundantes.
- b) La escala de tiempo en que las partículas B se difunden hacia la homogeneidad en el seno del fluido.

Admitiendo que existe una clara separación entre ambas escalas de tiempo como consecuencia del hecho físico de que se producen muchas colisiones entre partículas B y partículas S antes de que cada partícula B haya recorrido una distancia apreciable comparada con su separación media de las demás partículas B. Así pues en el proceso de difusión de las partículas B en el seno del solvente, los momentos de dichas partículas han alcanzado ya sus valores de equilibrio. En dicha escala de tiempos se obtiene

$$\partial_t f_N(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N | t) = \left( \frac{\partial f_N}{\partial n_N} \right) \partial_t n_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N | t) \quad (D-1)$$

es decir, la dependencia temporal de  $f_N$  procede exclusivamente de la dependencia temporal de  $n_N$ .

Llevando la expresión (D-1) a la ecuación FPKK, podemos resolverla mediante un desarrollo en gradientes de tipo Chapman-Enskog. Reteniendo solo el primer orden en los gradientes, Murphy y Aguirre obtuvieron la ecuación de difusión de Smoluchowsky generalizada (SE).

$$\partial_t n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; t) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} \cdot \overline{\overline{D}}_{\alpha\beta} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\beta} + \frac{\vec{F}_\beta}{k_B T} \right\} n_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; t) \quad (D-2)$$

Aquí  $\overline{\overline{D}}_{\alpha\beta}$  es el tensor de difusión de las partículas  $\alpha$  y  $\beta$ . Mediante este método, Murphy y Aguirre obtienen una extensión de la relación de Einstein para el sistema de  $N$  partículas

$$\overline{\overline{D}} = k_B T (\overline{\overline{\zeta}})^{-1} \quad (D-3)$$

donde  $\overline{\overline{D}}$  es la matriz  $N \times N$  formada por los tensores de difusión de pares de partículas y análogamente,  $\overline{\overline{\zeta}}$  es la matriz  $N \times N$  formada por los tensores de fricción

$$\begin{aligned} (\overline{\overline{D}})_{\alpha\beta} &= \overline{\overline{D}}_{\alpha\beta} \\ (\overline{\overline{\zeta}})_{\alpha\beta} &= \overline{\overline{\zeta}}_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (D-4)$$

El método seguido por Murphy y Aguirre para la obtención de la ecuación SE es fuertemente restrictivo. Recientemente Hess y Klein<sup>(45)</sup>, al estudiar la ecuación FPKK mediante teoría estocástica con el fin de aplicarla a soluciones coloidales, han sugerido que la ecuación SE puede ser aplicada a situaciones mucho más generales que la que supone las hipótesis a y b anteriores y el desarrollo en gradientes realizado.

Por otra parte G. Wilenski ha demostrado<sup>(46)</sup> que a partir de la ecuación FPKK es posible obtener una ecuación para la evolución temporal de  $\xi$  en forma de un desarrollo exacto en potencias de  $(\frac{\tau}{\xi})^{-1}$ . El término dominante en dicho desarrollo (de orden  $(\frac{\tau}{\xi})^{-1}$ ) conduce a la ecuación SE.

Señalemos por último que aunque la existencia de la ecuación FPKK es una condición suficiente para la obtención de la ecuación SE, aparentemente no es una condición necesaria. Un ejemplo de ecuación SE derivada directamente a partir de la ecuación de Liouville, sin pasar por la ecuación FPKK, es la obtención llevada a cabo por Falkenhagen y Ebeling<sup>(47)</sup> usando el método de proyectores de Zwanzig. La ecuación (D-2) representa el punto de partida de la teoría de la conductividad electrolítica desarrollada por la escuela de Rostock. (Veáse el apartado I-3).

REFERENCIAS

- 1.- FUOSS, R.M., J. Sol. Chem. 7, 771, (1978)
- 2.- DEBYE, P. and HÜCKEL, E., Phys. Z. 24, 185 y 305, (1923)
- 3.- MURPHY, T.J., Ph.D. Thesis; Rockefeller University, (1968)
- 4.- CHEN, M.S. and ONSAGER, L., J. Phys. Chem. 81, 2017, (1977)
- 5.- ONSAGER, L. and KIM S.M., J. Phys. Chem, 61, 215, (1957)
- 6.- HAPPEL, J. and BRENNER, H. Low Reynolds number hydrodynamics, Noordhof, Leyden (1973)
- 7.- ZWANZIG, R. J. Chem. Phys. 33, 1338, (1960)
- 8.- EBELING, W., Ann. Phys. (Leipzig), 16, 147, (1965)
- 9.- FALKENHAGEN, H. EBELING, W and KRAEFT, W.D. en Ionic Interactions Vol. 1, Academic Press, (1971).
- 10.- BALESCU, R., Equilibrium and Non-equilibrium Statistical Mechanics, wiley-Interscience, (1975)
- 11.- FUOSS, R.M. and ONSAGER, L., J. Phys. Chem., 61, 668, (1957). Ver también  
CARMAN, P.C., J. Phys. Chem. 74, 1653, (1970).
- 12.- FEISTEL, R., Z. Phys. Chemie, (Leipzig), 259, 369, (1978)
- 13.- BALESCU, R., Physica, 27, 693, (1961)
- 14.- FRIEDMAN, H.L. Physica, 30, 509, (1964)
- 15.- FRIEDMAN, H.L. Physica, 30, 537, (1964)
- 16.- RESIBOIS, P. and HASSELLE-SCHUERMANS, N., J. Chem. Phys. 43, 1016, (1965)
- 17.- RESIBOIS, P. and HASSELLE-SCHUERMANS, N., en Advances in Chemical Physics (1965)
- 18.- DAVIS, H.T. and RESIBOIS, P. J. Chem. Phys. 40, 3276, (1964)
- 19.- DAVIS, H.T. en Physical Chemistry, Vol. II Academic.
- 20.- HASSELLE-SCHUERMANS; N., These, Université Libre de Bruxelles (1966)
- 21.- PRIGOGINE, I., Non-equilibrium Statistical Mechanics Interscience (1962)

- 22.- RESIBOIS, P. en Many Particle Physics, Ed. E. Meeron, Gordon and Breach (1967).
- 23.- BALESCU, R. *Physica*, 56, 1, (1971)
- 24.- MÜNSTER, A., Statistical Thermodynamics, Springer (1969)
- 25.- BALESCU, R. and WALLENBORN, J., *Physica*, 54, 477, (1971)
- 26.- BREY, J.J., *Physica* 86A, 191, (1977)
- 27.- DE LA RUBIA, J. y BREY, J.J., *An. Fis.* 69, 33, (1973)
- 28.- DE LA RUBIA, J. y BREY, J.J., *An. Fis.* 69, 361, (1973)
- 29.- DE LA RUBIA, J. y BREY, J.J., *An. Fis.* 69, 369, (1973)
- 30.- DE LA RUBIA, J. y BREY, J.J., *Physica* 74, 598, (1974)
- 31.- DE LA RUBIA, J. BREY, J.J. y MORENO, F. *An. Fis.* 70, 213, (1974)
- 32.- DE LA RUBIA, J., BREY, J.J. y ROMERO, F., *An. Fis.* 70, 327, (1974)
- 33.- DE LA RUBIA, J. y BREY, J.J. *Physica*, 80A, 260, (1975)
- 34.- DE LA RUBIA, J., BREY, J.J. y MORENO, F., *Nuovo Cimento*, 35B, 203, (1976)
- 35.- BREY, J.J. *Physica*, 90A, 574, (1978)
- 36.- BREY, J.J. CRUZ, J.L. y MORENO, F. *Physica* 95A, 275, (1979)
- 37.- HILL, T.L. Statistical Mechanics, McGraw-Hill, (1956)
- 38.- LEBOWITZ, J. and RESIBOIS, P., *Phys. Rev. A* 139, 1101, (1965). Un análisis más detallado poniendo de manifiesto la existencia de otro parámetro puede verse en la referencia 35.
- 39.- MURPHY, J.J. and AGUIRRE, J.L., *J. Chem. Phys.* 57, 2098, (1972)
- 40.- DEUTCH, J.M. and OPPENHEIM, I., *J. Chem. Phys.* 54, 3057, (1971).
- 41.- MAZO, R.M., *J. Stat. Phys.* 1, 559, (1969)
- 42.- CRUZ, J.L., Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla (1978)
- 43.- DE LEENER, H. and RESIBOIS, P. The Classical Kinetic Theory of Fluids. Wiley (1979)
- 44.- MAZUR, P. and OPPENHEIM, I. *Physica*, 50, 241, (1970)
- 45.- HESS, W. and KLEIN, R. *Physica*, 94A, 71, (1978)
- 46.- WILEMSKI, G. *J. Stat. Phys.* 14, 153, (1976)
- 47.- FALKENHAGEN H. and EBELING, W., *Phys. Lett.* 15, 131, (1965)



UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D. José Manuel Casado Vazquez  
titulada "Contribuciones al estudio de la con-  
ductividad eléctrica en soluciones electro-  
líticas".


acordó otorgarle la calificación de Leíante "Cum-  
laude".

Sevilla, 12 de junio 1.981

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,



El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

