T
13
110

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DPTO. DE FISICA APLICADA

ANALISIS DE LA CONDUCTIVIDAD Y PROPIEDADES DIELECTRICAS DE SUSPENSIONES COLOIDALES. COMPARACION ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEORICAS.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento b19655459
Nº Copia 12/201560

FELIX CARRIQUE FERNANDEZ

TESIS DOCTORAL

Granada 23 de Abril de 1993

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO

DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS
18071 - GRANADA (SPAIN)

ANÁLISIS DE LA CONDUCTIVIDAD Y PROPIEDADES DIELÉCTRICAS DE SUSPENSIONES COLOIDALES. COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEÓRICAS

Memoria presentada para aspirar
al Grado de Doctor en Ciencias
(Sección Físicas).

Granada, 23 de Abril de 1993

Félix Carrique Fernández
Licenciado en Ciencias Físicas

Director de la Tesis:

Dr. D. Angel V. Delgado Mora

Granada, 23 de Abril de 1993

Angel Vicente Delgado Mora, Profesor Titular del Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada,

CERTIFICA

Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria, titulado: *ANÁLISIS DE LA CONDUCTIVIDAD Y PROPIEDADES DIELÉCTRICAS DE SUSPENSIONES COLOIDALES. COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEÓRICAS* ha sido realizado en este Departamento, bajo mi dirección, por el Licenciado D. Félix Carrique Fernández, y constituye su Tesis Doctoral.

Con esta fecha autorizo su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Granada.

Granada, veintitrés de Abril de mil novecientos noventa y tres.

Fdo.: Angel V. Delgado Mora

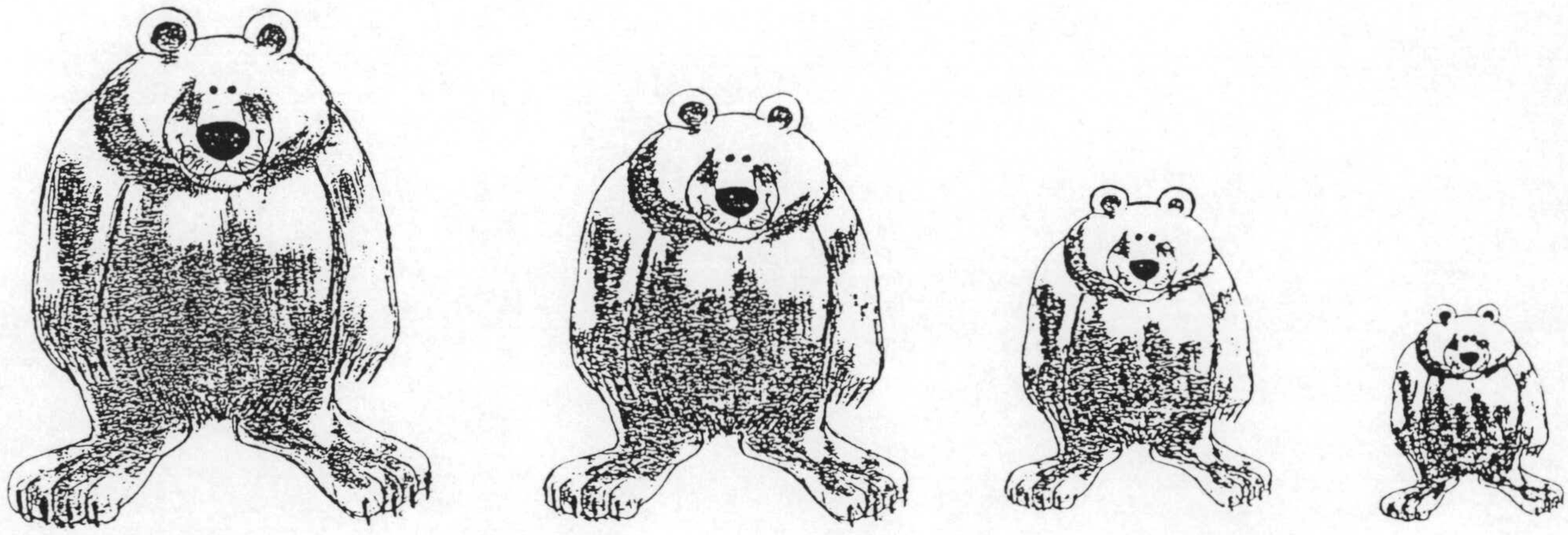
AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a todos los compañeros de los Departamentos de Física Aplicada de la Universidad de Granada y Física Aplicada I de la Universidad de Málaga, por su amistad y apoyo en todo momento. Quisiera en especial agradecer al Director de la Tesis, Dr. D. Angel V. Delgado Mora, por su esfuerzo y dedicación, a mi esposa Mammen por su constante apoyo y comprensión, a mi amigo y compañero de Departamento Carlos Criado Cambón por sus siempre valiosas sugerencias, a mis amigos del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga por su constante ánimo y valiosos consejos, y un cariñoso recuerdo desde aquí a todos mis compañeros de la Promoción del 88 y de Doctorado, por tantos y tan inolvidables momentos juntos.

A la memoria de mi padre

A Mammen

A mi madre y hermanos



INDICE

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO

INDICE

I.INTRODUCCION..... 1

I.1.ANTECEDENTES..... 3

I.2. JUSTIFICACION..... 4

I.3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO..... 5

II. ASPECTOS TEORICOS..... 9

II.1. INTRODUCCION..... 11

II.2. ESTUDIO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA..... 11

II.2.1. DISTRIBUCION DE POTENCIALES. DOBLE CAPA PLANA..... 12

II.2.1.a. Parte difusa de la doble capa eléctrica..... 12

II.2.1.b. Parte interna de la doble capa eléctrica..... 15

II.2.2. LA DOBLE CAPA CON SIMETRIA ESFERICA..... 18

II.3. ESTUDIO GENERAL DE LA RESPUESTA DIELECTRICA EN CAMPOS VARIABLES CON EL TIEMPO..... 21

II.3.1. INTRODUCCION..... 21

II.3.2. METODOS DE ANALISIS DE LA RESPUESTA DIELECTRICA..... 21

II.3.3. FUNCION RESPUESTA DIELECTRICA..... 23

II.3.4. RESPUESTA DIELECTRICA EN EL ESPACIO DE TIEMPOS..... 25

II.3.4.a. Densidades de corriente de absorción, conducción y total..... 26

II.3.5. RESPUESTA DIELECTRICA EN EL ESPACIO DE FRECUENCIAS..... 27

II.3.5.a. Permitividad dieléctrica compleja..... 27

II.3.5.b. Pérdidas dieléctricas. Energía almacenada y potencia disipada promedio. Tangente de pérdidas..... 30
II.3.6. RELACIONES DE KRAMERS-KRÖNIG..... 32
II.4. MODELOS DE RELAJACION DIELECTRICA..... 33
II.4.1. INTRODUCCION..... 33
II.4.2. MODELO DE DEBYE..... 34
II.4.2.a. Permitividad dieléctrica compleja ε^*. Diagrama de Cole-Cole para ε^*..... 34
II.4.2.b. Densidad de corriente de absorción..... 36
II.4.2.c. Influencia de múltiples tiempos de relajación..... 38
II.4.3. OTROS MODELOS..... 38
II.4.3.a. Ecuación de Cole-Cole..... 39
II.4.3.b. Ecuación de Davidson-Cole..... 40
II.4.3.c. Ecuación de Havriliak-Negami..... 42
II.4.3.d. Descripción de Williams-Watts..... 45
II.4.3.e. Modelo Universal de la Respuesta Dieléctrica..... 47
II.5. TEORIA DE DeLACEY Y WHITE DE LA RESPUESTA DIELECTRICA Y DE LA CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE PARTICULAS COLOIDALES..... 48
II.5.1. INTRODUCCION..... 48
II.5.2. PARTICULA AISLADA EN UN CAMPO ELECTRICO ALTERNO..... 49
II.5.2.a. Caso general..... 49
II.5.2.b. Partícula con simetría esférica..... 54
II.5.3. CONSTANTE DIELECTRICA Y CONDUCTIVIDAD COMPLEJAS DE UNA SUSPENSION DILUIDA..... 57
II.6. SOLUCIONES ANALITICAS APROXIMADAS DE LAS TEORIAS DE RESPUESTA DIELECTRICA Y CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES COLOIDALES..... 59
II.6.1. INTRODUCCION..... 59

II.6.2. APROXIMACION PARA DOBLES CAPAS DELGADAS DE M. FIXMAN..... 61

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES...... 67

III.1. INTRODUCCION..... 69

III.2. MATERIALES..... 69

III.3. METODOS EXPERIMENTALES..... 70

III.3.1. PREPARACION DE LAS SUSPENSIONES..... 70

III.3.2. MEDIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA DE LAS SUSPENSIONES..... 73

III.3.3. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD COMPLEJA Y DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD Y RESPUESTA DIELECTRICA DE LAS SUSPENSIONES..... 78

III.3.3.a. Dispositivo de medida de impedancias..... 78

III.3.3.b. Problemas generales que se presentan en el proceso de medida..... 80

III.3.3.c. La célula de conductividad..... 83

III.3.3.d. Metodo de medida y cálculo de la conductividad y parámetros dieléctricos de las suspensiones..... 87

IV. RESULTADOS Y DISCUSION...... 115

IV.1. INTRODUCCION..... 117

IV.2. RESULTADOS NUMERICOS Y ANALISIS TEORICO DE LA TEORIA DW..... 118

IV.2.1. MAGNITUDES DE SALIDA DE LA TEORIA DW..... 118

IV.2.2. PARTE IMAGINARIA DEL INCREMENTO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA: $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$..... 149

IV.2.3. DIAGRAMA DE COLE-COLE PARA EL INCREMENTO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA: $\Delta\varepsilon_r^*(\omega)$..... 154

IV.2.4. CONTRIBUCIONES A Re[$\Delta K^*(\omega)$]..... 175
IV.2.5. ENERGIA ALMACENADA Y POTENCIA DISIPADA PROMEDIO EN LAS SUSPENSIONES. PERDIDAS DIELECTRICAS. TANGENTE DE PERDIDAS..... 179
IV.2.6. DOMINIO DEL TIEMPO. CONTRIBUCIONES A LAS CORRIENTES DE LOS TRANSITORIOS: ABSORCION Y CONDUCCION..... 208
IV.2.7. FUNCION DE DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RELAJACION PARA LA TEORIA DW..... 225
IV.2.8. CONTRASTACION ENTRE LOS RESULTADOS DE LA TEORIA DW Y DE M. FIXMAN..... 244
IV.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES..... 258
IV.3.1. INTRODUCCION..... 258
IV.3.2. MOVILIDAD ELECTROFORETICA Y POTENCIAL ZETA.. 259
IV.3.3. CONDUCTIVIDAD Y RESPUESTA DIELECTRICA DE LAS SUSPENSIONES..... 263
IV.3.3.a. Parte real de la constante dieléctrica compleja de las suspensiones..... 263
IV.3.3.b. Conductividad de las suspensiones..... 273
IV.3.3.c. Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja de las suspensiones..... 282
IV.3.3.d. Diagrama de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja..... 287
IV.3.3.e. Dependencia con la concentración de electrolito de las magnitudes incrementales normalizadas: $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y Sci(ω)..... 292
IV.3.4. CONTRASTACION ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEORICAS..... 295

V. CONCLUSIONES..... 309

VI. BIBLIOGRAFIA..... 315

APENDICE I..... 323

APENDICE I: RESOLUCION NUMERICA DEL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES DE LA TEORIA DW DE LA RESPUESTA DIELECTRICA Y DE LA CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE PARTICULAS COLOIDALES.

I. CASO DE FRECUENCIAS NO NULAS..... 325

I.1. METODO NUMERICO..... 325

I.2. MATRICES [A] Y [R]..... 334

I.3. TRANSFORMACIONES..... 336

I.3.1. SISTEMA DE ECUACIONES..... 336

I.3.2. RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO..... 339

I.3.3. SOLUCION PARTICULAR..... 342

I.3.4. SOLUCION GENERAL Y CONDICIONES DE CONTORNO. MOVILIDAD Y COEFICIENTE DIPOLAR C_o..... 343

I.3.5. ECUACION DE POISSON. CONDICIONES DE CONTORNO. 352

I.3.6. FORMAS ASINTOTICAS OPCIONALES PARA LA SOLUCION PARTICULAR DEL SISTEMA GENERAL DE ECUACIONES..... 353

I.3.7. CASO DE POTENCIAL ZETA NULO..... 355

II. CASO DE FRECUENCIA $\omega=0$..... 356

II.1. MATRICES [A] Y [R]..... 356

II.2. TRANSFORMACIONES..... 358

II.2.1. SISTEMA DE ECUACIONES ($\omega=0$)..... 358

II.2.2. RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO ($\omega=0$)..... 359

II.2.3. SOLUCION PARTICULAR ($\omega=0$)..... 360

II.2.4. SOLUCION GENERAL Y CONDICIONES DE CONTORNO ($\omega=0$). CALCULO DE LA MOVILIDAD DE LA PARTICULA..... 360

II.2.5. INCREMENTO DE CONDUCTIVIDAD: ΔK(0)..... 364

II.2.6. FORMAS ASINTOTICAS OPCIONALES PARA LA SOLUCION PARTICULAR DEL SISTEMA GENERAL DE ECUACIONES (ω=0)..... 366

II.2.7. CASO DE POTENCIAL ZETA NULO (ω=0)..... 367

APENDICE II..... 369

APENDICE II: PROGRAMA DELACEY DE RESOLUCION NUMERICA DE LA TEORIA DE DeLACEY Y WHITE DE LA RESPUESTA DIELECTRICA Y DE LA CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE PARTICULAS COLOIDALES ESFERICAS.

APENDICE III..... 413

APENDICE III: PROGRAMA FIXMAN DE CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD Y DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA DE M. FIXMAN PARA DOBLE CAPA DELGADA.

APENDICE IV..... 423

APENDICE IV: RESOLUCION NUMERICA DE LA ECUACION DE POISSON.

APENDICE V..... 435

APENDICE V: PROGRAMAS DE CALCULO DE LA FUNCION RESPUESTA DIELECTRICA $\phi(t)$ Y DE LAS PARTES REAL E IMAGINARIA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA A PARTIR DE $\phi(t)$.

APENDICE VI..... 445

APENDICE VI: FUNCION RESPUESTA DIELECTRICA Y DENSIDAD DE CORRIENTE DE ABSORCION PARA PROCESOS DE RELAJACION CONCATENADOS.

APENDICE VII..... 463

APENDICE VII: FUNCION DE DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RELAJACION PARA LA TEORIA DW.

APENDICE VIII..... 471

APENDICE VIII: PROGRAMAS DE CALCULO Y REPRESENTACION GRAFICA DE LA CONDUCTIVIDAD Y DE LA RESPUESTA DIELECTRICA DE SUSPENSIONES A PARTIR DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES DE ADMITANCIA COMPLEJA.

I. INTRODUCCION.

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCION.

I.1. ANTECEDENTES.

El estudio de la conductividad y de la respuesta dieléctrica de suspensiones coloidales cuando se las somete a un campo eléctrico alterno de frecuencia ω puede ayudar a obtener una mejor comprensión de algunos aspectos eléctricos de la interfase sólido-líquido en sistemas coloidales (SPRINGER, 1979). La fuerte dispersión dieléctrica en la zona de baja frecuencia que se observa en tales sistemas se relaciona con la polarización de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas (SCHWARZ, 1962; SCHURR, 1964; DUKHIN y SHILOV, 1974). Cuando se aplica un campo eléctrico alterno a la suspensión, la polarización que se genera en la interfase sólido-disolución se encuentra, en general, desfasada con respecto al campo aplicado, lo que da lugar a la aparición de un desfase entre el campo aplicado **E** y la respuesta del sistema expresada por el vector desplazamiento **D**. La presencia de este desfase se corresponde con un efecto de relajación de las magnitudes dieléctricas que dependerá de parámetros característicos de las partículas coloidales y su interfase, así como de las del medio de suspensión.

Aunque se han propuesto numerosos modelos de relajación dieléctrica para suspensiones coloidales (SCHWARZ, 1962; SCHURR, 1964; DUKHIN y SHILOV, 1974; FIXMAN, 1980; CHEW y SEN, 1982; O'BRIEN, 1982; FIXMAN,1983; CHEW, 1984), el tratamiento más general ha sido elaborado por DeLacey y White (DeLACEY y WHITE, 1981), que aunque sólo es válido para suspensiones diluídas y para baja frecuencia ($\omega \ll 10^{10}\ s^{-1}$) no presenta limitaciones en cuanto a los valores de κa (siendo κ el recíproco de la longitud de Debye-Hückel (HUNTER, 1987) y a el radio de la partícula), potencial zeta, valencias iónicas y conductividades límites equivalentes de los iones. Los resultados de este modelo se discuten en términos de los ya mencionados mecanismos de polarización de la doble capa eléctrica generada en la interfase sólido-disolución. Diversos autores, por otro lado, han construído expresiones relacionadas con la teoría con objeto de comprobar su validez (LIM y FRANSES, 1986; MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1991), aunque falta un análisis realmente riguroso de las predicciones de la misma, tanto

desde el punto de vista del chequeo experimental como del teórico.

I.2. JUSTIFICACION.

La teoría de DeLacey y White (DW) de la respuesta dieléctrica y de la conductividad de suspensiones diluídas de partículas coloidales, descansa sobre el mismo cuerpo de ecuaciones fundamentales de la electrocinética que otros fenómenos coloidales como: el efecto electroviscoso primario (BOOTH, 1950; WATTERSON y WHITE, 1981), el potencial de sedimentación y el coeficiente de difusión de una partícula coloidal en suspensiones diluídas (BOOTH, 1954), la movilidad electroforética de una partícula coloidal (O'BRIEN y WHITE, 1978) en suspensiones diluídas, etc. Un estudio experimental profundo de estas magnitudes proporcionaría un test apropiado para el sistema de ecuaciones fundamentales. Mientras que los primeros efectos o son pequeños o son difíciles de medir, y la medida experimental de la movilidad electroforética se utiliza para obtener el potencial zeta suponiendo correcto el cuerpo teórico de ecuaciones, la respuesta dieléctrica de una suspensión es una propiedad cuyos valores son relativamente grandes y cuya medida experimental puede llevarse a cabo actualmente con mayores garantías. Es por ello por lo que el estudio experimental en este campo puede proporcionar un test acerca de la validez y aplicabilidad del sistema de ecuaciones fundamentales.

Por otro lado, la medida de los espectros de relajación dieléctrica está encontrando cada vez mayor aplicación en la investigación de procesos de formación de estructuras en las interfases de separación de las partes que constituyen un sistema, así como de cambios estructurales bajo influencias externas. De gran interés es el análisis de los espectros dieléctricos en el estudio de la forma y tamaño de las partículas coloidales. Además, las medidas dieléctricas parecen ser más sensibles a las características de la superficie de las partículas coloidales que las convencionales medidas de movilidad electroforética. Estos ejemplos ilustran el potencial uso de los estudios dieléctricos en los sistemas coloidales. Sin embargo, en la bibliografía se encuentran muy pocos intentos de aplicar estos métodos. La razón está en las grandes dificultades que hasta ahora se tenían a la hora de obtener los espectros. Con las nuevas generaciones de equipos de registro automático como analizadores de impedancia o de respuesta en frecuencia gobernados por ordenador, se ha

abierto un importante camino hacia la obtención de datos experimentales. Ello unido a los escasos intentos de chequeo de las predicciones teóricas de una de las más importantes teorías de la respuesta dieléctrica de suspensiones coloidales diluídas, como es la teoría DW (DeLACEY y WHITE, 1981), nos ha llevado a proceder a un análisis exhaustivo de la misma y a la puesta a punto de una técnica experimental que nos permita contrastar los resultados teóricos que predice.

I.3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Con el presente trabajo se han intentado conseguir los siguientes objetivos:

1. Resolución numérica del cuerpo de ecuaciones diferenciales de la teoría DW y realización de un programa de ordenador que nos permita obtener los resultados teóricos que la misma predice.

2. Desarrollo y análisis exhaustivo de información teórica de interés implícita en la teoría pero no accesible de forma directa. Entre otras cosas se analizará la teoría DW desde un punto de vista alternativo como es el dominio del tiempo, y se obtendrá una aproximación a la función de distribución de tiempos de relajación asignable a esta teoría.

3. Desarrollo de una célula de medida y puesta a punto de una técnica experimental que nos permita obtener los parámetros dieléctricos y de conductividad de las suspensiones analizadas.

4. Obtención de resultados experimentales mediante la aplicación de la citada técnica a varias suspensiones coloidales de interés y su contrastación y discusión con los resultados teóricos.

En cuanto al primer objetivo, diremos que hasta casi los años noventa, los chequeos experimentales de la teoría DW han sido muy escasos (LIM y FRANSES, 1986; MYERS y

SAVILLE, 1989) siendo una de las teorías más generales de la conductividad y de la respuesta dieléctrica de suspensiones coloidales, si no la más, de cuantas se han construído. La razón estriba en la dificultad inherente de las medidas experimentales y, fundamentalmente, en el hecho de que no existía ningún programa de resolución numérica de la teoría DW en el mercado. Los propios autores (DeLACEY y WHITE, 1981) resolvieron numéricamente su teoría para unos cuantos casos particulares.

Mientras que algunos autores utilizaban de forma poco rigurosa las curvas publicadas para sus cálculos, otros solicitaban a los autores de la teoría su propio programa a fin de obtener resultados teóricos adecuados a sus concretos datos experimentales. En esta situación es por ello que nos decidimos a intentar obtener nuestro propio programa numérico en espera de versiones que en breve estarían en el mercado como así afirmaban DeLacey y White. De esta forma y utilizando como base el método numérico propuesto en (DeLACEY y WHITE, 1981) construímos nuestra propia versión del sistema de ecuaciones diferenciales base del modelo, factible de resolución numérica mediante técnicas que emplean el algoritmo de 5º grado de Nordsieck (NORDSIECK, 1962). Los detalles de las transformaciones en las ecuaciones y condiciones de contorno, así como el listado del Programa, se pueden ver en los Apéndices I y II al final de la Memoria.

Si decíamos que los chequeos experimentales de la teoría DW eran escasos, el estudio exhaustivo de las posibilidades predictivas de la teoría es nulo más allá del análisis que en su día hicieron los autores de la misma. Debido a esta carencia algunos autores han especulado erróneamente sobre algunos resultados que se suponen implícitos en la teoría (LIM y FRANSES, 1986). Por otro lado, algunas expresiones teóricas acuñadas por los propios autores (DeLACEY y WHITE, 1981) como de dudoso sentido físico, demuestran ser equivalentes a magnitudes de sentido físico fundamental (CARRIQUE y col.,1993).

Por otro lado y como segundo objetivo, una gran parte de la Memoria se ha dedicado no sólo a la resolución numérica y construcción del Programa de la teoría DW sino también al cálculo de nuevas magnitudes dieléctricas de interés que se derivan de las funciones dieléctricas y de conductividad de salida de la teoría DW, no accesibles en muchos casos de manera directa, pero que nos proporcionan una gran cantidad explícita de información de interés. Tal es el caso de las contribuciones separadas al incremento de conductividad efectivo (parte real del incremento de conductividad compleja, asociadas a un término de

conductividad propiamente dicho y a un término de conductividad por pérdidas dieléctricas (CARRIQUE y col.,1993)), así como también los incrementos de energía promedio almacenada y de potencia disipada por unidad de volumen en las suspensiones para diferentes condiciones teóricas.

Se ha prestado también gran interés a la obtención de resultados teóricos que la teoría DW predice, para distintos valores del parámetro κa, potencial zeta (ζ) y valencias de contraiones y coiones, en un marco completamente alternativo como es el dominio del tiempo, a través del cálculo de la función respuesta dieléctrica y de las corrientes de absorción que se establecen en el sistema, de información equivalente a la obtenida en el dominio de la frecuencia pero accesible de este modo a aquellos investigadores que trabajan experimentalmente en el dominio del tiempo.

Finalmente en este segundo objetivo se ha pretendido acabar con una controversia surgida a partir del artículo de Lim y Franses (LIM y FRANSES, 1986) en cuanto a la asignación de una función de distribución de tiempos de relajación de tipo Cole-Cole (JONSCHER, 1983) para los resultados de la teoría DW. Demostraremos que esta asignación es errónea y propondremos una expresión para la función de distribución de tiempos de relajación (FDTR) más acorde con la teoría DW, basada en la descripción de la FDTR de Williams-Watts (BÖTTCHER y BORDEWIJK, 1978) adecuadamente modificada.

El tercer objetivo ha supuesto un gran esfuerzo ya que no se disponía de dispositivos adecuados ni de células apropiadas para medir. Como veremos en el Capítulo III de Materiales y Métodos Experimentales, las dificultades a la hora de medir son grandes. Demasiados inconvenientes afectan las lecturas tales como los cables de conexión, capacidades parásitas, polarización de los electrodos, etc. (SPRINGER, 1979). Nosotros hemos procedido al diseño y construcción de una célula que minimizase en lo posible todos estos puntos, y se han utilizado técnicas para eliminar las contribuciones no deseadas que siempre están presentes en las lecturas. La puesta a punto del sistema de medida utilizó en sus comienzos un Analizador de Respuesta en Frecuencia de Solartron Instruments gobernado por ordenador (CRIADO,1992), y las medidas experimentales se llevaron a cabo con un Analizador de Impedancias de Hewlett-Packard controlado por ordenador. Los programas de procesamiento de los datos experimentales obtenidos para el cálculo de las

magnitudes objeto de nuestro estudio, se encuentran en el Apéndice VIII.

Finalmente el cuarto objetivo se corresponde con la obtención y análisis de los datos experimentales de la respuesta dieléctrica y de la conductividad de suspensiones diluídas de poliestireno en campos eléctricos alternos. Asímismo y como paso previo se han determinado las movilidades electroforéticas de las partículas utilizadas mediante técnicas de espectroscopía de correlación de fotones con un Malvern Zeta-Sizer IIc de Malvern Instruments, para posteriormente proceder al cálculo de los potenciales zeta, parámetro de importancia fundamental para la teoría DW. Como conclusión se han analizado los posibles acuerdos y discrepancias entre nuestros datos, los escasos datos experimentales publicados, en especial los últimos de Rosen y Saville (ROSEN y SAVILLE, 1991, 1992) de la Universidad de Princeton, financiados por la Division de Aplicaciones y Ciencia de la Microgravedad de la NASA, y los teóricos calculados con nuestro programa de la teoría DW (Apéndice II).

II. ASPECTOS TEORICOS.

II. ASPECTOS TEORICOS.

II.1. INTRODUCCION.

En primer lugar analizaremos algunos aspectos teóricos de la doble capa eléctrica dado que la dispersión dieléctrica de baja frecuencia que se observa en las suspensiones está relacionada directamente con el retraso entre polarización y campo aplicado, lo que engloba procesos de relajación para la doble capa eléctrica (DUKHIN y SHILOV, 1974). Posteriormente realizaremos un estudio general de dieléctricos en campos eléctricos oscilantes en el que explicaremos gran parte de las expresiones matemáticas que utilizaremos después. El estudio englobará tanto resultados en el dominio de la frecuencia como en el dominio del tiempo. El punto siguiente será un breve análisis de algunos modelos de relajación dieléctrica de interés que nos serán útiles en la interpretación de nuestros resultados. Finalmente se estudiará en detalle la teoría DW así como sus funciones de salida constante dieléctrica y conductividad complejas.

II.2 ESTUDIO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA.

La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar. Posibles mecanismos de carga son (SHAW, 1970):

1. Ionización de grupos ionogénicos superficiales, lo que puede dar lugar a una carga neta sobre la superficie de la partícula.
2. Desigual adsorción de iones de carga opuesta.
3. Las sustancias iónicas pueden adquirir una carga superficial en virtud de una desigual disolución de los iones de carga opuesta de los cuales están compuestas.

Estos procesos dan lugar a la creación de una distribución de potencial eléctrico en las interfases de separación. La distribución de carga que se establece se conoce con el nombre de "doble capa eléctrica". Por ser la simetría más sencilla, comenzaremos con el

estudio de la doble capa plana.

II.2.1. DISTRIBUCION DE POTENCIALES. DOBLE CAPA PLANA.

La doble capa eléctrica se considera generalmente compuesta por dos regiones: una interna que puede incluir iones adsorbidos sobre la superficie de la partícula, y una región difusa en la cual los iones se distribuyen bajo la influencia de fuerzas eléctricas y del movimiento Browniano. Vamos a analizar ambas regiones y caracterizar las distribuciones de potencial eléctrico existentes en dicha doble capa.

II.2.1.a. PARTE DIFUSA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA.

Para esta zona uno de los tratamientos cuantitativos más simples es el debido a GOUY y CHAPMAN (ref. en HUNTER, 1981), basado en el siguiente modelo:

1. La superficie se supone plana, de extensión infinita y uniformemente cargada.
2. Los iones en la parte difusa de la doble capa se suponen cargas puntuales distribuídas de acuerdo con la distribución de Boltzmann.
3. El disolvente se supone influye en la doble capa solamente a través de su constante dieléctrica, la cual a su vez se supone presenta el mismo valor en la parte difusa completa.

Sea ψ_o el potencial eléctrico en la superficie plana y ψ el potencial a una distancia x desde la superficie hacia la disolución electrolítica. Tomando la superficie como positivamente cargada y aplicando la distribución de Boltzmann tenemos:

$$n_i = n_i^o \exp[-z_i e\psi / K_B T] \qquad [II.1]$$

donde n_i es el número de iones de tipo i por unidad de volumen en los puntos en donde el potencial toma el valor ψ, z_i es la valencia del ion i, e la carga electrónica, K_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y n_i^o la correspondiente concentración de iones lejos

$$\kappa=\left\{\frac{e^2\sum_{i=1}^{N}n_i^{o}z_i^2}{\varepsilon K_B T}\right\}^{\frac{1}{2}}=\left\{\frac{10^3 e^2 N_A\sum_{i=1}^{N}c_i z_i^2}{\varepsilon K_B T}\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad [II.8]$$

particularizado para sólo dos especies de iones. N_A es el número de Avogadro y c_i es la concentración molar de iones del tipo i. La restricción de electrolito simétrico está justificada por la comprobada menor importancia de los coiones en muchos hechos de la físicoquímica coloidal (HUNTER, 1987).

Como caso particular si $ze\psi_o/2K_BT \ll 1$ (aproximación de Debye-Hückel), el potencial será (Fig.II.1)

$$\psi=\psi_o \exp(-\kappa x) \qquad [II.9]$$

Al factor κ^{-1} se le conoce con el nombre de espesor de la doble capa eléctrica o longitud característica de Debye-Hückel. Constituye la distancia para la cual el potencial ha disminuído en un factor 1/e el valor que presenta en la superficie. La carga sobre la superficie deberá ser igual y de signo contrario a la almacenada en la doble capa. Para el caso de potenciales pequeños, la densidad superficial de carga σ_o, toma la forma:

$$\sigma_o=\varepsilon\kappa\psi_o \qquad [II.10]$$

Así, para bajos potenciales, una doble capa difusa tiene la misma capacidad que un condensador de placas paralelas con una distancia entre placas $1/\kappa$.

II.2.1.b. PARTE INTERNA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA.

Hasta ahora hemos supuesto a los iones del medio como cargas puntuales. El tamaño finito de los iones, sin embargo, nos indica que existe una distancia de máxima aproximación a la superficie y que puede ser del orden de un radio iónico hidratado si no hay adsorción específica de iones en la superficie, o de un radio iónico parcialmente

deshidratado en la dirección de la superficie si se contempla la adsorción específica. Stern (STERN, 1924) propuso un modelo en el cual la doble capa está dividida en dos partes separadas por un plano (plano de Stern) localizado a una distancia de aproximadamente un radio de ion hidratado de la superficie, y también consideró la adsorción específica de iones.

Los iones específicamente adsorbidos son aquellos que están enlazados a la superficie por fuerzas electrostáticas y/o fuerzas suficientemente intensas como para vencer la agitación térmica y a veces incluso un campo eléctrico contrario. Los centros de cualesquiera iones específicamente adsorbidos están localizados en la capa de Stern, *i.e.*, entre la superficie y el plano de Stern. Esta capa de iones está representada en la teoría por una carga superficial concentrada en el plano de Stern a una distancia δ de la superficie. Los iones con centros localizados más allá de este plano forman la parte difusa de la doble capa, para la cual el tratamiento de Gouy-Chapman es válido si reemplazamos ψ_o por ψ_δ. El potencial cambia de ψ_o (potencial superficial) a ψ_δ (potencial de Stern) en la capa de Stern, y decae desde ψ_δ hasta cero a lo largo de la capa difusa hacia la disolución. Un ejemplo típico de doble capa con esta descripción se muestra en la Fig.II.2.

Stern supuso que podría usarse una isoterma tipo Langmuir para describir el equilibrio entre los iones adsorbidos en la capa de Stern y los de la la parte difusa de la doble capa. Como consecuencia, la densidad de carga σ_1 en el plano de Stern depende de la energía de adsorción que a su vez está dividida en dos términos: uno eléctrico ($ze\psi_\delta$) y otro de tipo van der Waals.

El comportamiento electrocinético depende del potencial en la superficie de corte entre la parte interna de la doble capa o capa rígida y la parte móvil o difusa. Este potencial se denomina potencial electrocinético o potencial zeta (ζ). La localización del plano de corte, también llamado plano o superficie de deslizamiento, no se conoce con exactitud. Además de los iones en la capa de Stern, una cierta cantidad de solvente estará solidaria con la superficie cargada y formará parte de la unidad electrocinética completa. Es razonable suponer que el plano de corte pueda localizarse a una distancia algo mayor que el plano de Stern, y que ζ sea en general más pequeño en valor absoluto que ψ_δ (ver Fig.II.2). En experimentos de la teoría de la doble capa es corriente suponer la identidad de ψ_δ y ζ. Cualquier diferencia entre ellos será más pronunciada a altos potenciales y, sobre todo, a alta concentración de electrolito debido a la compresión de la parte difusa de la doble capa que

de la superficie de la partícula (Fig.II.1). La densidad volúmica ρ en los puntos donde el potencial es ψ viene dada por:

$$\rho=\sum_{i=1}^{N} n_i z_i e \qquad [II.2]$$

Por otro lado existe una relación entre ψ y ρ a través de la ecuación de Poisson, que para una doble capa plana toma la forma:

$$d^2\psi/dx^2=-\rho/\varepsilon \qquad [II.3]$$

donde ε es la permitividad absoluta del medio. Combinando [II.2] con [II.3] se obtiene:

$$d^2\psi/dx^2=-(1/\varepsilon)\sum_{i=1}^{N} n_i z_i e \qquad [II.4]$$

La solución de esta ecuación con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} &\psi=\psi_o && x=0 \\ &\psi=0,\ d\psi/dx=0 && x\rightarrow\infty \end{aligned} \qquad [II.5]$$

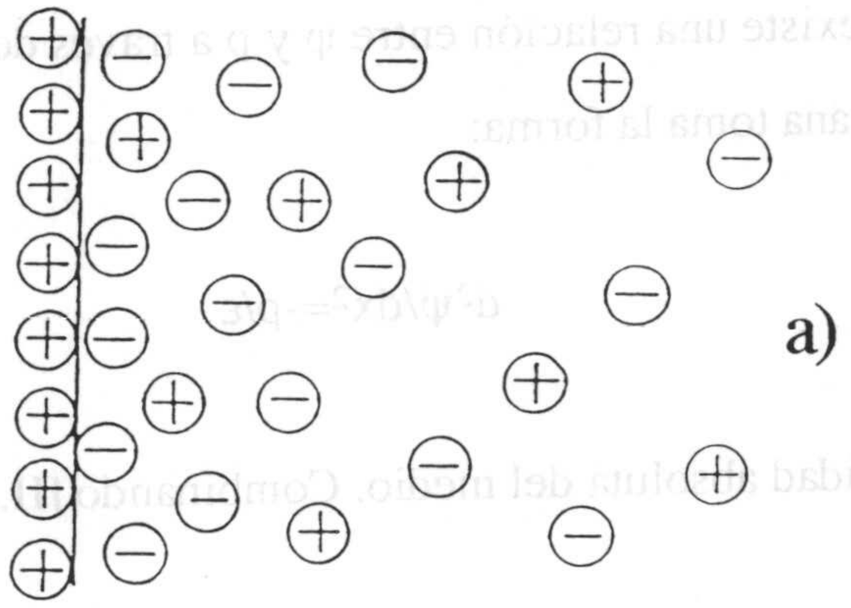
resulta expresable en términos de funciones elementales en el caso particular de un electrolito con sólo dos tipos de iones, de valencias +z y -z:

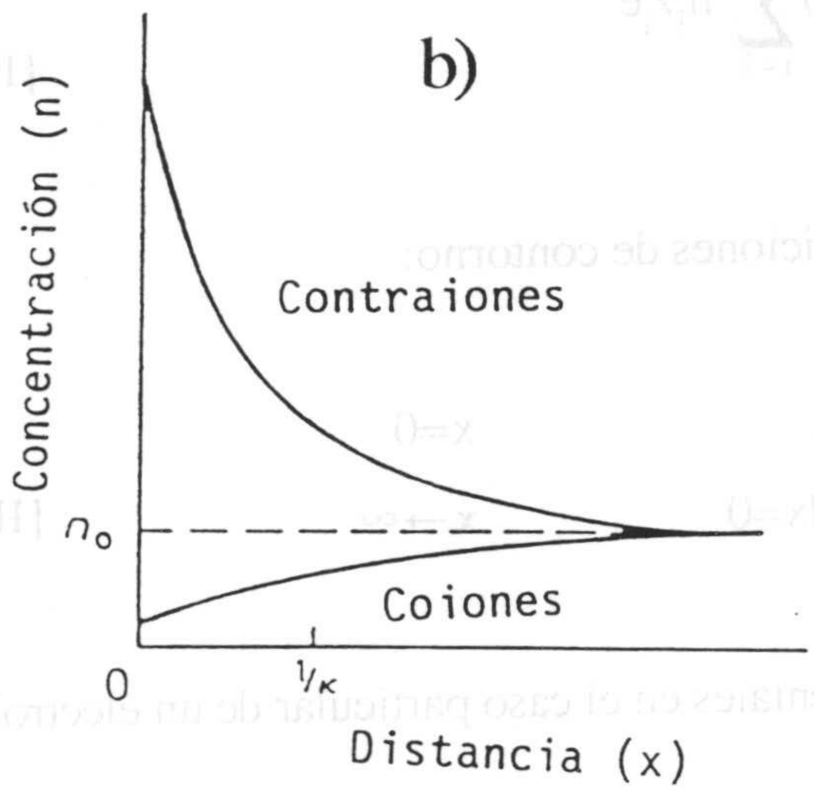
$$\psi=\frac{2K_BT}{z\,e}\ln\left[\frac{1+\gamma\exp(-\kappa x)}{1-\gamma\exp(-\kappa x)}\right] \qquad [II.6]$$

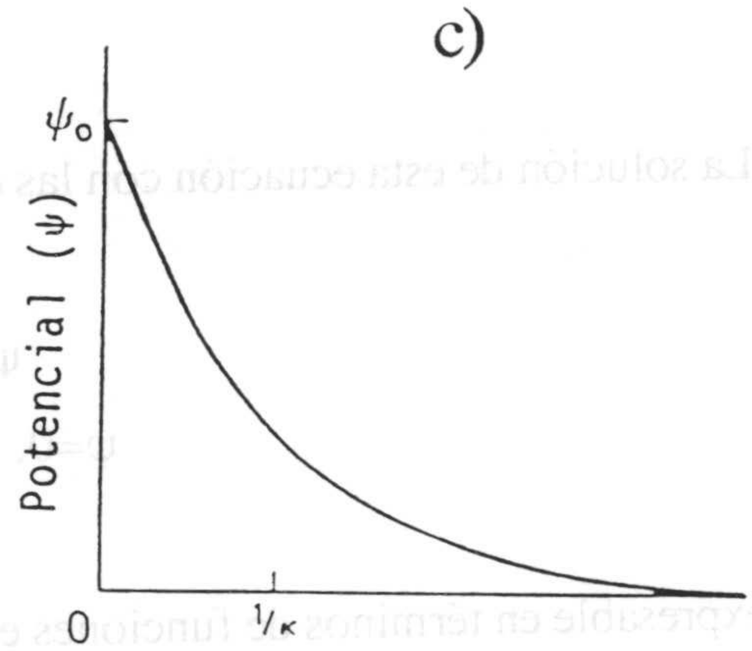
donde

$$\gamma=\frac{\exp\left[ze\psi_o/2K_BT\right]-1}{\exp\left[ze\psi_o/2K_BT\right]+1} \qquad [II.7]$$

y



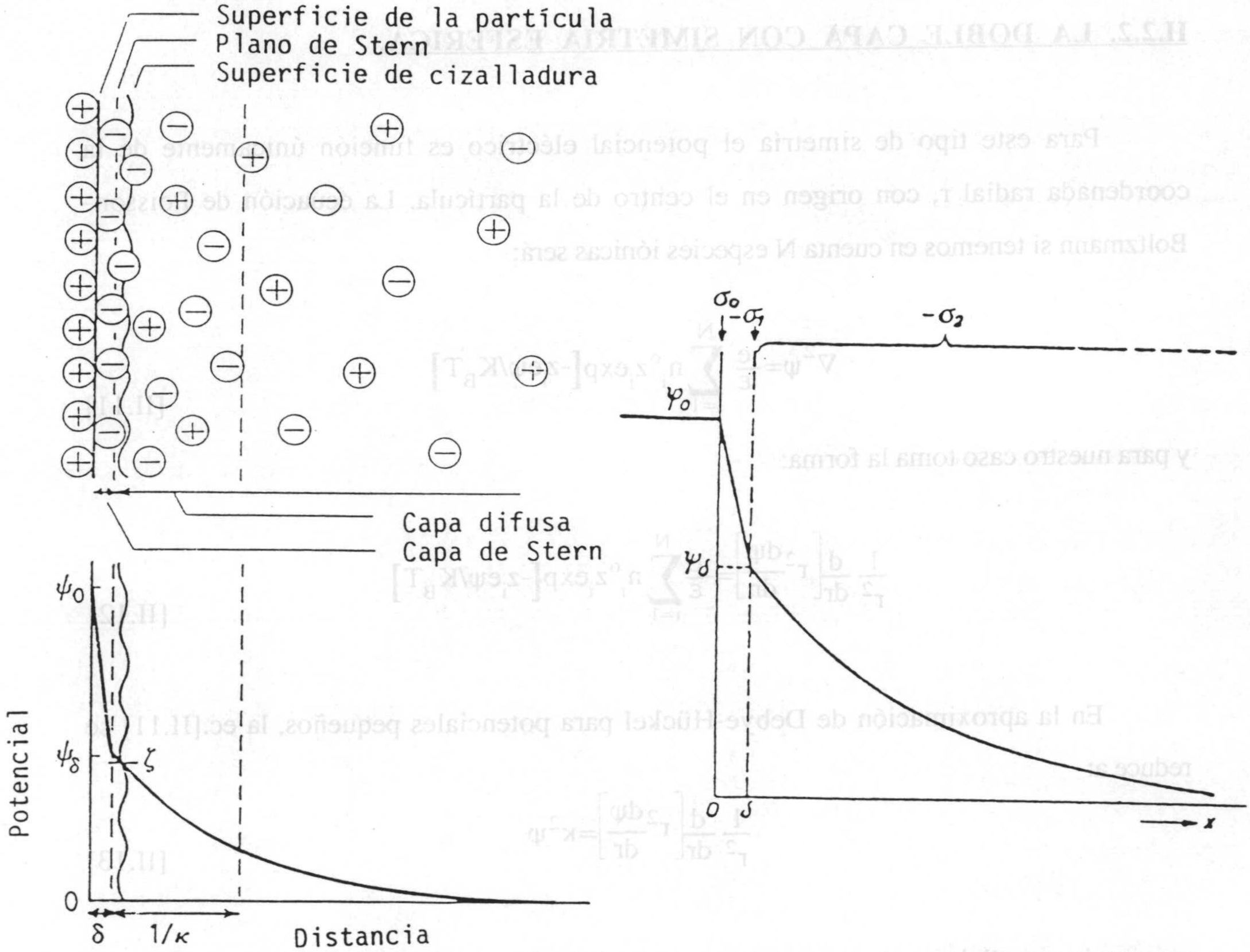




·Fig.II.1. a) Representación de una doble capa difusa.

b) Concentraciones iónicas.

c) Distribución de potencial.



•**Fig.II.2.** Representación esquemática de la doble capa eléctrica de acuerdo con la teoría de Stern.

provocaría que una mayor caída de potencial desde ψ_δ hacia cero tuviese lugar dentro del plano de corte (ver Fig.II.3).

II.2.2. LA DOBLE CAPA CON SIMETRIA ESFERICA.

Para este tipo de simetría el potencial eléctrico es función únicamente de la coordenada radial r, con origen en el centro de la partícula. La ecuación de Poisson-Boltzmann si tenemos en cuenta N especies iónicas será:

$$\nabla^2\psi=-\frac{e}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{N} n_i^{o} z_i \exp\left[-z_i e\psi/K_B T\right] \qquad [II.11]$$

y para nuestro caso toma la forma:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\psi}{dr}\right]=-\frac{e}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{N} n_i^{o} z_i \exp\left[-z_i e\psi/K_B T\right] \qquad [II.12]$$

En la aproximación de Debye-Hückel para potenciales pequeños, la ec.[II.11] se reduce a:

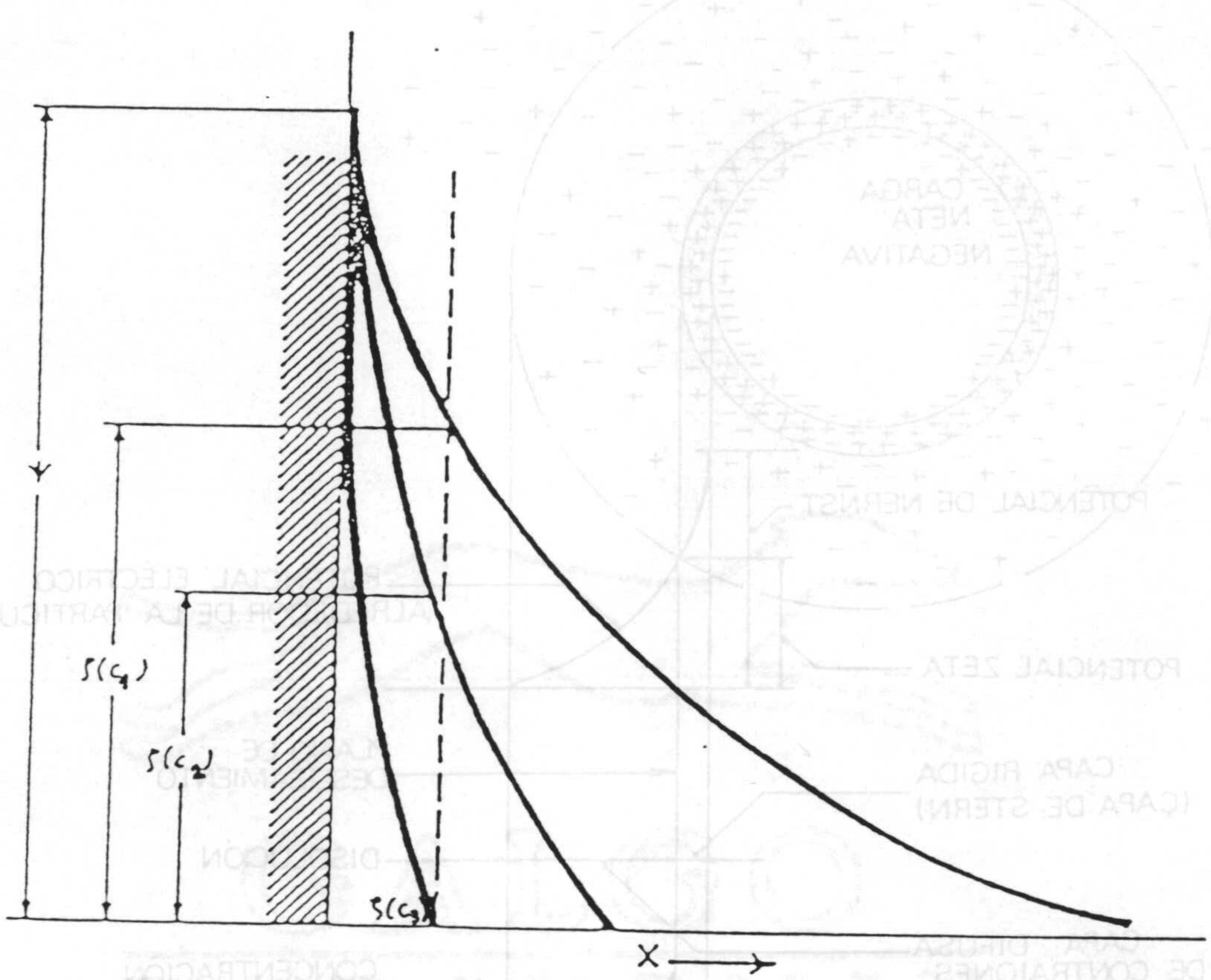
$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\psi}{dr}\right]=\kappa^2\psi \qquad [II.13]$$

que con las condiciones de contorno $\psi=\psi_o$ para r=a (radio de la partícula), y $\psi=0$, $d\psi/dr=0$ para $r\rightarrow\infty$, se obtiene:

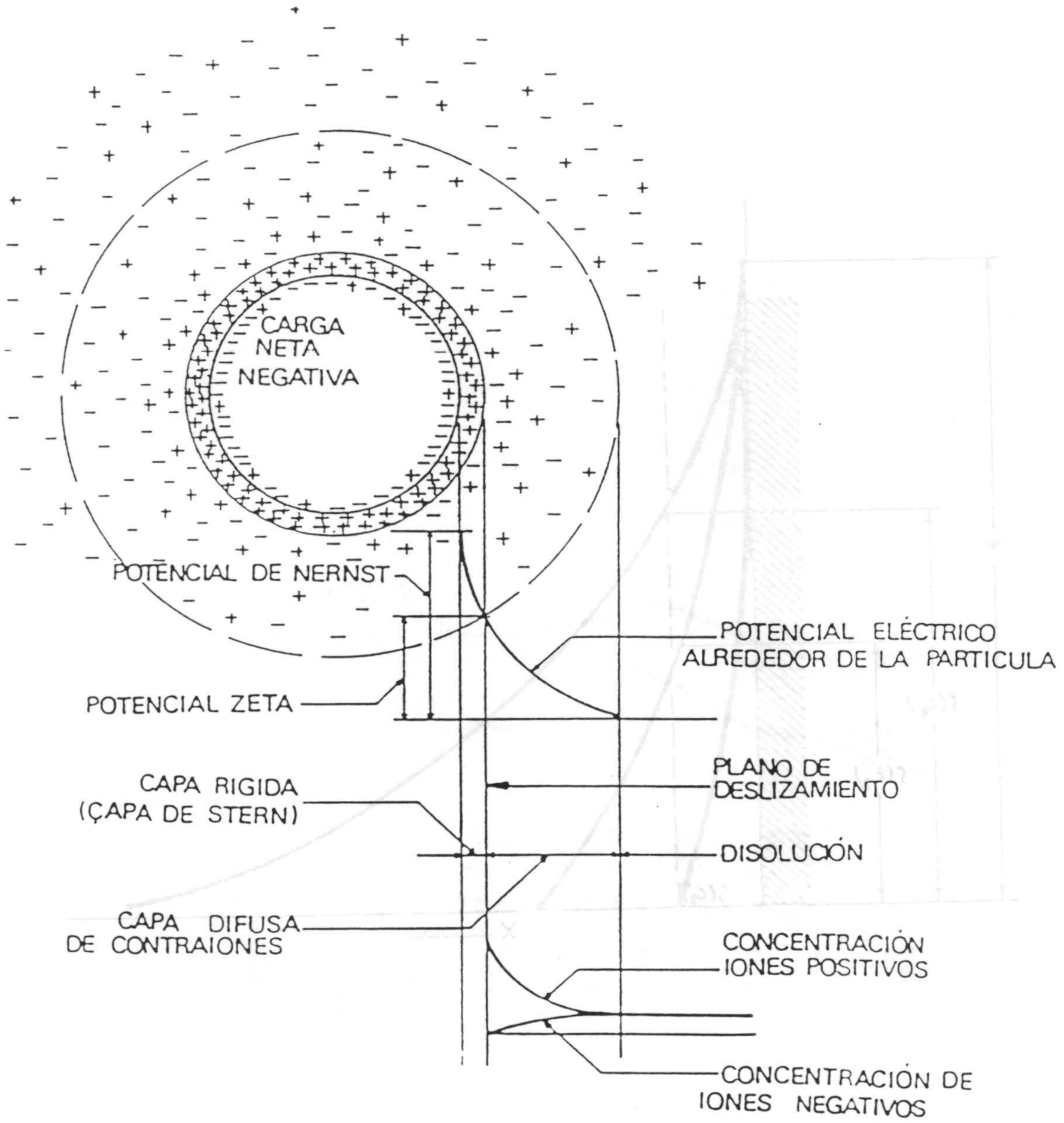
$$\psi=\psi_o(a/r)\exp[\kappa(a-r)] \qquad [II.14]$$

Para partículas tales que el espesor de su doble capa sea pequeño en comparación con el radio de partícula, sus resultados deben aproximarse a los obtenidos para dobles capas planas. La simetría esférica será utilizada en la resolución numérica del correspondiente cuerpo de ecuaciones diferenciales de la teoría DW.

En la Fig.II.4, finalmente podemos ver una imagen de la distribución de potenciales



•**Fig.II.3.** Disminución del potencial zeta a medida que aumenta la concentración de electrolito debido a la compresión de la capa difusa. $c_3>c_2>c_1$.



•**Fig.II.4.** Distribución de potenciales y concentración de iones para una doble capa esférica.

para una doble capa esférica.

II.3. ESTUDIO GENERAL DE LA RESPUESTA DIELECTRICA EN CAMPOS VARIABLES CON EL TIEMPO.

II.3.1. INTRODUCCION.

Es un fenómeno general el que, para un campo eléctrico que varía de forma abrupta o rápida, el sistema al que se aplica necesite un tiempo de respuesta más o menos largo, dependiendo de las características de polarización del sistema, para adaptarse a la nueva situación. El análisis de la respuesta dieléctrica frente a un estímulo eléctrico variable con el tiempo se puede hacer mediante un desarrollo en serie de Fourier de las componentes armónicas del estímulo. De esta forma, conociendo el comportamiento del sistema en cada una de las frecuencias del campo eléctrico, es posible obtener la respuesta frente a un estímulo cualquiera. El estudio de la respuesta dieléctrica en campos eléctricos alternos presenta un gran interés ya que permite obtener una mayor información sobre los mecanismos de polarización. Los Apartados que siguen serán de gran utilidad para nuestro estudio de la respuesta dieléctrica de suspensiones coloidales.

II.3.2. METODOS DE ANALISIS DE LA RESPUESTA DIELECTRICA.

Cuando un sistema con propiedades conductoras es sometido a un campo eléctrico E, la densidad de corriente de conduccion $\mathbf{J_c}$ a través del sistema se puede escribir como:

$$\mathbf{J_c}=\sigma_c\mathbf{E} \qquad [II.15]$$

donde σ_c representa la conductividad del sistema y vamos a suponerla independiente de la frecuencia en la zona de frecuencias de interés. La ecuación anterior con σ_c independiente del campo aplicado es generalmente válida para campos eléctricos bajos, en los que es correcta la aproximación lineal. En general, para un sistema arbitrario, cuando los campos eléctricos aplicados son variables con el tiempo, aparece una nueva contribución a la

densidad de corriente, *i.e.*, la densidad de corriente de desplazamiento $\mathbf{J_d}$, cuya expresión en función del vector desplazamiento **D** viene dada por:

$$\mathbf{J_d}=\partial\mathbf{D}/\partial t \qquad [II.16]$$

La densidad de corriente total será:

$$\mathbf{J_t}=\mathbf{J_c}+\mathbf{J_d}=\sigma_c\mathbf{E}+\partial\mathbf{D}/\partial t \qquad [II.17]$$

y mediante la conocida relación:

$$\mathbf{D}=\varepsilon_o\mathbf{E}+\mathbf{P} \qquad [II.18]$$

donde **P** es el vector polarización y ε_o la permitividad del vacío, podemos obtener:

$$\mathbf{J_d}=\varepsilon_o\partial\mathbf{E}/\partial t+\partial\mathbf{P}/\partial t \qquad [II.19]$$

El primer sumando es independiente de las características del sistema, mientras que el segundo se debe exclusivamente a la polarización del sistema y contiene la respuesta de éste.

Dos son los métodos más importantes para el estudio y caracterización de la respuesta dieléctrica de un sistema en campos eléctricos variables con el tiempo:

1. Respuesta en el espacio de tiempos. Se basa en la aplicación de un campo eléctrico en forma de función escalón, y en el posterior análisis de la evolución temporal de $\mathbf{J_d}$ a lo largo del tiempo.

2. Respuesta en el espacio de frecuencias. Consiste en aplicar un campo eléctrico sinusoidal de frecuencia constante durante un tiempo largo, midiendo $\mathbf{J_d}$ para esa frecuencia. La repetición de este procedimiento para diferentes frecuencias nos da la respuesta requerida.

Ambos métodos de respuesta son equivalentes y, por tanto, los parámetros que definen ambas respuestas han de estar relacionados entre sí. La utilización de uno u otro método viene determinada por las disponibilidades experimentales y, en la práctica, se usan de forma complementaria.

II.3.3. FUNCION RESPUESTA DIELECTRICA.

De forma completamente general, para un campo eléctrico $\mathbf{E}=\mathbf{E}(t)$ variable con el tiempo t, podemos definir:

$$\mathbf{D}(t)=\varepsilon(t)\mathbf{E}(t) \qquad [II.20]$$

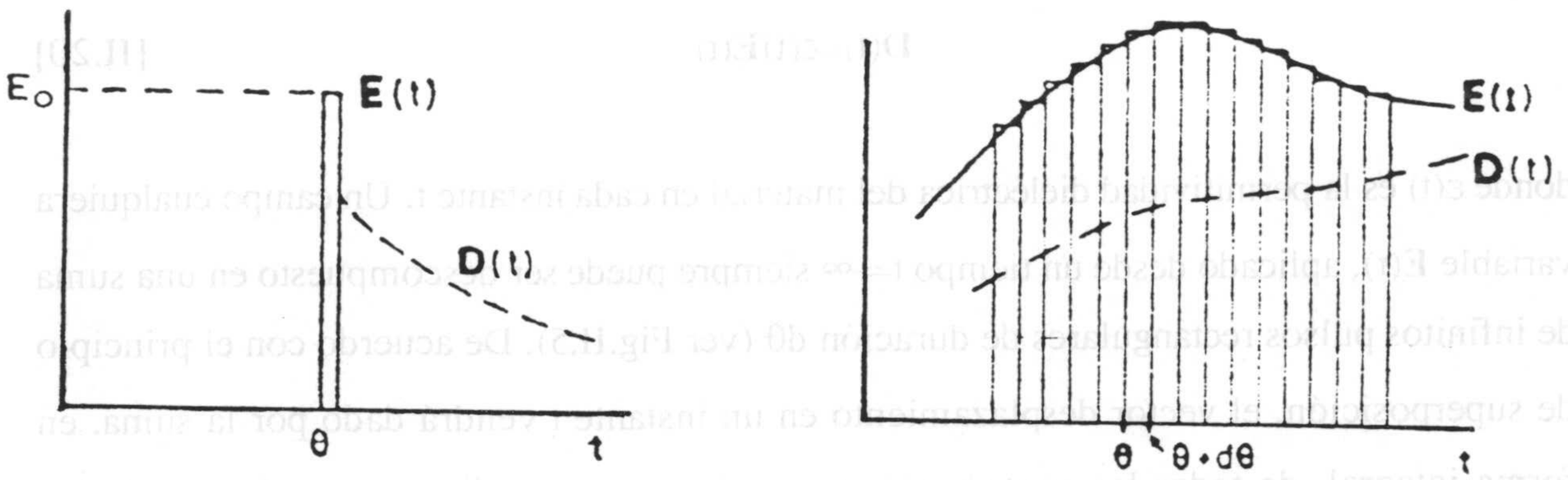
donde $\varepsilon(t)$ es la permitividad dieléctrica del material en cada instante t. Un campo cualquiera variable $\mathbf{E}(t)$, aplicado desde un tiempo $t=-\infty$ siempre puede ser descompuesto en una suma de infinitos pulsos rectangulares de duración $d\theta$ (ver Fig.II.5). De acuerdo con el principio de superposición, el vector desplazamiento en un instante t vendrá dado por la suma, en forma integral, de todas las contribuciones previas correspondientes a cada uno de los pulsos rectangulares, obteniéndose (ALBELLA y MARTINEZ, 1984):

$$\mathbf{D}(t)=\varepsilon_\infty\mathbf{E}(t)+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_{-\infty}^{t}\phi(t-\theta)\mathbf{E}(\theta)\,d\theta \qquad [II.21]$$

que con el cambio de variable $u=t-\theta$ nos queda:

$$\mathbf{D}(t)=\varepsilon_\infty\mathbf{E}(t)+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_{0}^{\infty}\phi(u)\,\mathbf{E}(t-u)\,du \qquad [II.22]$$

El primer término da cuenta de la respuesta que para todos los efectos consideraremos como instantánea. Viene reflejada a través de la permitividad dieléctrica que en esta situación de no retardo llamaremos ε_∞. El segundo término corresponde a la respuesta retardada del sistema debido a los efectos de polarización orientacionales del



•**Fig.II.5.** Respuesta dieléctrica ante un campo eléctrico:

a) En forma de pulso rectangular de duración infinitesimal.

b) Siguiendo una función cualquiera.

conjunto de "dipolos" del mismo. ε_s es la permitividad dieléctrica para esta respuesta retardada. En el integrando la función $\phi(u)$ se denomina función respuesta dieléctrica, ya que contiene toda la información sobre la respuesta dieléctrica del sistema, *i.e.*, se puede calcular la respuesta $\mathbf{D}(t)$ a un campo variable cualquiera $\mathbf{E}(t)$ si se conoce la respuesta $\phi(t)$ a la polarización. Esta función $\phi(t)$ está íntimamente ligada al mecanismo concreto de polarización causante del retraso de $\mathbf{D}(t)$ frente al estímulo $\mathbf{E}(t)$, y ha de ser monótona decreciente anulándose para tiempo infinito (JONSCHER, 1983).

La ec.[II.22] presenta una característica fundamental. Si aplicamos la Transformada de Fourier a los dos miembros podemos obtener:

$$D(\omega)=\varepsilon_s E(\omega)+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)E(\omega)\varphi(\omega) \qquad [II.23]$$

donde ω representa la frecuencia angular y $D(\omega)$, $E(\omega)$ y $\varphi(\omega)$ son las Transformadas de Fourier de las funciones $\mathbf{D}(t)$, $\mathbf{E}(t)$ y $\phi(t)$ respectivamente. A la vista de la ec.[II.23], cada componente de Fourier $E(\omega)$ del campo aplicado $\mathbf{E}(t)$, origina su propia respuesta $D(\omega)$ a través de la función respuesta $\varphi(\omega)$, con independencia de las demás componentes, lo que proporciona una considerable ayuda en el estudio de la respuesta dieléctrica de un sistema.

II.3.4. RESPUESTA DIELECTRICA EN EL ESPACIO DE TIEMPOS.

Vamos a analizar la respuesta de un sistema bajo la acción de un campo eléctrico que varía con el tiempo según una función escalón, *i.e.*, $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E_o}\Gamma(t)$, en donde E_o es la amplitud del campo y $\Gamma(t)$ se define como:

$$\Gamma(t)=\begin{cases} 1 & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \qquad [II.24]$$

Podemos obtener esta respuesta en términos de la corriente de desplazamiento $\mathbf{J_d}$. De esta forma se obtendría la respuesta en el espacio de tiempos. A partir de la ec.[II.22] derivando respecto del tiempo se obtiene:

$$\mathbf{J_d}(t)=\frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} = \varepsilon_\infty \mathbf{E_o}\frac{\partial \Gamma(t)}{\partial t} +(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty \phi(u)\ \mathbf{E_o}\ \frac{\partial \Gamma(t-u)}{\partial t}\,du \qquad [II.25]$$

dado que $\partial\Gamma(t)/\partial t=\delta(t)$, siendo $\delta(t)$ la función Delta de Dirac definida como:

$$\delta(t)=\begin{cases}\infty & t=0\\ 0 & t\neq 0\end{cases} \quad y \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\delta(t)\,dt=1 \qquad [II.26]$$

podemos expresar el vector $\mathbf{J_d}$, mediante algunas propiedades de la función Delta, como:

$$\mathbf{J_d}(t)=\varepsilon_\infty \mathbf{E_o}\delta(t)+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty \phi(\omega)\ \mathbf{E_o}\ \delta(t-u)\,du=\varepsilon_\infty \mathbf{E_o}\delta(t)+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\mathbf{E_o}\phi(t) \qquad [II.27]$$

A partir de esta ecuación podemos concluir que la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ es proporcional a la densidad de corriente de desplazamiento $\mathbf{J_d}(t)$ (accesible por medida directa) cuando se aplica un campo eléctrico en forma de función escalón, dado que el término $\delta(t)$ no es observable experimentalmente.

II.3.4.a. DENSIDADES DE CORRIENTE DE ABSORCION, CONDUCCION Y TOTAL.

Llamaremos densidad de corriente de absorción $\mathbf{J_a}(t)$ al término:

$$\mathbf{J_a}(t)=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\phi(t)\mathbf{E_o} \qquad [II.28]$$

Dadas las propiedades de $\phi(t)$, la densidad de corriente de absorción disminuye con el tiempo hasta que se anula después de un tiempo largo de polarización. Si el sistema presenta además corrientes de conducción (en la zona de baja frecuencia que estudiaremos en esta Memoria, se suponen constantes e instantáneas), éstas representan la contribución más importante de la corriente total si ha transcurrido un tiempo largo de polarización,

coincidiendo $\mathbf{J_c}$ con el valor estacionario de la densidad de corriente total $\mathbf{J_t}(t)$:

$$\mathbf{J_t}(t)=\varepsilon_\infty\delta(t)\mathbf{E_o}+\mathbf{J_c}+\mathbf{J_a}(t)=\varepsilon_\infty\delta(t)\mathbf{E_o}+\sigma_c\mathbf{E_o}+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\phi(t)\mathbf{E_o} \qquad [II.29]$$

En la Fig.II.6 podemos ver la respuesta del sistema en términos de la densidad de corriente total, respuesta que se conoce con el nombre de transitorio de corriente. En la Figura podemos apreciar tres zonas bien diferenciadas. La primera para tiempos bajos en la cual la corriente es muy elevada y tiene una disminución muy rápida. Esta respuesta se relaciona con el término $\delta(t)$ de la ec.[II.29] y, desde un punto de vista experimental, está fuera del rango observable. La segunda zona se corresponde con la corriente de absorción y da la verdadera respuesta del sistema. La tercera zona se refiere a las corrientes de conducción que se ponen de manifiesto directamente una vez agotadas en el tiempo las corrientes de absorción.

II.3.5. RESPUESTA DIELECTRICA EN EL ESPACIO DE FRECUENCIAS.

II.3.5.a. PERMITIVIDAD DIELECTRICA COMPLEJA.

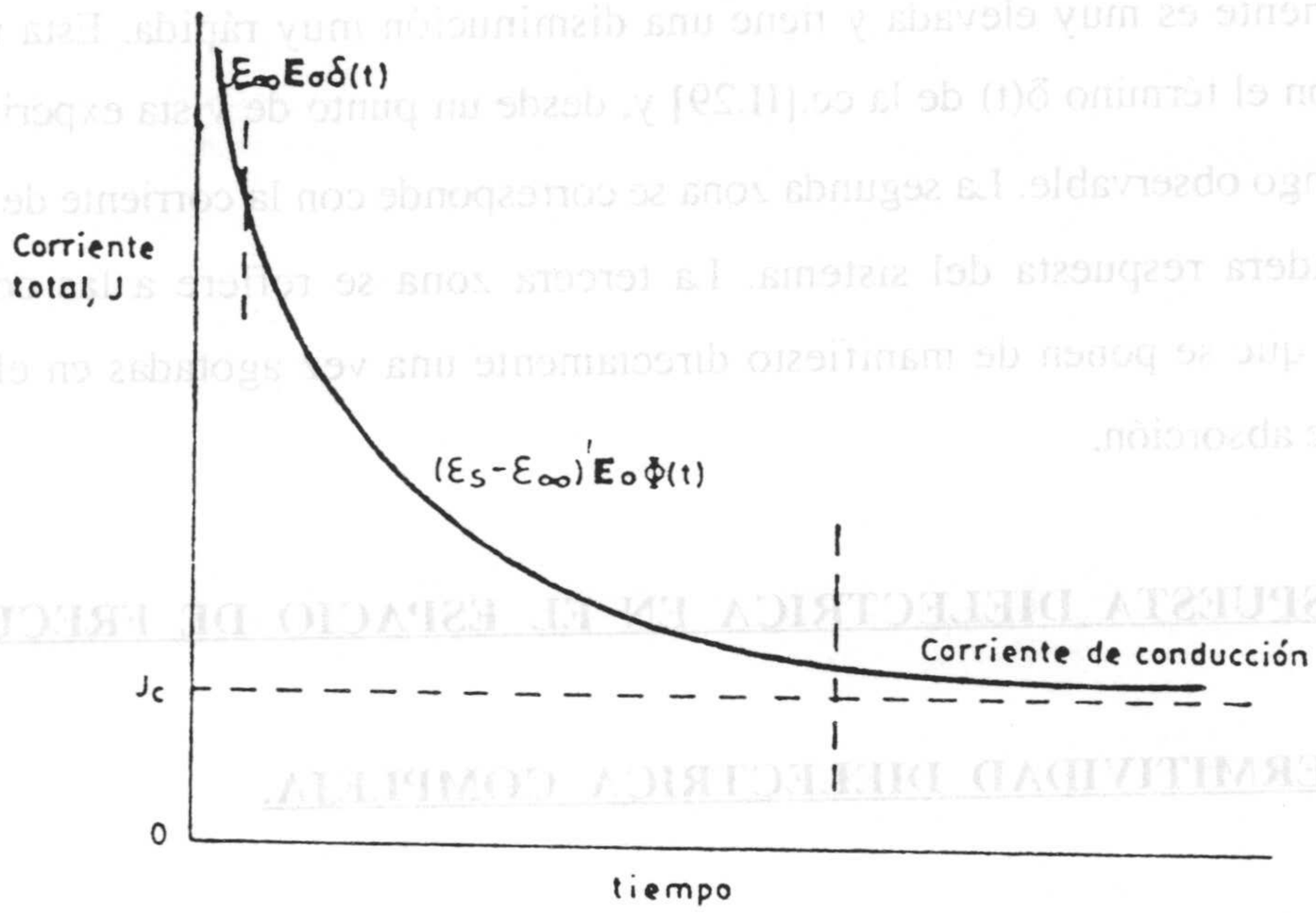
Para estudiar la respuesta dieléctrica de un sistema cuando se le aplica un campo sinusoidal alterno de frecuencia ω, $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E_o}e^{i\omega t}$, podemos partir de la ec.[II.22] mediante:

$$\mathbf{D}(t)=\varepsilon_\infty\mathbf{E_o}e^{i\omega t}+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty\phi(u)\ \mathbf{E_o}\ e^{i\omega(t-u)}\ du \qquad [II.30]$$

donde i es el número imaginario puro. Sacando el término $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E_o}e^{i\omega t}$ fuera de la integral nos queda:

$$\mathbf{D}(t)=\left[\ \varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty\phi(u)\ e^{-i\omega u}\ du\ \right]\mathbf{E}(t) \qquad [II.31]$$

El término entre corchetes marca la proporcionalidad entre **D** y **E** para sistemas lineales y se conoce con el nombre de permitividad dieléctrica compleja $\varepsilon^*(\omega)$. Así, la



•**Fig.II.6.** Variación típica de la corriente total en un transitorio de corriente común en sistemas dieléctricos.

ec.[II.31] se puede expresar como:

$$\mathbf{D}(\omega,t)=\varepsilon^*(\omega)\mathbf{E}(\omega,t) \qquad [II.32]$$

$\varepsilon^*(\omega)$ tiene dos componentes que usualmente aparecen en la forma:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega)-i\,\varepsilon''(\omega) \qquad [II.33]$$

En general, la aplicación de un campo alterno sinusoidal a un sistema, lleva consigo la aparición de un desfase entre el campo aplicado **E**(t) y la respuesta del sistema **D**(t). Este desfase es consecuencia del retraso de la polarización respecto del campo aplicado, lo cual justifica el que la permitividad dieléctrica pueda expresarse mediante una cantidad compleja.

A partir de las ec.s[II.31]-[II.33], podemos obtener:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty \phi(u)\, e^{-i\omega u}\, du \qquad [II.34]$$

$$\varepsilon'(\omega)=\varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty \phi(u)\cos(\omega u)\, du \qquad [II.35]$$

$$\varepsilon''(\omega)=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty \phi(u)\,\mathrm{sen}(\omega u)\, du \qquad [II.36]$$

Las dos últimas ecuaciones indican que, salvo términos constantes, $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ son, respectivamente, la Transformada de Fourier coseno y seno de la función respuesta dieléctrica. A partir de la ec.[II.27] se puede obtener para la permitividad dieléctrica compleja, la siguiente expresión:

$$\varepsilon^*(\omega)=\int_0^\infty (J_d/E_o)\, e^{-i\omega t}\, dt \qquad [II.37]$$

lo que nos indica que $\varepsilon^*(\omega)$ es la Transformada de Fourier de J_d/E_o, *i.e.*, de la conductividad del sistema durante el transitorio debido a la corriente de desplazamiento. Esta ecuación permite establecer la conexión entre los parámetros que caracterizan la respuesta dieléctrica en el espacio de tiempos (aplicación de un campo eléctrico de tipo escalón), mediante $J_d(t)$, con los parámetros que caracterizan la respuesta en el espacio de frecuencias (aplicación de un campo eléctrico alterno), $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$. Ambos métodos de caracterización son equivalentes.

Podemos obtener una relación entre la densidad de corriente total $\mathbf{J_t}(t)$ y el campo eléctrico aplicado $\mathbf{E_o}e^{i\omega t}$:

$$\mathbf{J_t}(t)=\mathbf{J_c}(t)+\mathbf{J_d}(t)=\sigma_c\mathbf{E_o}e^{i\omega t}+\partial\mathbf{D}/\partial t$$

$$\mathbf{J_t}(t)=\sigma_c\mathbf{E}(t)+\partial[\varepsilon^*(\omega)\mathbf{E_o}e^{i\omega t}]/\partial t \qquad [II.38]$$

$$\mathbf{J_t}(t)=[\sigma_c+i\omega\varepsilon^*(\omega)]\ \mathbf{E_o}e^{i\omega t}=\sigma^*(\omega)\ \mathbf{E}(t)$$

siendo $\sigma^*(\omega)$ la conductividad compleja del sistema, lo que nos indica que la corriente total se encuentra desfasada con respecto al campo aplicado cuando éste varía de forma sinusoidal. En función de sus componentes, $\sigma^*(\omega)$ queda:

$$\sigma^*(\omega)=\sigma_c+i\ \omega[\varepsilon'(\omega)\ -i\ \varepsilon''(\omega)] \qquad [II.39]$$

$$\sigma'(\omega)=\sigma_c+\omega\varepsilon''(\omega) \qquad [II.40]$$

$$\sigma''(\omega)=\omega\varepsilon'(\omega) \qquad [II.41]$$

La ecuación [II.40] establece que el retraso en la polarización origina una cierta contribución a la "conductividad del sistema" (parte real de la coductividad compleja), a través del término $\omega\varepsilon''(\omega)$.

II.3.5.b. PERDIDAS DIELECTRICAS. ENERGIA ALMACENADA Y POTENCIA DISIPADA PROMEDIO. TANGENTE DE PERDIDAS.

El hecho de que $\mathbf{J_d}$ se encuentre desfasado respecto del campo aplicado $\mathbf{E}$ (véase ec.[II.38]), implica que existirá una cierta pérdida de energía en el sistema por efecto Joule

debido a la componente en fase con el campo eléctrico de la densidad de corriente de desplazamiento $\mathbf{J_d}$. Se define la energía promedio almacenada por unidad de volumen del sistema, $<W_a(\omega)>$, como:

$$<W_a(\omega)>=(1/2)\mathrm{Re}[(1/2)\ \varepsilon'(\omega)\ \mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^{cc}] \qquad [II.42]$$

que quedaría como:

$$<W_a(\omega)>=(1/4)\ \varepsilon'(\omega)\ E_o^2 \qquad [II.43]$$

Con Re designamos la parte real de la magnitud compleja y los superíndices ^{cc} se refieren a magnitudes complejo conjugadas. E_o es la amplitud del campo eléctrico sinusoidal. Otro interesante parámetro es la potencia promedio disipada en el sistema por unidad de volumen, $<W_d(\omega)>$:

$$<W_a(\omega)>=(1/2)\mathrm{Re}[\mathbf{J_d}\cdot\mathbf{E}^{cc}]=(1/2)\mathrm{Re}[i\omega(\varepsilon'(\omega)\ -i\ \varepsilon''(\omega))\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}^{cc}] \qquad [II.44]$$

$$<W_d(\omega)>=(1/2)\ \omega\varepsilon''(\omega)\ E_o^2 \qquad [II.45]$$

Hay que destacar que esta potencia disipada no es la potencia disipada total, sino la contribución por pérdidas dieléctricas asociada al término de conductividad $\omega\varepsilon''(\omega)$. La potencia disipada total se obtendrá a través de la componente de la densidad de corriente total $\mathbf{J_t}$ en fase con el campo eléctrico, *i.e.*,

$$<W_{dt}(\omega)>=(1/2)[\sigma_c+\omega\varepsilon''(\omega)]\ E_o^2 \qquad [II.46]$$

Es usual reflejar las pérdidas dieléctricas a través de la tangente del ángulo de desfase δ entre los vectores **D** y **E** en un diagrama complejo, con lo que se obtiene:

$$\mathrm{tag}\ \delta = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega) \qquad [II.47]$$

Como veremos en el siguiente Capítulo, esta magnitud en muchos casos no proporciona una idea eficaz de las pérdidas (JONSCHER, 1983), por lo que quizás es más conveniente estudiarlas directamente sin necesidad de buscar magnitudes que de alguna manera artificiosa (ALBELLA y MARTINEZ, 1984) se relacionen con ellas. De forma muy general, el sistema se comporta como conductor para tag(δ)» 1, y más como dieléctrico para tag(δ)« 1.

II.3.6. RELACIONES DE KRAMERS-KRÖNIG.

Existe una interrelación entre las componentes de la permitividad compleja que puede expresarse mediante relaciones matemáticas. Ello es así debido a que ambas tienen su origen en un mecanismo común de polarización. Las ecuaciones de Kramers-Krönig nos expresan esta relación entre las componentes de $\varepsilon^*(\omega)$ (BÖTTCHER y BORDEWIJK, 1978). Partiendo de las ecuaciones [II.35] y [II.36], expresadas de la forma:

$$\frac{\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\int_0^\infty \phi(t)\cos\omega t\,dt \qquad [II.48]$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\int_0^\infty \phi(t)\,\mathrm{sen}\omega t\,dt \qquad [II.49]$$

podemos ver que los primeros miembros de ambas ecuaciones se obtienen mediante las Transformadas de Fourier coseno y seno, respectivamente, de la función respuesta dieléctrica. Aplicando la Transformación inversa a las ecuaciones anteriores podemos obtener $\phi(t)$:

$$\phi(t)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega')-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\cos\omega' t\,d\omega'=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\,\mathrm{sen}\omega' t\,d\omega' \qquad [II.50]$$

Estas expresiones nos serán de utilidad en el cálculo de la función respuesta. Sustituyendo la ec.[II.50] en la ec.s[II.48] y [II.49] se obtienen las relaciones de Kramers-

Krönig:

$$\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega'\varepsilon''(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega' \qquad [II.51]$$

$$\varepsilon''(\omega)=-\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega')-\varepsilon_\infty}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega' \qquad [II.52]$$

Mediante estas ecuaciones es posible calcular la componente imaginaria de la permitividad dieléctrica para una frecuencia dada cuando se conoce la variación en todo el espectro de frecuencias de la parte real, y viceversa.

II.4. MODELOS DE RELAJACION DIELECTRICA.

II.4.1. INTRODUCCION.

El análisis de la relajación dieléctrica hecho hasta ahora, está referido fundamentalmente a la región de frecuencias bajas de los campos alternos aplicados, hasta las microondas aproximadamente. En la región estudiada, la principal contribución a la variación con la frecuencia de la constante dieléctrica compleja procede de procesos que tienen que ver con la orientación y seguimiento, por parte de las estructuras "dipolares", del campo eléctrico aplicado. Estos procesos fueron estudiados por Debye y, durante casi medio siglo, el modelo por él desarrollado ha seguido utilizándose para interpretar, al menos de forma cualitativa, el comportamiento de muchos sistemas dieléctricos en la zona de baja frecuencia. Aunque es bien conocido que el modelo de Debye no da una explicación satisfactoria de la respuesta dieléctrica de suspensiones coloidales (DUKHIN y SHILOV, 1974), lo que sí es cierto es que gran parte de los resultados experimentales se comportan según patrones que mantienen alguna similitud con el modelo, lo que se conoce como "a Debye type relaxation pattern" (SPRINGER, 1979). Expondremos en primer lugar algunos resultados básicos de este modelo para después continuar con descripciones empíricas de la

relajación, en su mayoría generalizaciones del modelo de Debye, las cuales manifiestan una mejor adecuación con los resultados experimentales.

II.4.2 MODELO DE DEBYE.

Supongamos un conjunto de dipolos de momento μ_p en equilibrio térmico que no interaccionan entre sí. Bajo la acción de un campo eléctrico externo **E**, los dipolos tienden a orientarse en la dirección del campo. Simultáneamente, la agitación térmica se opone, mediante colisiones, a que exista una orientación preferencial. Después de un cierto tiempo de aplicación del campo se alcanzará una situación en la que en cualquier instante existirá un mayor número de dipolos orientados en una dirección próxima al campo que en la dirección opuesta. El valor medio de la componente del momento dipolar en la dirección del campo, $<\mu_E>$, será entonces distinto de cero. Si en un instante dado se anula el campo exterior, los dipolos se desorientan a través de colisiones moleculares hasta que, al cabo de un cierto tiempo, es nulo el valor de la componente del momento dipolar en la dirección del campo. Este proceso de desorientación, denominado relajación dipolar, se caracteriza por una cierta constante de tiempo τ_o, denominada tiempo de relajación (la relajación dipolar también fue estudiada por Debye para el caso de campos variables con el tiempo).

Según el modelo, en las condiciones de anulación instantánea del campo eléctrico constante, la disminución del vector polarización **P**(t) obedece una cinética de primer orden según:

$$d\mathbf{P}(t)/dt = -\mathbf{P}(t)/\tau_o \qquad [II.53]$$

Esto significa que la velocidad de disminución de la polarización en un instante dado es proporcional a la polarización existente en dicho instante.

II.4.2.a. PERMITIVIDAD DIELECTRICA ε*. DIAGRAMA DE COLE-COLE PARA ε*.

Según el modelo de Debye, la respuesta del sistema a través del vector

desplazamiento para un campo eléctrico en forma de función escalón positivo $\mathbf{E}_o\Gamma(t)$, viene dada por (ALBELLA y MARTINEZ, 1984):

$$\mathbf{D}(t)=\varepsilon_\infty\mathbf{E}_o\Gamma(t)+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)[1-\exp(-t/\tau_o)]\mathbf{E}_o \qquad [II.54]$$

donde de nuevo ε_s y ε_∞ son los valores de la permitividad dieléctrica retardada e instantánea, y τ_o el tiempo de relajación de Debye. Conocida la función $\mathbf{D}(t)$ ante un estímulo del campo en forma de función escalón positivo (ver ec.[II.24]), podemos calcular la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ mediante la determinación de la densidad de corriente de desplazamiento $\mathbf{J_d}(t)$:

$$\mathbf{J}_t(t)=\partial\mathbf{D}(t)/\partial t=\varepsilon_\infty\delta(t)\mathbf{E}_o+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)[(1/\tau_o)\exp(-t/\tau_o)]\mathbf{E}_o \qquad [II.55]$$

Comparando las ecuaciones [II.54] y [II.27] obtenemos $\phi(t)$:

$$\phi(t)=(1/\tau_o)\exp(-t/\tau_o) \qquad [II.56]$$

A partir del conocimiento de $\phi(t)$ se pueden calcular cualesquiera de los parámetros que caracterizan la respuesta del sistema. Así, para campos alternos sinusoidales de frecuencia angular ω, la permitividad dieléctrica compleja se puede calcular a partir de las ecuaciones [II.34]-[II.36] como:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty\frac{1}{\tau_o}\,e^{-t[(1/\tau_o)+i\omega]}\,dt \qquad [II.57]$$

obteniéndose:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau_o} \qquad [II.58]$$

y sus componentes:

$$\varepsilon'(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau_o^2} \qquad [II.59]$$

$$\varepsilon''(\omega)=\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau_o^2}\omega\tau_o \qquad [II.60]$$

Estas expresiones son las denominadas ecuaciones de Debye. En la Fig.II.7.a tenemos una representación gráfica de $\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty$ y de $\varepsilon''(\omega)$ en función de ω en escala doblemente logarítmica, para sistemas que obedecen el modelo de Debye. Se pueden apreciar entre otras cosas una disminución de $\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty$ con la frecuencia, y la presencia de un máximo (pico de absorción) en $\varepsilon''(\omega)$ como consecuencia de la relajación dipolar. $\omega_o=1/\tau_o$ corresponde a la frecuencia del máximo o frecuencia característica del sistema.

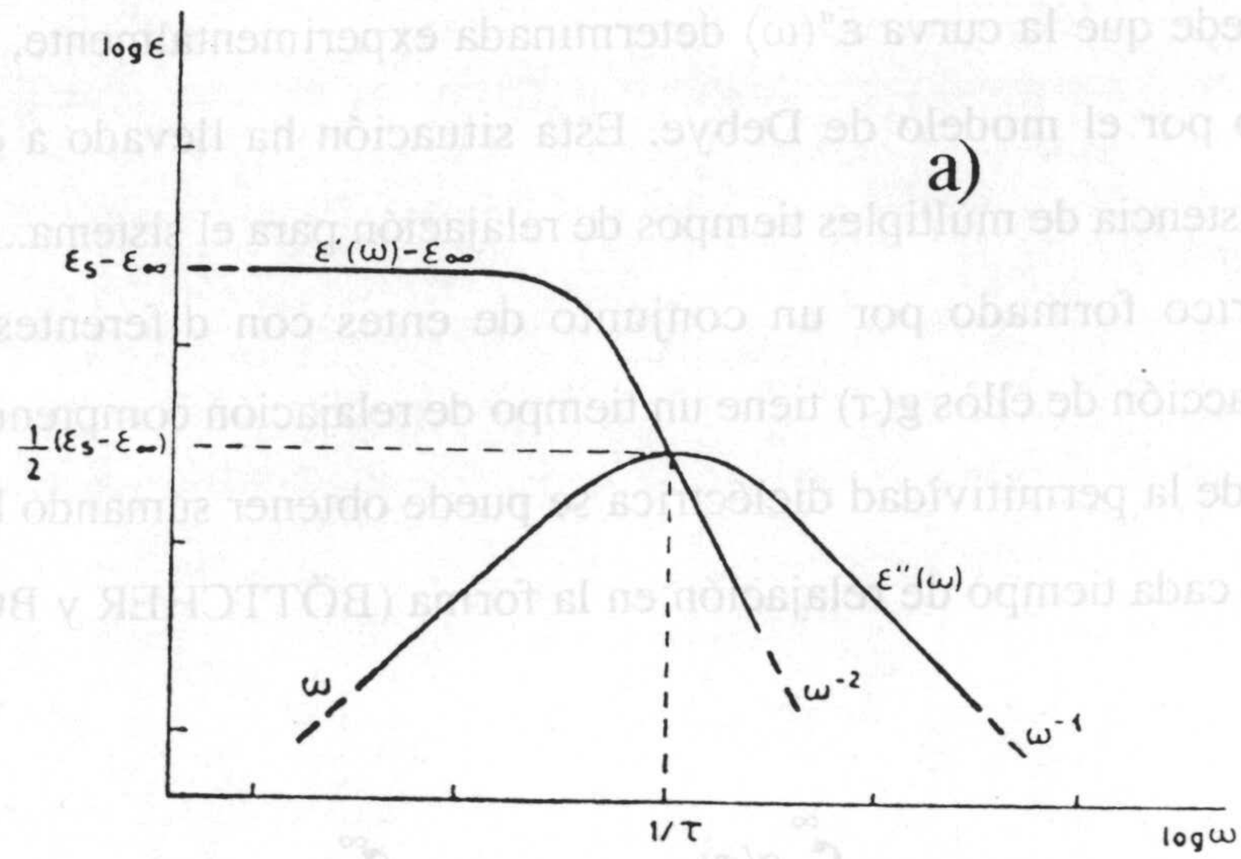
Un método práctico para discernir si un sistema se adapta o no al modelo de Debye consiste en utilizar una representación de Cole-Cole para la permitividad dieléctrica. Esta se muestra en la Fig.II.7.b. El resultado es un semicírculo centrado en el eje $\varepsilon'(\omega)$, con las características que se detallan en la Figura. Esta representación es ampliamente utilizada con los resultados experimentales, pues de una forma rápida y clara se pueden ver las similitudes o diferencias con el modelo de Debye.

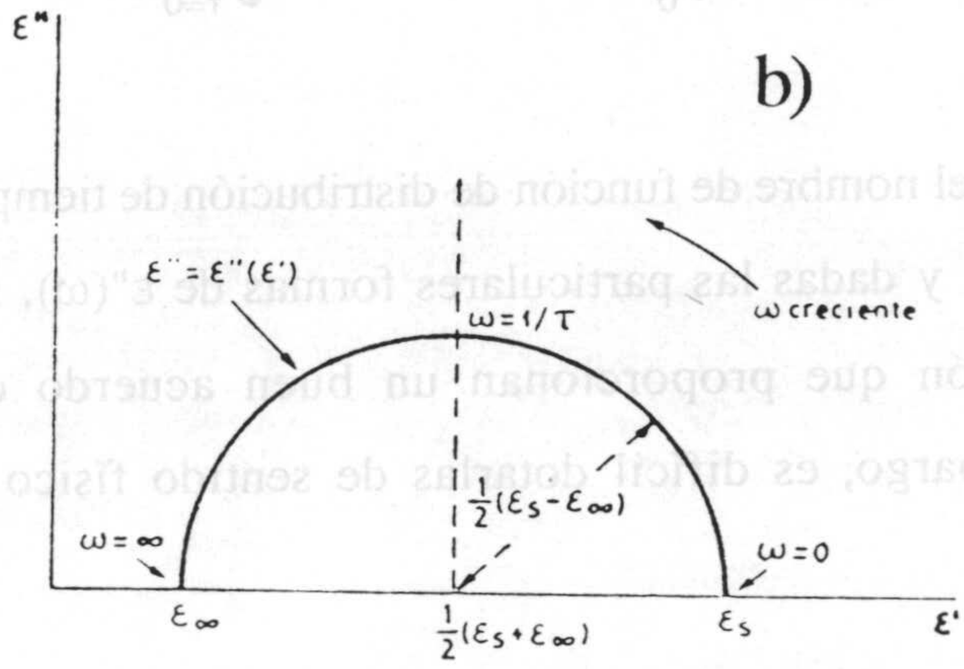
II.4.2.b. DENSIDAD DE CORRIENTE DE ABSORCION.

Como ya hemos visto, la medida de la variación de la corriente de desplazamiento con el tiempo, cuando se aplica un campo eléctrico en forma de función escalón positivo, constituye el método de obtención de la respuesta dieléctrica en el espacio de tiempos. A partir de las ecs.[II.28] y [II.55], la densidad de corriente de absorción según el modelo de Debye viene dada por:

$$\mathbf{J_a}(t)=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)[(1/\tau_o)\exp(-t/\tau_o)]\mathbf{E_o} \qquad [II.61]$$

la cual disminuye exponencialmente con el tiempo. Este resultado permite concluir que en aquellos sistemas que obedecen el modelo de Debye, la densidad de corriente de absorción se adapta a una exponencial decreciente, cuya constante de tiempo representa el tiempo de relajación del sistema.





•**Fig.II.7.** a) Variación con la frecuencia de $\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty$ y de $\varepsilon''(\omega)$, según el modelo de Debye.

b) Diagrama de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja (representación $\varepsilon''(\omega)-\varepsilon'(\omega)$) de un sistema que obedece el modelo de Debye.

II.4.2.c. INFLUENCIA DE MULTIPLES TIEMPOS DE RELAJACION.

A veces sucede que la curva $\varepsilon''(\omega)$ determinada experimentalmente, se separa del pico ideal predicho por el modelo de Debye. Esta situación ha llevado a considerar la posibilidad de la existencia de múltiples tiempos de relajación para el sistema.. Supongamos un sistema dieléctrico formado por un conjunto de entes con diferentes tiempos de relajación. Si una fracción de ellos $g(\tau)$ tiene un tiempo de relajación comprendido entre τ y $\tau+d\tau$, el valor total de la permitividad dieléctrica se puede obtener sumando las diferentes contribuciones para cada tiempo de relajación en la forma (BÖTTCHER y BORDEWIJK, 1978):

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1+i\omega\tau}\,d\tau \quad \text{con} \quad \int_{\tau=0}^\infty g(\tau)\,d\tau=1 \qquad [II.62]$$

donde $g(\tau)$ se conoce con el nombre de función de distribución de tiempos de relajación. En muchas de las ocasiones, y dadas las particulares formas de $\varepsilon''(\omega)$, se han determinado funciones de distribución que proporcionan un buen acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo, es difícil dotarlas de sentido físico pese a los buenos resultados matemáticos.

II.4.3. OTROS MODELOS.

Antes de proceder a detallar algunos modelos hemos de decir que, para nuestro caso de suspensiones coloidales diluídas, es difícil la verificación de las hipótesis del modelo de Debye para la casi totalidad de los casos. Es cierto que la suposición de no interacción entre partículas está de acuerdo con el modelo para el caso de suspensiones diluídas, pero el establecimiento de los "dipolos" en las suspensiones no se corresponde con el conjunto de dipolos permanentes del modelo de Debye. En las suspensiones la situación es enormemente más compleja. La existencia de momentos dipolares permanentes asociados con las partículas coloidales ya fue descrito por algunos investigadores: (BENOIT, 1951; O'KONSKI y PYTKOWICZ, 1957; SHAH, 1963, JENNINGS y JERRARD, 1965) entre

otros, pero en la mayoría de los casos su naturaleza no está clara. Hoy se acepta la existencia de dipolos variables inducidos por el campo eléctrico sobre las partículas, debido a los procesos de transporte de carga que tienen lugar en la doble capa de dichas partículas coloidales (DUKHIN y SHILOV, 1974; DeLACEY y WHITE, 1981; O'BRIEN, 1982;...). Básicamente es la interacción de estos dipolos inducidos con el campo eléctrico lo que da lugar a fenómenos de relajación asociados al comportamiento temporal de los procesos de transporte iónico que polarizan las dobles capas eléctricas de las partículas (DUKHIN y SHILOV, 1974).

La nube iónica en la doble capa sometida a fenómenos de tipo difusivo alrededor de la partícula con valores finitos de constante de tiempo, es incapaz de seguir las variaciones del campo para períodos del mismo pequeños comparados con los tiempos de difusión iónicos (DeLACEY y WHITE, 1981). Esto lleva a un desfase entre polarización y campo que provoca la fuerte dispersión dieléctrica típica de los sistemas coloidales en la zona de baja frecuencia.

No obstante todo lo anterior, los resultados experimentales manifiestan clara similitud con descripciones empíricas que generalizan el modelo de Debye. De aquí nuestro interés en su estudio. Las discrepancias con el modelo de Debye serán tanto mayores cuanto más se tenga la certeza de la existencia de interacción entre partículas, pues esta parte no se tiene en cuenta en el modelo, y dado que en general, dicha interacción es determinante en la respuesta dieléctrica de un sistema. En el caso de suspensiones diluidas esta contribución es pequeña por lo que puede ser despreciada en el análisis de dicha respuesta.

II.4.3.a. ECUACION DE COLE-COLE.

En un cierto número de sistemas, la respuesta en campos eléctricos alternos se aproxima a la de Debye ya que presenta picos simétricos en la curva de $\varepsilon''(\omega)$, aunque éstos son más amplios que los predichos por el modelo de Debye. Este hecho se corresponde con un desplazamiento del semicírculo en el diagrama de Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$ visto para el modelo de Debye, un cierto ángulo $\alpha\pi/2$ por debajo del eje $\varepsilon'(\omega)$. El resultado se conoce con el nombre de semicírculo depresado. Esta situación fue interpretada por primera vez por K. S. Cole y R. H. Cole (COLE y COLE, 1941) mediante la ecuación empírica:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+(i\omega\tau_o)^{(1-\alpha)}} \qquad [II.63]$$

con $\alpha<1$. Podríamos decir que esta ecuación es más general que la de Debye puesto que la incluye como caso particular cuando $\alpha=0$. En la Fig.II.8.a podemos ver la forma de las curvas para $\varepsilon^*(\omega)$, a que da lugar esta ecuación. Una gran parte de los resultados experimentales con suspensiones coloidales verifican un buen acuerdo con la respuesta dieléctrica predicha por la ecuación de Cole-Cole (SPRINGER, 1979; SPRINGER y col., 1983; LIM y FRANSES, 1986). De aquí el análisis que sobre ella realizaremos en el Capítulo de Resultados y Discusión. La función de distribución de tiempos de relajación en escala logarítmica correspondiente a esta ecuación toma la forma:

$$G(\ln\tau)=\frac{1}{2\pi}\,\frac{\operatorname{sen}\pi\alpha}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\tau_o/\tau)]-\cos\pi\alpha} \qquad [II.64]$$

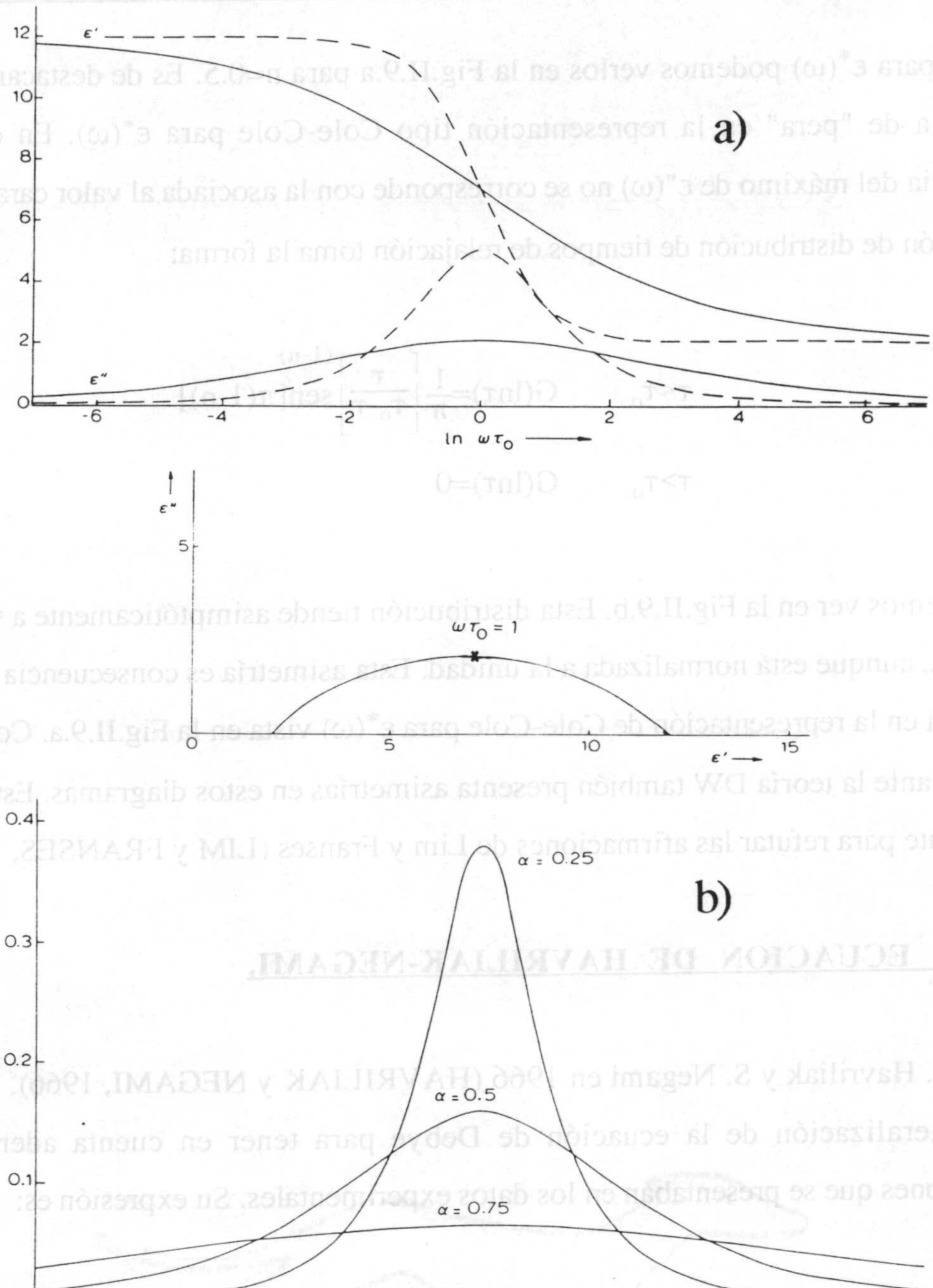
Como se aprecia en la Fig.II.8.b en la que se representa dicha distribución para diversos valores de α, las curvas son simétricas respecto de sus valores máximos para $\tau=\tau_o$. En el límite $\alpha\rightarrow 0$, la distribución se convierte en una Delta de Dirac en $\tau=\tau_o$ obteniéndose de nuevo la predicción del modelo de Debye de un único tiempo de relajación.

II.4.3.b. ECUACION DE DAVIDSON-COLE.

A veces la respuesta del sistema presenta asimetrías en la forma de la curva $\varepsilon''(\omega)$. Algunas de ellas fueron descritas por Davidson y Cole (DAVIDSON y COLE, 1950, 1951) generalizando la ecuación [II.58] de la permitividad dieléctrica compleja del modelo de Debye. Esta expresión generalizada es:

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{(1+i\omega\tau_o)^{(1-n)}} \qquad [II.65]$$

con $n<1$. De nuevo esta descripción coincide con la de Debye para $n=0$. Los resultados que



·**Fig.II.8.** a) Representación frente a la frecuencia de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja $\varepsilon^*(\omega)$ y diagrama de Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$, según la ecuación de Cole-Cole para $\alpha=1/2$ (——) y $\alpha=0$ (----).

b) Función de distribución de tiempos de relajación para la ecuación de Cole-Cole.

predice para $\varepsilon^*(\omega)$ podemos verlos en la Fig.II.9.a para n=0.5. Es de destacar la asimetría en forma de "pera" en la representación tipo Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$. En este caso, la frecuencia del máximo de $\varepsilon''(\omega)$ no se corresponde con la asociada al valor característico τ_o. La función de distribución de tiempos de relajación toma la forma:

$$\begin{aligned} &\tau<\tau_o \qquad G(\ln\tau)=\frac{1}{\pi}\left[\frac{\tau}{\tau_o-\tau}\right]^{(1-n)}\operatorname{sen}[\pi(1-n)] \\ &\tau>\tau_o \qquad G(\ln\tau)=0 \end{aligned} \qquad [II.66]$$

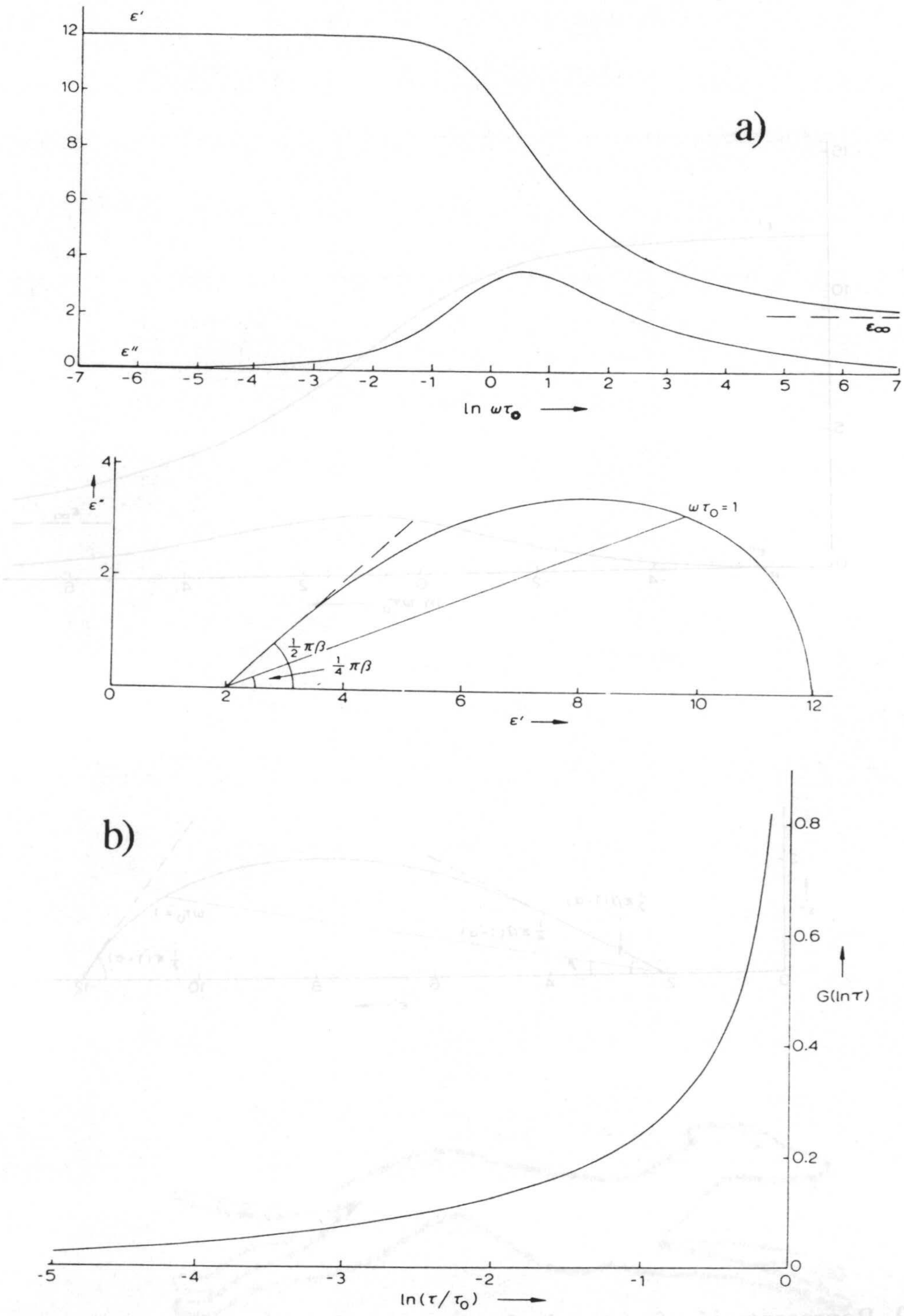
que podemos ver en la Fig.II.9.b. Esta distribución tiende asimptóticamente a ∞ para $\tau\rightarrow\tau_o$ con $\tau<\tau_o$, aunque está normalizada a la unidad. Esta asimetría es consecuencia directa de la asimetría en la representación de Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$ vista en la Fig.II.9.a. Como veremos más adelante la teoría DW también presenta asimetrías en estos diagramas. Este punto será importante para refutar las afirmaciones de Lim y Franses (LIM y FRANSES, 1986).

II.4.3.c. ECUACION DE HAVRILIAK-NEGAMI.

S. Havriliak y S. Negami en 1966 (HAVRILIAK y NEGAMI, 1966), introdujeron otra generalización de la ecuación de Debye para tener en cuenta además algunas desviaciones que se presentaban en los datos experimentales. Su expresión es:

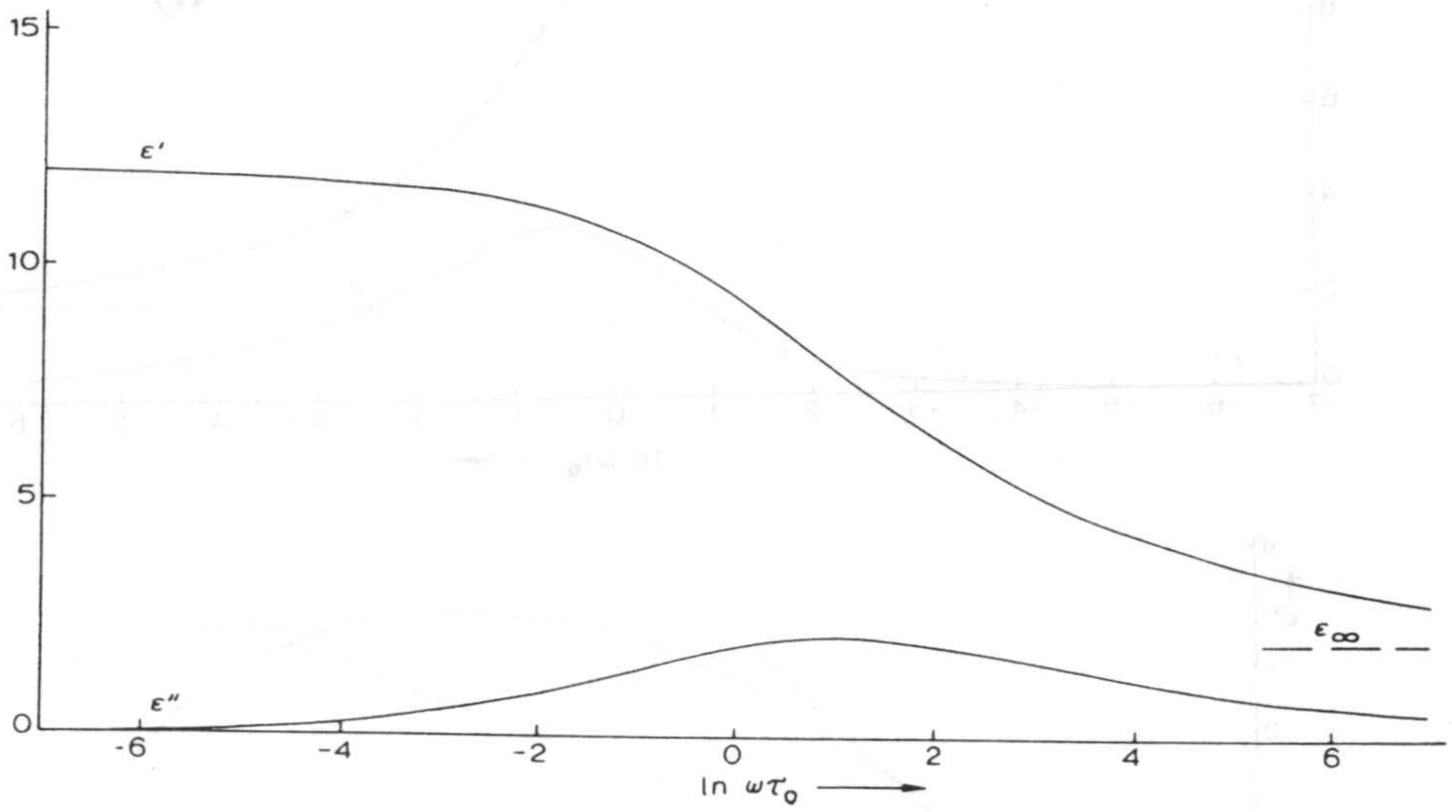
$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{\left[1+(i\omega\tau_o)^{(1-\alpha)}\right]^{(1-n)}} \qquad [II.67]$$

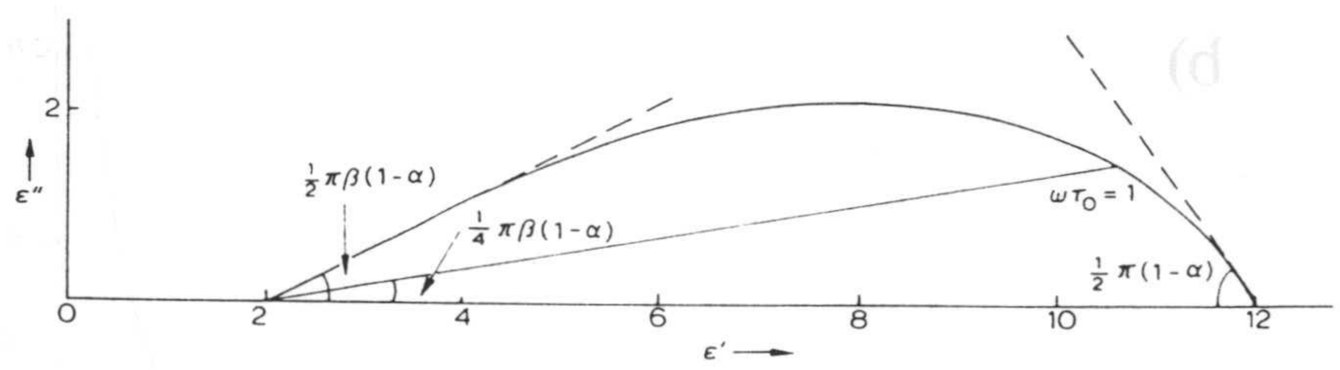
con $\alpha<1$, $n<1$. Esta ecuación engloba no sólo a la ecuación de Debye ($\alpha=n=0$), sino también a la de Davidson-Cole ($\alpha=0$) y a la de Cole-Cole ($n=0$). Las curvas de dispersión de $\varepsilon^*(\omega)$ y su representación de Cole-Cole $\varepsilon''(\omega)$ frente a $\varepsilon'(\omega)$, podemos verlas en la Fig.II.10. De nuevo el máximo de la curva $\varepsilon''(\omega)$ no se produce para $\tau=\tau_o$. Es interesante destacar en todas las curvas de estas descripciones empíricas, los comportamientos asimptóticos en las zonas de baja y alta frecuencia. Todos ellos predicen en esta última zona



·**Fig.II.9.** a) Representación frente a la frecuencia de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja $\varepsilon^*(\omega)$ y diagrama de Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$, según la ecuación de Davidson y Cole para $\beta=(1-n)=1/2$.

b) Función de distribución de tiempos de relajación para la ecuación de Davidson y Cole para $\beta=(1-n)=1/2$.





·Fig.II.10. Representación frente a la frecuencia de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja $\varepsilon^*(\omega)$ y diagrama de Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$, según la ecuación de Havriliak-Negami para $\alpha=1/3$ y $\beta=(1-n)=1/2$.

tendencias que están en perfecto acuerdo con las conclusiones del formalismo cuántico de interacción de n-cuerpos base del Modelo Universal de la Respuesta Dieléctrica (DISSADO y HILL, 1979a,b). La función de distribución de tiempos de relajación es asimétrica y su expresión bastante complicada (BÖTTCHER y BORDEWIJK, 1978).

II.4.3.d. DESCRIPCION DE WILLIAMS-WATTS.

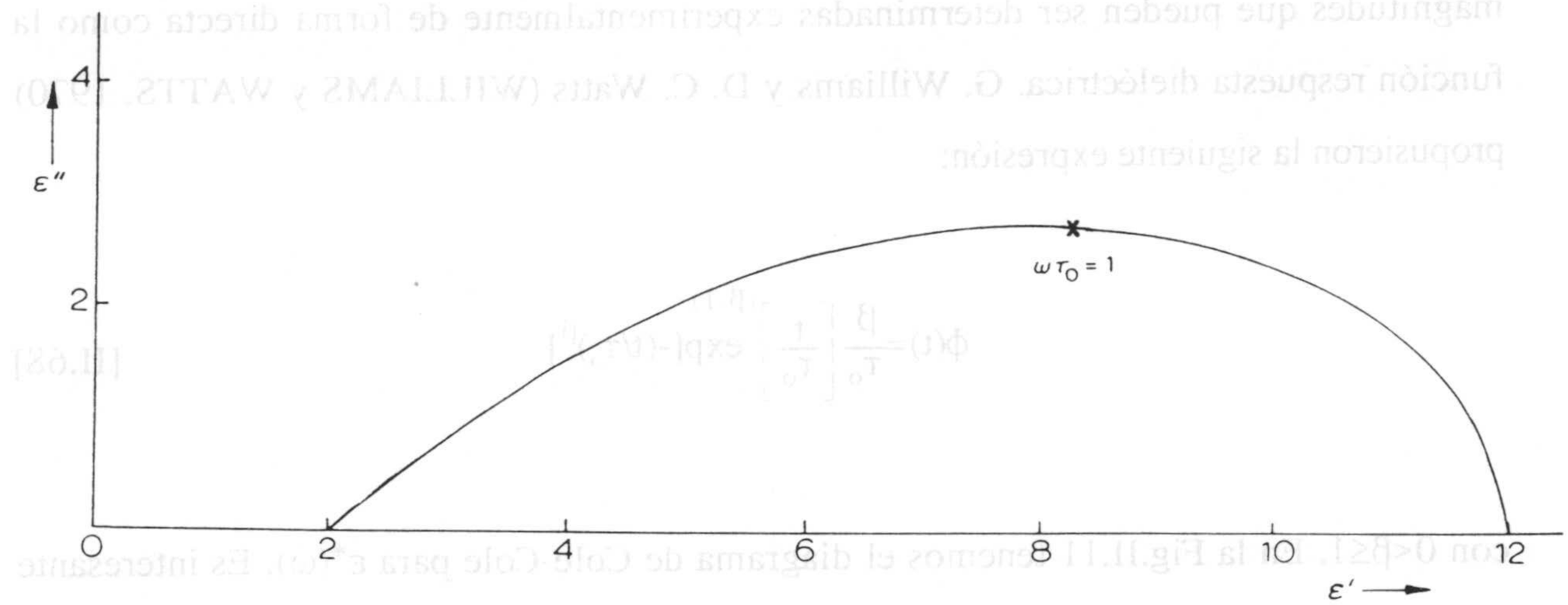
Existen descripciones de la relajación dieléctrica basadas en generalizaciones de magnitudes que pueden ser determinadas experimentalmente de forma directa como la función respuesta dieléctrica. G. Williams y D. C. Watts (WILLIAMS y WATTS, 1970) propusieron la siguiente expresión:

$$\phi(t)=\frac{\beta}{\tau_o}\left[\frac{t}{\tau_o}\right]^{(\beta-1)}\exp[-(t/\tau_o)^{\beta}] \qquad [II.68]$$

con $0<\beta\leq 1$. En la Fig.II.11 tenemos el diagrama de Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$. Es interesante destacar que los ángulos de intersección con el eje $\varepsilon'(\omega)$ en las zonas de baja y alta frecuencia son $\pi/2$ y $(\pi/2)\beta$, respectivamente. Volveremos sobre ello más adelante. También podemos señalar que la ordenada del máximo de la curva es más pequeña comparada con las demás descripciones empíricas. La función de distribución de tiempos de relajación para $\beta=1/2$ toma la sencilla forma:

$$G(\ln\tau)=\left[\frac{\tau}{4\pi\tau_o}\right]^{(1/2)}\exp[-(\tau/4\tau_o)] \qquad [II.69]$$

Esta distribución es asimétrica y no nula para cualquier valor de τ. Como veremos más adelante y con el fin de encontrar una expresión aproximada a la función de distribución de tiempos de relajación que se podría asociar a la teoría DW, se ha construído una gneralización de la función de distribución de tiempos de relajación de Williams-Watts para $\beta=1/2$, que engloba como caso límite la descripción de Debye.



•**Fig.II.11.** Diagrama de Cole-Cole para $\varepsilon^*(\omega)$ según la ecuación de Williams-Watts para $\beta=1/2$.

II.4.3.e. MODELO UNIVERSAL DE LA RESPUESTA DIELECTRICA.

Según la ec.[II.61], la densidad de corriente de absorción en el modelo de Debye predice un comportamiento de tipo exponencial decreciente. En realidad se encuentran grandes discrepancias con este resultado. Gran número de sistemas parecen seguir un comportamiento:

$$\phi(t) \propto t^{(-n)} \quad \text{con} \quad n \leq 1 \qquad [II.70]$$

en la región de tiempos cortos. Esta relación se conoce como ley de Curie-von Schweidler (ALBELLA y MARTINEZ, 1984), y encuentra una explicación clara en las modernas teorías de polarización basadas en el modelo cuántico de interacción de n-cuerpos. Por otro lado, las expresiones empíricas descritas para $\varepsilon^*(\omega)$ en los anteriores Apartados predicen variaciones similares de $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ en la región de frecuencias altas, con lo que se obtiene en general que el cociente $\varepsilon''(\omega)/(\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty)$ en el lado de frecuencias altas del pico de absorción $\varepsilon''(\omega)$, es independiente de la frecuencia, a diferencia del resultado del modelo de Debye que sí lo es.

Este comportamiento, que es general en gran cantidad de sistemas, ha sido denominado por Jonscher (JONSCHER, 1983) la ley Universal de la Respuesta Dieléctrica. Esta ley encuentra su natural explicación en el denominado Modelo Universal de la Respuesta Dieléctrica (DISSADO y HILL,1979a,b). De forma breve, el modelo afirma que cuando un ente se desplaza por la acción de un campo externo, el resto de los entes con los que interacciona, también sufre una cierta perturbación (este hecho es opuesto a las hipótesis del modelo de Debye ya que en éste se supone que los entes no interaccionan entre sí). Esta perturbación originada en el resto de los entes tiene una respuesta mucho más lenta que la respuesta del ente que se desplaza por la acción directa del campo. Los efectos de relajación dieléctrica surgen como consecuencia de la aplicación de campos de frecuencia elevada a la cual la perturbación no puede seguir las variaciones rápidas del campo.

Este modelo encuentra su mejor aplicación en sistemas en donde la interacción entre los entes es grande, pero no obstante, incluye como caso extremo al modelo de Debye cuando la interacción es nula. El formalismo es de una enorme complejidad y sólo destacar

que el modelo predice para tiempos cortos la ley de Curie-von Schweidler. Además en la zona de altas frecuencias predice comportamientos en completo acuerdo con los resultados de las ecuaciones empíricas de Cole-Cole, Davidson-Cole, Havriliak-Negami, etc.

El caso de las suspensiones coloidales diluídas estaría en un extremo en principio similar al de Debye pues se supone nula la interacción de los campos de polarización de las partículas entre sí, la cual a su vez no ha sido tenida en cuenta en la teoría DW. No obstante, se ha hecho mención de este modelo debido a que una gran parte de los resultados experimentales se adecúan a las predicciones del mismo en alta frecuencia, ya que siguen comportamientos en buen acuerdo con la ecuación empírica de Cole-Cole. El que realmente esto sea fortuito o no es un tema abierto a la discusión.

Por otro lado, como hemos visto existen funciones de distribución de tiempos de relajación que sustituídas en la ec.[II.62] proporcionan las ecuaciones empíricas antes mencionadas, y sólo se supone existencia múltiple de procesos tipo Debye sin interacción entre partículas. Otro tema de discusión es si estas distribuciones tienen o no sentido físico. La teoría DW no contempla en su construcción los fenómenos de interacción de los campos de polarización de las partículas entre sí, por lo que será de interés analizar sus predicciones y en cualquier caso contrastar sus resultados con las ecuaciones empíricas.

II.5. TEORIA DE DeLACEY Y WHITE DE LA RESPUESTA DIELECTRICA Y DE LA CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE PARTICULAS COLOIDALES.

II.5.1 INTRODUCCION.

La teoría de DeLacey y White (DeLACEY y WHITE, 1981) de la respuesta dieléctrica y de la conductividad de suspensiones diluídas de partículas coloidales, proporciona las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de estas suspensiones en un campo eléctrico oscilante. Esta teoría es válida para cualesquiera valores del parámetro κa, ζ y características iónicas del medio de disolución. Por otra parte, su margen de aplicación se corresponde con la zona de frecuencias inferiores a las microondas ($\omega \ll 10^{10}\ s^{-1}$). Dado que en el Apéndice.I realizaremos un análisis riguroso de las ecuaciones y su transformación

adecuada para la resolución numérica, en este Apartado expondremos el cuerpo básico de ecuaciones y sus condiciones de contorno, y analizaremos brevemente las funciones de salida de la teoría referentes a la conductividad y respuesta dieléctrica de una suspensión en un campo eléctrico alterno, que serán discutidas ampliamente para diversas condiciones teóricas en el Capítulo de Resultados y Discusión.

II.5.2. PARTICULA AISLADA EN UN CAMPO ELECTRICO ALTERNO.

II.5.2.a. CASO GENERAL.

Consideremos una partícula inmersa en una disolución electrolítica en reposo, en donde el número de iones por unidad de volumen, la valencia y la conductividad límite específica de la especie iónica j-ésima son: n_j^∞, z_j y Λ_j^∞ (j=1,2,...,N), respectivamente. El electrolito se supone actúa como un fluído newtoniano con viscosidad η y constante dieléctrica ε_{rd} (permitividad dieléctrica relativa). Tomemos el origen de nuestro sistema de referencia en el centro de masas de la partícula y apliquemos al sistema un campo eléctrico uniforme $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}e^{-i\omega t}$ (respetaremos el criterio original de notación seguido por DeLacey y White mientras no se especifique otra cosa). Una descripción completa del sistema en un instante t dado, supone el conocimiento del potencial eléctrico $\Psi(\mathbf{r},t)$, las densidades iónicas $n_j(\mathbf{r},t)$, las velocidades de arratre $\mathbf{v}_j(\mathbf{r},t)$ de las especies iónicas, la velocidad $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$ y la presión del medio en cualquier posición $\mathbf{r}$ del sistema. Las ecuaciones diferenciales que conectan estas magnitudes son:

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t)= -\frac{\rho(\mathbf{r},t)}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o} \qquad [II.71]$$

$$\rho(\mathbf{r},t)=\sum_{j=1}^{N} z_j e\, n_j(\mathbf{r},t) \qquad [II.72]$$

$$\eta\nabla^2\mathbf{u}(\mathbf{r},t) - \nabla P(\mathbf{r},t)=\rho(\mathbf{r},t)\nabla\Psi(\mathbf{r},t) \qquad [II.73]$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r},t)=0 \qquad [II.74]$$

$$-\lambda_j[\mathbf{v}_j(\mathbf{r},t)-\mathbf{u}(\mathbf{r},t)]-z_j e\nabla\Psi(\mathbf{r},t)-K_B T\nabla \ln[n_j(\mathbf{r},t)]=0 \quad (j=1,2,...,N) \qquad [II.75]$$

$$\nabla \cdot [n_j(\mathbf{r},t)\mathbf{v}_j(\mathbf{r},t)]= -\frac{\partial n_j(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad (j=1,2,...,N) \qquad [II.76]$$

La ecuación [II.71] es la ecuación de Poisson, donde ρ es la densidad de carga volúmica en el electrolito y ε_o la permitividad dieléctrica del vacío. La ec.[II.72] representa la ecuación constitutiva para la densidad volúmica de carga, con e la carga del electron. Las ecuaciones [II.73] y [II.74] son las ecuaciones de Navier-Stokes relativas a un flujo de fluído incompresible para bajo número de Reynolds, en presencia de una fuerza de cuerpo eléctrica. La ec.[II.75] se relaciona con el flujo de la especie iónica j-ésima en términos de sus componentes debidas al arrastre hidrodinámico, electromigración y difusión, donde K_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y λ_j el coeficiente de arrastre de la especie j-ésima definido como:

$$\lambda_j=\frac{N_A e^2|z_j|}{\Lambda_j^{\infty}} \qquad [II.77]$$

Finalmente, la ec.[II.76] es la ecuación de continuidad que relaciona la divergencia del flujo de la especie iónica j-ésima con la velocidad de cambio de su densidad iónica. Esta ecuación nos expresa la conservación de cada especie iónica en el sistema.

En ausencia de campo eléctrico aplicado, no existe fuerza neta actuando sobre las partículas e iones del sistema, por tanto $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{v}_j(\mathbf{r})$ son cero. En este límite, el potencial eléctrico no perturbado $\Psi^{(o)}(\mathbf{r})$ y las densidades iónicas no perturbadas $n_j^{(o)}(\mathbf{r})$, están dados por:

$$\nabla^2\Psi^{(o)}(\mathbf{r})= -\frac{\rho^{(o)}(\mathbf{r})}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o} \qquad [II.78]$$

$$\rho^{(o)}(\mathbf{r})=\sum_{j=1}^{N} n_j^{(o)}(\mathbf{r})z_j e \qquad [II.79]$$

$$n_j^{(o)}(\mathbf{r})=n_j^{\infty}\exp[-(z_j e/K_B T)\Psi^{(o)}(\mathbf{r})] \qquad [II.80]$$

Las ecuaciones [II.78] y [II.79] se corresponden con las ecuaciones [II.71] y [II.72] pero para el caso estático. La ec.[II.80] es la ecuación de Poisson-Boltzmann. $\Psi^{(o)}(\mathbf{r})$ se obtiene a partir de estas ecuaciones con las condiciones de contorno:

$$\Psi^{(o)}(\mathbf{r})_{|\mathbf{r}|\to\infty} \to 0 \qquad [II.81]$$

$$\Psi^{(o)}(\mathbf{r})_{\substack{\text{plano de}\\ \text{deslizamiento}}} = \zeta \qquad [II.82]$$

Como ya sabemos, ζ es el conocido potencial zeta que caracteriza el estado eléctrico de la unidad electrocinética (HUNTER, 1981). En presencia de un campo alterno aplicado de frecuencia angular ω: $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}e^{-i\omega t}$, las densidades iónicas y el potencial electrostático son perturbados alrededor de sus valores estáticos:

$$n_j(\mathbf{r},t)=n_j^{(o)}(\mathbf{r})+\delta n_j(\mathbf{r})\ e^{-i\omega t} \qquad [II.83]$$

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\Psi^{(o)}(\mathbf{r})+\delta\Psi(\mathbf{r})\ e^{-i\omega t} \qquad [II.84]$$

y también, siguiendo la nomenclatura de DeLacey y White:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r},t)=\mathbf{u}(\mathbf{r})\ e^{-i\omega t} \qquad [II.85]$$

$$P(\mathbf{r},t)=P^{(o)}(\mathbf{r})+P(\mathbf{r})\ e^{-i\omega t} \qquad [II.86]$$

$$\mathbf{v}_j(\mathbf{r},t)=\mathbf{v}_j(\mathbf{r})\ e^{-i\omega t} \qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [II.87]$$

Las magnitudes perturbadas son proporcionales a **E** en primer orden. Sustituyendo estas ecuaciones en el cuerpo principal de ecuaciones diferenciales vistas al comienzo,

despreciando productos entre cantidades perturbadas e introduciendo las funciones $\Phi_j(\mathbf{r})$ definidas según O'BRIEN y WHITE (1978):

$$\delta n_j(\mathbf{r}) = -\frac{z_j e}{K_B T} n_j^{(o)}(\mathbf{r}) \left[\delta\Psi(\mathbf{r}) + \Phi_j(\mathbf{r}) + \mathbf{E}\cdot\mathbf{r}\right] \qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [II.88]$$

nos queda para el sistema inicial de ecuaciones, tras la aplicación al mismo de algunos operadores vectoriales (DeLACEY y WHITE, 1981), las expresiones siguientes:

$$\nabla^2\Phi_j(\mathbf{r}) + \frac{i\omega\lambda_j}{K_B T}\left[\delta\Psi(\mathbf{r}) + \Phi_j(\mathbf{r}) + \mathbf{E}\cdot\mathbf{r}\right] = \frac{z_j e}{K_B T}\nabla\Psi^{(o)}(\mathbf{r})\cdot\left[\nabla\Phi_j(\mathbf{r}) + \frac{\lambda_j \mathbf{u}(\mathbf{r})}{z_j e} + \mathbf{E}\right] \qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [II.89]$$

$$\nabla^2\delta\Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\sum_{j=1}^{N} z_j^2 n_j^{(o)}(\mathbf{r})\left[\delta\Psi(\mathbf{r}) + \Phi_j(\mathbf{r}) + \mathbf{E}\cdot\mathbf{r}\right] = 0 \qquad [II.90]$$

$$\nabla^2\left[\nabla\times\mathbf{u}(\mathbf{r})\right] = \left[\frac{e^2}{\eta K_B T}\right]\nabla\Psi^{(o)}(\mathbf{r})\times\sum_{j=1}^{N} n_j^{(o)}(\mathbf{r})\, z_j^2\left[\nabla\Phi_j(\mathbf{r}) + \mathbf{E}\right] \qquad [II.91]$$

Las condiciones de contorno, para una completa especificación del problema, de las funciones $\delta\Psi(\mathbf{r})$, $\Phi_j(\mathbf{r})$ y $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ lejos de la partícula son las siguientes:

$$\delta\Psi(\mathbf{r})_{|\mathbf{r}|\to\infty} \to -\mathbf{E}\cdot\mathbf{r} \qquad [II.92]$$

$$\delta n_j(\mathbf{r})_{|\mathbf{r}|\to\infty} \to 0 \qquad [II.93]$$

Por tanto, según la ec.[II.88] tenemos:

$$\Phi_j(\mathbf{r})_{|\mathbf{r}|\to\infty} \to 0 \qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [II.94]$$

Por otro lado:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r})_{|\mathbf{r}|\to\infty} \to -\tilde{\mu}\cdot\mathbf{E} \qquad [II.95]$$

donde $\tilde{\mu}(\omega)$ es el tensor movilidad de la partícula definido como:

$$\mathbf{U}(\mathbf{r})=\tilde{\mu}\cdot\mathbf{E} \qquad [II.96]$$

siendo $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ la velocidad de la partícula que se mueve en el campo aplicado. La movilidad puede obtenerse en primera aproximación anulando la fuerza neta que actúa en cada instante sobre la partícula (DELACEY y WHITE, 1981). Si suponemos el material interior al plano de deslizamiento como un medio de constante dieléctrica real ε_{rI} en el rango de frecuencias de interés para nosotros, y consideramos que toda la carga reside en el plano de deslizamiento como una densidad superficial de carga σ, constante en primera aproximación, las condiciones de contorno en el plano de deslizamiento (p.d.) serán:

$$[\delta\Psi(\mathbf{r})-\delta\Psi_I(\mathbf{r})]_{|p.d.}=0 \qquad [II.97]$$

$$[\varepsilon_{rd}\varepsilon_o\nabla\delta\Psi(\mathbf{r})-\varepsilon_{rI}\varepsilon_o\nabla\delta\Psi_I(\mathbf{r})]\cdot\hat{\mathbf{n}}_{|p.d.}=0 \qquad [II.98]$$

donde $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario perpendicular al plano de deslizamiento y dirigido hacia el exterior del mismo. Estas condiciones aseguran respectivamente la continuidad del potencial eléctrico y de la componente normal del vector desplazamiento eléctrico, supuesto que no hay variaciones en la densidad de carga superficial de la partícula, a través de la superficie de deslizamiento. Al suponer nulas las variaciones indicadas en las dos ecuaciones anteriores, el flujo de las especies iónicas a través del plano de deslizamiento ha de ser nulo:

$$\mathbf{v}_j(\mathbf{r})\cdot\hat{\mathbf{n}}_{|p.d.}=0 \qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [II.99]$$

Además, en nuestro sistema de referencia fijo en la partícula, se impone la condición de no deslizamiento para el fluído:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r})_{|p.d.}=0 \qquad [II.100]$$

Por consiguiente, y teniendo en cuenta estas condiciones, se puede comprobar que:

$$[\nabla\Phi_j(\mathbf{r})+\mathbf{E}]\cdot\hat{\mathbf{n}}_{|p.d.}=0 \qquad (j=1,2,...,N) \qquad [II.101]$$

En definitiva, las ecuaciones [II.89]-[II.91] junto con las condiciones de contorno [II.92], [II.94] y [II.95], [II.97], [II.98], [II.100] y [II.101], permiten calcular la respuesta de una partícula coloidal en un campo eléctrico alterno.

II.5.2.b. PARTICULA CON SIMETRIA ESFERICA.

En el caso de partícula esférica, el plano o superficie de deslizamiento se transforma en una esfera de radio |r|=a, donde a será el radio de nuestra unidad electrocinética. Dada la simetría del problema, se puede definir en presencia del campo aplicado uniforme de la forma $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}e^{-i\omega t}$ las siguientes expresiones (O'BRIEN y WHITE, 1978):

$$\delta\Psi(\mathbf{r})=[\psi(\mathbf{r})-r]\ \mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{r}} \qquad [II.102]$$

$$\Phi_j(\mathbf{r})=\phi_j(\mathbf{r})\ \mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{r}} \qquad (j=1,2,...,N) \qquad [II.103]$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r})= -\mu\mathbf{E}+\nabla\times\nabla\times[f(\mathbf{r})\ \mathbf{E}] \qquad [II.104]$$

En estas ecuaciones r=|r| es la variable radial en nuestro sistema de coordenadas centrado en la partícula esférica, y el tensor movilidad $\tilde{\mu}$ queda reducido a un escalar μ. A partir de aquí el conjunto de ecuaciones diferenciales para partícula esférica queda como sigue:

$$L\,\phi_j(r)+\frac{i\omega\lambda_j}{K_BT}[\phi_j(r)+\psi(r)]=\frac{z_je}{K_BT}\frac{d\Psi^{(o)}(r)}{dr}\left[\frac{d\phi_j(r)}{dr}-\frac{\lambda_j}{z_je}\left(\mu+\frac{2}{r}F(r)\right)+1\right] \qquad (j=1,2,...,N) \qquad [II.105]$$

$$L\,\psi(r)-\frac{e^2}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_oK_BT}\sum_{j=1}^{N}z_j^2\,n_j^{\infty}\exp\left[-\frac{z_je}{K_BT}\Psi^{(o)}(r)\right][\phi_j(r)+\psi(r)]=0 \qquad [II.106]$$

$$L^2 F(r) = - \frac{e^2}{\eta K_B T} \frac{d\Psi^{(o)}(r)}{dr} \sum_{j=1}^{N} z_j^2 n_j^{\infty} \exp\left[- \frac{z_j e}{K_B T} \Psi^{(o)}(r) \right] \left[\frac{\phi_j(r)}{r} + 1 \right] \qquad [II.107]$$

donde en ausencia de campo aplicado se tiene:

$$\frac{d^2\Psi^{(o)}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi^{(o)}(r)}{dr} = - \frac{e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o} \sum_{j=1}^{N} n_j^{\infty} z_j \exp\left[- \frac{z_j e}{K_B T} \Psi^{(o)}(r) \right] \qquad [II.108]$$

con

$$\Psi^{(o)}(a) = \zeta \qquad [II.109]$$

L y L^2 son operadores diferenciales cuya aplicación vendría dada por:

$$L\,\phi_j(r) = \frac{d^2\phi_j(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi_j(r)}{dr} - \frac{2}{r^2} \phi_j(r) \qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [II.110]$$

$$L^2 F(r) = \frac{d^4 F(r)}{dr^4} + \frac{4}{r} \frac{d^3 F(r)}{dr^3} - \frac{4}{r^2} \frac{d^2 F(r)}{dr^2} \qquad [II.111]$$

La función F(r) toma la forma:

$$F(r) = df(r)/dr \qquad [II.112]$$

Para este nuevo sistema de ecuaciones [II.105-107], las condiciones de contorno en el infinito se transforman para F(r), $\phi_j(r)$ y $\psi(r)$ en:

$$\left.\begin{array}{l} (1/r)\ F(r) \\ \dfrac{dF(r)}{dr} \\ \psi(r) \\ \phi_j(r) \end{array}\right\} \longrightarrow 0 \qquad r \to \infty \qquad [II.113]$$

mientras que en la superficie de deslizamiento toman la forma:

$$F(r)_{|r=a} = -\mu a/2$$

$$\left.\frac{dF(r)}{dr}\right|_{r=a} = -\mu/2$$

$$\left.\frac{d\phi_j(r)}{dr}\right|_{r=a} = -1 \qquad (j=1,2,...,N) \qquad [II.114]$$

$$\left[\frac{d\psi(r)}{dr} - \frac{\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd} a}\,\psi(r)\right]\Bigg|_{r=a} = (\varepsilon_{rd} - \varepsilon_{rI})/\varepsilon_{rd}$$

Las ecuaciones [II.105-107] constituyen un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales acopladas en las funciones perturbadas $\psi(r)$, $F(r)$ y $\phi_j(r)$ (j=1,2,...,N),sometidas a las condiciones de contorno [II.113-114].

Por otro lado, las funciones $\psi(r)$, $F(r)$ y $\phi_j(r)$ (j=1,2,...,N) son en general complejas con lo que tanto las ecuaciones como las condiciones de contorno deben ser satisfechas de forma adecuada por las componentes de dichas funciones complejas. Esto determina un conjunto de dos ecuaciones diferenciales no homogéneas acopladas de cuarto orden y 2N+2 de segundo orden, para las 2N+4 funciones componentes de las N+2 funciones complejas: $\psi(r)$, $F(r)$ y $\phi_j(r)$ (j=1,2,...,N). La resolución numérica de este sistema sigue el método propuesto en (DeLACEY y WHITE, 1981). En el Apéndice I se detallan las transformaciones que hemos realizado de las ecuaciones, funciones componentes y condiciones de contorno para poder utilizar la técnica numérica propuesta, y en el Apéndice

II se muestra el programa FORTRAN de resolución numérica del sistema de ecuaciones transformado.

II.5.3. CONSTANTE DIELECTRICA Y CONDUCTIVIDAD COMPLEJAS DE UNA SUSPENSION DILUIDA.

Para suspensiones diluídas, DeLacey y White desarrollan en términos de la fracción de volumen ϕ de las suspensiones, y hasta primer orden en ϕ, las siguientes magnitudes:

$$K(\omega)=K^{\infty}+\phi\Delta K(\omega)+\vartheta(\phi^2) \qquad [II.115]$$

$$\varepsilon_r'(\omega)=\varepsilon_{rd}+\phi\Delta\varepsilon_r'(\omega)+\vartheta(\phi^2) \qquad [II.116]$$

$$\varepsilon_r''(\omega)=\phi\Delta\varepsilon_r''(\omega)+\vartheta(\phi^2) \qquad [II.117]$$

$K(\omega)$ es la conductividad propiamente dicha de la suspensión, no asociada a pérdidas dieléctricas, y K^{∞} la del electrolito. También definen la conductividad compleja de la suspensión en los mismos términos:

$$K^*(\omega)=K_e^*(\omega)+\phi\Delta K^*(\omega)+\vartheta(\phi^2) \qquad [II.118]$$

$K_e^*(\omega)$ es la conductividad compleja del electrolito, y ambas se expresan como:

$$K^*(\omega)=K(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)-i\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega) \qquad [II.119]$$

$$K_e^*(\omega)=K^{\infty}-i\omega\varepsilon_o\varepsilon_{rd} \qquad [II.120]$$

A partir de estas expresiones puede obtenerse:

$$\Delta K^*(\omega)=\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)-i\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r'(\omega) \qquad [II.121]$$

La teoría proporciona en su salida las partes real e imaginaria de la magnitud $\Delta K^*(\omega)$, pero no es capaz de separar entre las contribuciones a $Re[\Delta K^*(\omega)]$. Por ello los autores estudian la posibilidad de que $Re[\Delta K^*(\omega)]$ sea debida a un incremento de

conductividad propiamente dicha sin contribución por pérdidas dieléctricas, y lo llaman incremento de conductividad efectivo $\Delta K_{eff}(\omega)$:

$$\Delta K_{eff}(\omega)=Re[\Delta K^*(\omega)] \qquad [II.122]$$

También suponen que $Re[\Delta K^*(\omega)]$ sea debida a un término de conductividad propiamente dicha $\Delta K^{(o)}$:

$$\Delta K^{(o)}=\lim_{\omega\to 0} Re[\Delta K^*(\omega)] \qquad [II.123]$$

y a un término asociado con las pérdidas dieléctricas:

$$\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)=\{Re[\Delta K^*(\omega)]-\Delta K^{(o)}\}/\omega\varepsilon_o \qquad [II.124]$$

Ambas opciones proporcionan la misma $Re[\Delta K^*(\omega)]$, pero como veremos en el Capítulo de Resultados y Discusión tal ambigüedad no es necesaria pues se pueden calcular exactamente las contribuciones a $Re[\Delta K^*(\omega)]$ asociadas a la conductividad propiamente dicha y a las pérdidas dieléctricas (CARRIQUE, 1993). DeLacey y White en su artículo (DELACEY y WHITE, 1981) han resuelto numéricamente la teoría para algunos casos particulares, y representan frente a la frecuencia las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)$, $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ e $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$. La obtención numérica de éstas se basa en el cálculo del coeficiente dipolar $C_o^*(\omega)=c_1(\omega)+ic_2(\omega)$ (ver Apéndice I) relacionado con la intensidad del momento dipolar que el campo externo induce sobre la partícula (O'BRIEN, 1982).

Hasta ahora se ha utilizado el criterio de notación original de la teoría DW aunque las expresiones que hemos visto han sido adecuadamente adaptadas al Sistema Internacional de Unidades. En la teoría DW el campo eléctrico se expresa de la forma $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}e^{-i\omega t}$ y la permitividad dieléctrica compleja como $\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega)+i\varepsilon''(\omega)$. Este criterio de notación ha sido seguido en todos los cálculos numéricos para evitar conflictos en cuanto a los signos de los términos imaginarios del sistema de ecuaciones. En el análisis que realizaremos en el Capítulo de Resultados y Discusión adoptaremos el criterio más general en la bibliografía, *i.e.*, $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}e^{i\omega t}$ y $\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega)-i\varepsilon''(\omega)$. Por otro lado, se respetará la letra "K" utilizada en la

teoría DW para designar conductividad, dejando la usual "σ" para la densidad superficial de carga de la unidad electrocinética.

II.6. SOLUCIONES ANALITICAS APROXIMADAS DE LAS TEORIAS DE RESPUESTA DIELECTRICA Y CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES COLOIDALES.

II.6.1 INTRODUCCION.

Dada la enorme complejidad de cálculo de las soluciones numéricas, existen algunas aproximaciones analíticas y semianalíticas que proporcionan soluciones razonables en algunos rangos de trabajo. O'BRIEN (1982) ha desarrollado una fórmula semianalítica para la conductividad compleja de suspensiones diluídas de partículas esféricas, que es apreciablemente válida para potenciales zeta inferiores a 50 mV. Hay que decir que la complejidad no está ausente de estos cálculos y que es necesario acudir de nuevo al cálculo numérico en la evaluación de algunas nada sencillas relaciones integrales. O'Brien en su artículo hace algunas comparaciones con resultados de la teoría DW, por lo que no incidiremos más en ello.

A lo largo de la década de los ochenta han surgido varios intentos de resolución analítica de la respuesta dieléctrica de suspensiones coloidales. Se utiliza en ellos la aproximación de doble capa delgada. Así, FIXMAN (1980) desarrolla una solución válida para κa elevado y potenciales zeta pequeños. Los resultados cuantitativos son razonables aunque no demasiado correctos pues se desprecia la distribución de velocidades del solvente en la doble capa eléctrica. CHEW y SEN (1982) obtienen soluciones analíticas, para doble capa delgada, en serie de potencias de κ^{-1}/a mediante la técnica del "asymptotic matching". Consiste en emparejar término a término de los desarrollos en κ^{-1}/a las soluciones asimptóticas en las regiones interna y externa de la doble capa en su zona frontera de solapamiento. Chew y Sen obtienen soluciones en primer orden en κ^{-1}/a . Aunque su técnica es verdaderamente potente, su distribución de partículas esféricas está fija, lo que provoca importantes diferencias cuantitativas en la respuesta del sistema si se compara con los resultados numéricos. Además, su aproximación sólo es válida para potenciales zeta

pequeños. FIXMAN (1983) extiende sus resultados previos (FIXMAN, 1980) al caso de potenciales zeta reducidos ($e\zeta/K_BT$) inferiores a 8 y valores de $\kappa a \geq 50$, sin despreciar el flujo de solvente en la doble capa. En su artículo, M. Fixman hace una comparación entre los resultados aproximados y sus resultados numéricos propios. Hay que señalar que el cuerpo de ecuaciones de partida es análogo al de DeLacey y White, aunque sería de interés una contrastación entre los resultados numéricos de estos autores obtenidos con técnicas diferentes. Procederemos a un estudio de esta contrastación en el siguiente Capítulo. En el rango de potenciales zeta moderados y κa elevado, el acuerdo entre la aproximación de Fixman y sus resultados numéricos es excelente si se incluye el flujo inducido de solvente en la doble capa. No lo es tanto si éste no se tiene en cuenta o si κa disminuye o aumenta ζ.

CHEW (1984) extiende sus resultados previos para tener en cuenta este flujo de solvente y potenciales zeta elevados. Estos nuevos resultados se aproximan en un enorme grado a los numéricos de Fixman (FIXMAN, 1983) en todos los casos analizados. La mejoría respecto de los resultados aproximados del propio Fixman es notable. A pesar de los avances analíticos mencionados, hay que decir que sólo se considera el caso de electrolito simétrico suponiendo iguales los coeficientes de arrastre de coion y contraion, lo que pierde considerable generalidad frente a las posibilidades numéricas.

Recientemente VOGEL y PAULY (1988a) han obtenido la constante dieléctrica compleja para una suspensión diluida de partículas coloidales esféricas, utilizando las técnicas del "asymptotic matching", y extendiendo los desarrollos de CHEW y SEN (1982) para dobles capas delgadas hasta orden $(\kappa^{-1}/a)^3$ en la polarizabilidad compleja. De nuevo se consideran inmóviles las partículas siendo despreciable el flujo de solvente inducido en las dobles capas eléctricas. Además, el electrolito es simétrico con idénticos coeficientes de difusión para coiones y contraiones. Sus resultados muestran una apreciable disminución de los valores en baja frecuencia de $\varepsilon_r'(\omega)$, aunque desde un punto de vista cuantitativo más importante si cabe es haber despreciado el flujo de solvente, por lo que no exploraremos más sus soluciones aproximadas.

Además estos autores (VOGEL y PAULY, 1988b) tratan el tema de una suspensión no diluída de partículas coloidales esféricas polarizables, en un campo externo de baja frecuencia. Con las limitaciones anteriores, desarrollan un modelo de interacción dipolar residual ente parejas de partículas. Sus resultados difieren notablemente de los obtenidos

para el caso de interacción nula, disminuyendo sensiblemente los valores de baja frecuencia de la parte real de la constante dieléctrica. Dadas las limitaciones en generalidad anteriormente mencionadas, no discutiremos en adelante los resultados de estas aproximaciones. Además, para el caso de suspensiones diluídas que estamos tratando, el modelo de interacción residual no altera sensiblemente los resultados respecto del caso de interacción nula .

II.6.2. APROXIMACION PARA DOBLES CAPAS DELGADAS DE M. FIXMAN.

Con el fin de contrastar los resultados numéricos de la teoría DW con los obtenidos por FIXMAN (1983), vamos a analizar los resultados analíticos de M. Fixman para dobles capas delgadas en el rango en que la adecuación de éstos con sus resultados numéricos es excelente. Dado que el cuerpo de ecuaciones electrocinéticas de partida es el mismo, sólo vamos a detenernos en las fórmulas analíticas finales y en su contrastación con los resultados de las expresiones de salida de la teoría DW calculados con nuestro programa numérico (Apéndice II).

Sea $\Phi(\mathbf{r})$ el potencial eléctrico perturbado generado tras la aplicación del campo, definido como:

$$\Phi(\mathbf{r})=\Psi(\mathbf{r})-\Psi^{e}(\mathbf{r}) \qquad [II.125]$$

donde $\Psi(\mathbf{r})$ es el potencial eléctrico a distancia $\mathbf{r}$ del centro de la partícula, y $\Psi^{e}(\mathbf{r})$ el potencial eléctrico de equilibrio en ese punto antes de la aplicación del campo. Para distancias en la doble capa alejadas de la superficie de la partícula, el potencial eléctrico perturbado en unidades reducidas $\phi=e\Phi/K_BT$ toma la forma:

$$\phi=[-E^{o}_{R}R+\mu^{*}_{R}R^{-2}]\cos\theta \qquad [II.126]$$

donde $R=\kappa r$, μ^{*}_{R} y E^{o}_{R} son el momento dipolar inducido μ^{*} por el campo sobre la partícula, y la magnitud E^{o} del campo eléctrico, en unidades reducidas, *i.e.*:

$$\mu_R^*=\frac{\kappa^2 e}{4\pi\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\,\mu^* \qquad [II.127]$$

$$E_R^o=\frac{e}{K_B T\,\kappa}\,E^o \qquad [II.128]$$

Suponemos que el radio vector **r** forma un ángulo θ con la dirección del campo que tomamos según el eje zeta positivo. La dependencia temporal de los campos está incorporada en el término exp(iωt) que multiplicaría a E^o. Se define la polarizabilidad compleja P^* como:

$$P^*=\frac{\mu_R^*}{E_R^o} \qquad [II.129]$$

según Fixman, P^* toma la forma:

$$P^*=\alpha^3\left[\frac{L_2J_1-L_1J_2}{J_1H_2-J_2H_1}\right] \qquad [II.130]$$

donde $\alpha=\kappa a$, con a radio de la partícula y:

$$H_i=\alpha^{-1}(2+2x+x^2)+2\alpha^{-2}(1+x)\sum_{j=1}^{2} A_{ij} \qquad [II.131]$$

$$J_i=-2z_i-2\alpha^{-1}\sum_{j=1}^{2} A_{ij}\,z_j \qquad [II.132]$$

$$L_i=z_i-2\alpha^{-1}\sum_{j=1}^{2} A_{ij}\,z_j \qquad [II.133]$$

con i=1,2 y:

$$x=\lambda\alpha \qquad [II.134]$$

$$\lambda^2=i\gamma\omega_R \qquad [II.135]$$

$$\gamma=\frac{2}{3}\left[\frac{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T\,\kappa}{e}\right]^2\frac{1}{\eta K^{\infty}} \qquad [II.136]$$

$$\omega_R=\frac{6\pi\eta B}{K_B T\,\kappa^2}\omega \qquad [II.137]$$

$$B=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T} \quad \text{(longitud de Bjerrum)} \qquad [II.138]$$

$$A_{ij}=I_i^{\varepsilon}\,\delta_{ij}-[3\gamma_i Z_j/\,2z_j]\,I_{ij} \quad (i,j=1,2) \qquad [II.139]$$

$$Z_j=\frac{\upsilon_j z_j}{\sum_{i=1}^{2}\upsilon_i z_i^2} \qquad [II.140]$$

$$\upsilon_j=\frac{n_j^{\infty}}{\sum_{k=1}^{2}n_k^{\infty}} \qquad [II.141]$$

$$\gamma_i=\frac{\lambda_i}{6\pi\eta B} \qquad [II.142]$$

donde i,j=1,2 y λ_i es el coeficiente de arrastre del ion i definido en la ec.[II.77]. En la práctica, M. Fixman supone iguales los coeficientes de arrastre λ_i para contraion y coion e iguales a un valor común λ (FIXMAN, 1983). Para electrolito simétrico:

$$I_i^{\varepsilon}=-4K_i/(1+K_i) \qquad [II.143]$$

$$K_i=\tanh[z_i\zeta_R/4] \qquad [II.144]$$

$$\zeta_R=(e\zeta/K_B T) \qquad [II.145]$$

$$I_{ij}=-8\ln[1-K_i^2]=-8\ln[1-K_j^2],\quad i\neq j \qquad [II.146]$$

$$I_{ii}=16\left[K_i(1+K_i)^{-1}-\ln[1+K_i]\right] \qquad [II.147]$$

con i,j=1,2. El incremento de la conductividad compleja según se definió en la ec.[II.118] podemos expresarlo como:

$$\Delta K^*(\omega)=3P^*(\omega)\alpha^3K_e^*(\omega) \qquad [II.148]$$

Haciendo un desarrollo análogo al visto en el Apdo.II.5.3 podemos encontrar unas expresiones para el incremento de la constante dieléctrica compleja $\Delta\varepsilon_r^*(\omega)$:

$$\Delta\varepsilon_r'(\omega_R)=\frac{3\varepsilon_{rd}}{\alpha^3\gamma}\left[\frac{P''(\omega_R)}{\omega_R}+\gamma\,P'(\omega_R)\right] \qquad [II.149]$$

$$\Delta\varepsilon_r''(\omega_R)=\frac{3\varepsilon_{rd}}{\alpha^3\gamma}\left[\frac{P'(\omega_R)-P'(0)}{\omega_R}-\gamma\,P''(\omega_R)\right] \qquad [II.150]$$

La relación entre las definiciones de polarizabilidad $P^*(\omega_R)=P'(\omega_R)+iP''(\omega_R)$ de M. Fixman y la del coeficiente dipolar (ver Apéndice I) $C_o^*(\omega)=c_1(\omega)+ic_2(\omega)$ de DeLacey y White es:

$$P'(\omega_R)=\kappa^3c_1(\omega)=\tilde{c}_1(\omega) \qquad [II.151]$$

$$P''(\omega_R)=-\kappa^3c_2(\omega)=-\tilde{c}_2(\omega) \qquad [II.152]$$

El signo (-) de la ec.[II.152] proviene de la diferencia de criterio tomado por ambos autores (ver Apdo.II.5.3), siendo la notación de M. Fixman la más usual en la bibliografía. $\tilde{c}_1(\omega)$ y $\tilde{c}_2(\omega)$ son las componentes real e imaginaria adimensionales del coeficiente dipolar de la teoría DW, usadas en el método numérico (Apéndice I). En el Apéndice III se detalla un programa FORTRAN con el que se calcula la conductividad y la constante dieléctrica complejas según la teoría de M. Fixman para dobles capas delgadas y potenciales zeta

moderados. En el Apdo.IV.2.8 contrastaremos estos resultados con los numéricos de la teoría DW.

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO

CONFIDENCIAL
UNIVERSIDAD DE CANADA

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

III.1. INTRODUCCION.

En primer lugar decribiremos los materiales utilizados en el estudio experimental llevado a cabo en la presente Memoria. En el segundo gran Apartado de este Capítulo, expondremos los métodos de síntesis de los materiales, equipos de medida de la conductividad y parámetros dieléctricos de las suspensiones, así como un test experimental del equipo y método de cálculo de las magnitudes anteriores.

III.2. MATERIALES.

En la Tabla III.1 aparecen las sustancias utilizadas en este trabajo, incluyendo su origen y características generales. Se hará después una breve descripción de los materiales usados en la preparación de las suspensiones de poliestireno utilizadas, así como del método seguido para la obtención de las partículas de polímero y su limpieza.

TABLA III.1

-Características generales de los materiales empleados.

Sustancia	Fabricante	Calidad	P.M. (g/mol)
Estireno	Merck	Para síntesis	104.15
$Na_2S_2O_8$	Merck	Pro analysi	215.33
KCl	Merck	Pro analysi	74.56
Agua	___	Milli-Q Reagent Water	___

Para la preparación de las suspensiones de poliestireno, se siguió el método propuesto por GOODWIN y col. (1973). Este consiste en lo siguiente: una vez destilado a

vacío el estireno suministrado por el fabricante, se añaden 73 gramos del mismo a 670 cm^3 de agua y se mantiene la mezcla en agitación durante 15 minutos a 70º C. Transcurrido este tiempo se disuelven 0.597 gramos del iniciador $Na_2S_2O_8$ en 30 cm^3 de agua, se añaden a la mezcla estireno-agua y se lavan con otros 20 cm^3 de agua. Finalmente, se mantiene todo el sistema en agitación a 650 rpm durante 24 horas a 70º C. La suspensión así obtenida se filtró a través de lona de vidrio.

Al objeto de que el sistema de partida fuese lo más parecido al látex ideal (esferas de polímero en agua), se centrifugó (centrífuga KONTRON T124) a 7500 rpm durante 30 minutos, se decantó el sobrenadante y se volvió a redispersar el sólido en agua. Este proceso se repitió dos veces, y el látex resultante se sometió a continuación a la técnica de limpieza conocida con el nombre de "serum replacement": el medio de suspensión se filtra a través de una membrana de 0.2 µm de poro a la vez que se añade agua, continuando el proceso hasta que la conductividad del filtrado se aproxima a la del agua de entrada, lo que se consiguió al cabo de los 15 días de limpieza, aproximadamente. Se determinó a continuación la fracción de volumen del látex limpio gravimétricamente, obteniéndose el valor de ϕ=24.5 ±0.5 %.

La microscopía electrónica de transmisión y barrido nos permitió observar la casi perfecta esfericidad de las partículas obtenidas, y su excelente homogeneidad en tamaños. Nuestro sistema se puede considerar, por tanto, como un látex esférico monodisperso. La Fig.III.1 muestra una fotografía obtenida con microscopio electrónico de transmisión, de las partículas sintetizadas. La distribución de tamaños obtenida a partir del análisis de 200 partículas en fotografías similares, se muestra en la Fig.III.2. De estos datos se deduce que el diámetro medio de las esferas fue 610±10 nm.

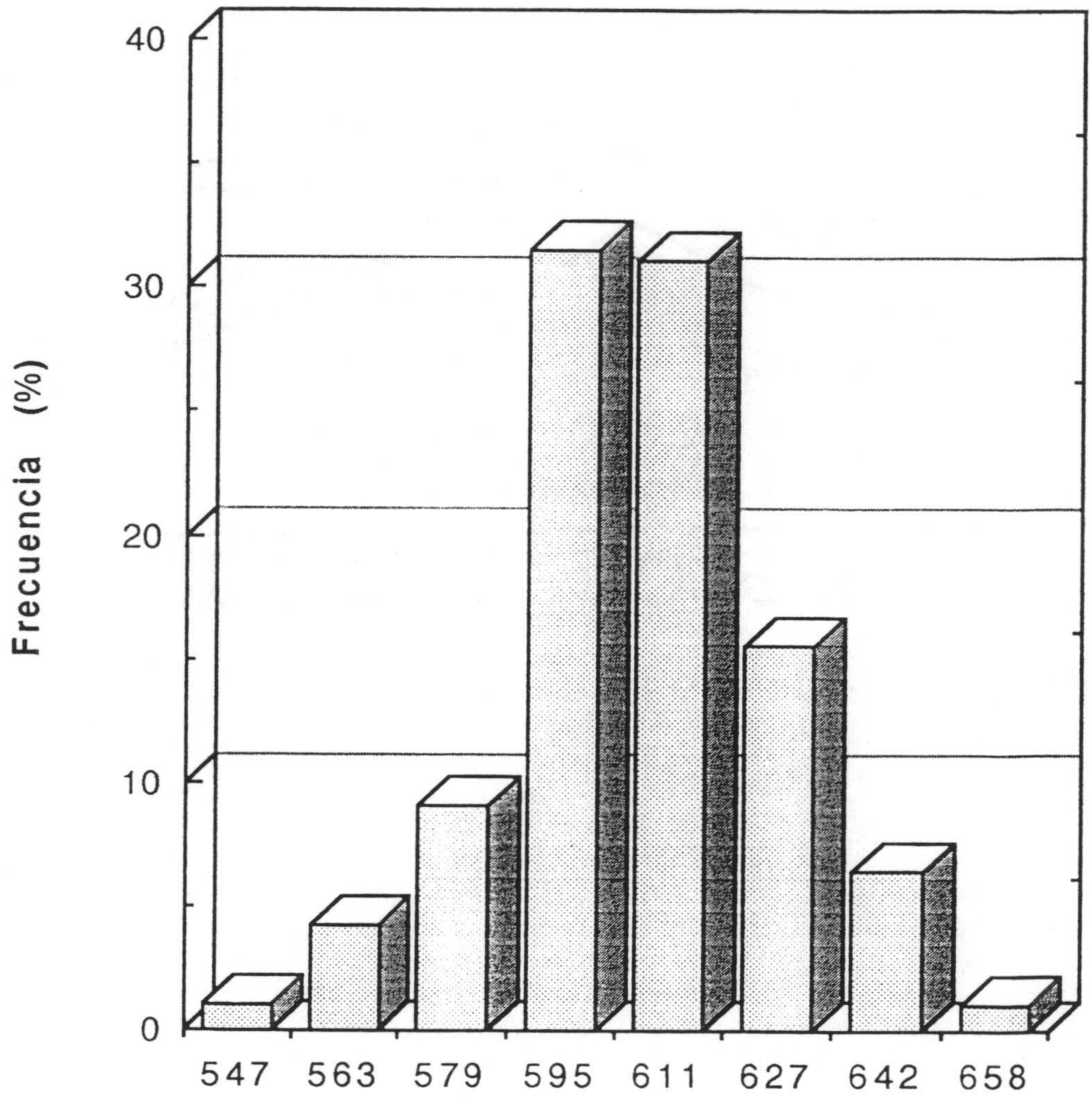
III.3. METODOS EXPERIMENTALES.

III.3.1. PREPARACION DE LAS SUSPENSIONES.

Para las determinaciones de la conductividad compleja K^* de las suspensiones, es esencial asegurarse de que el medio de suspensión contenga la concentración de electrolito (KCl en nuestro caso) de base que se desee estudiar, ya que la conductividad se ve muy

•**Fig.III.1.** Fotografía, obtenida con TEM, de las partículas de poliestireno utilizadas.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO



•**Fig.III.2.** Histograma de diámetros de partícula del poliestireno sintetizado.

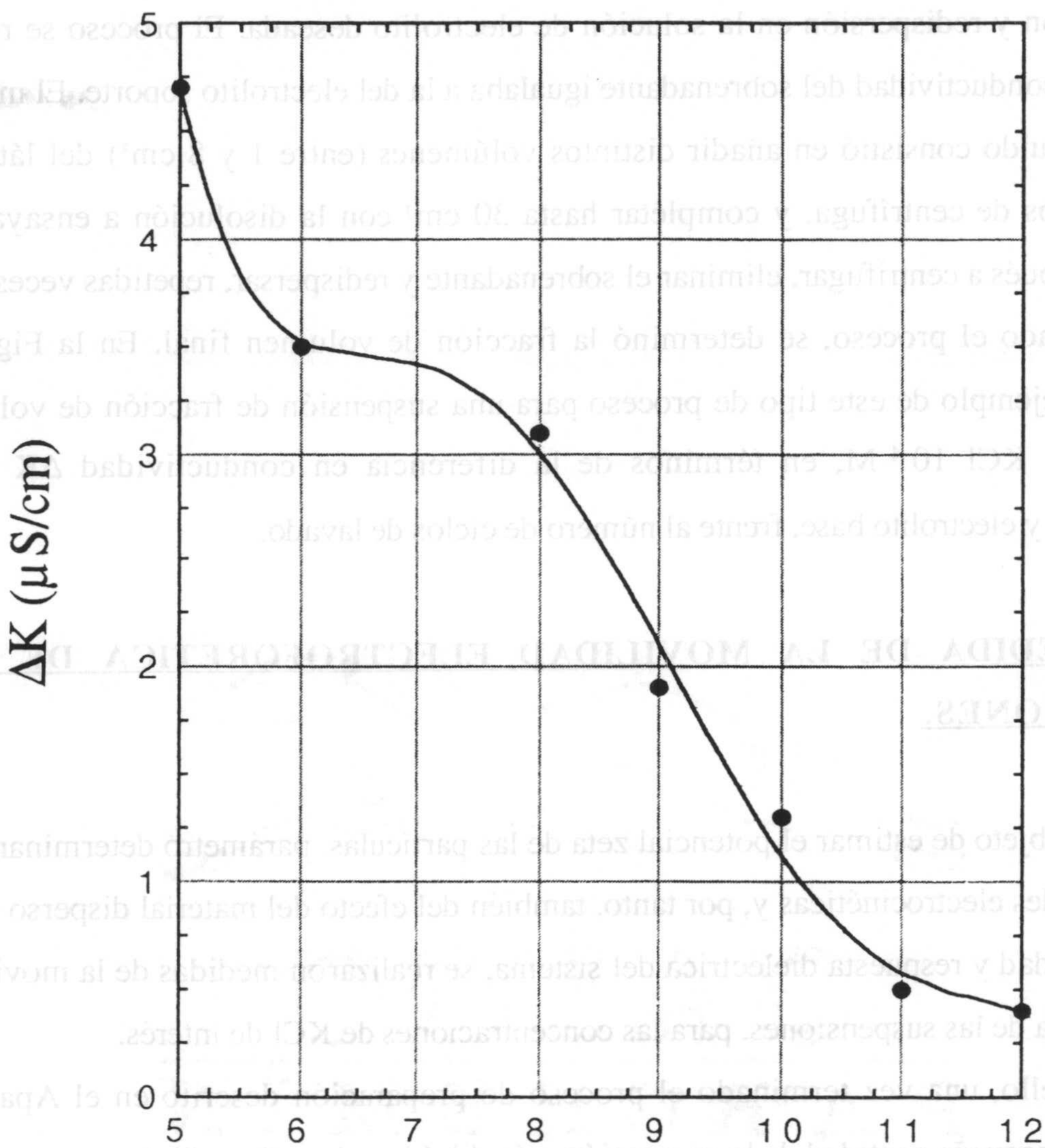
afectada por la presencia, incluso en pequeña cantidad, de impurezas iónicas. Aunque hay diversas maneras de asegurar ésto en buena medida (diálisis, ultrafiltración, etc., ver DUNSTAN y WHITE, 1992a,b), el método que nos pareció más factible fue el de centrifugación y redispersión en la solución de electrolito deseada. El proceso se repitió hasta que la conductividad del sobrenadante igualaba a la del electrolito soporte. El método concreto seguido consistió en añadir distintos volúmenes (entre 1 y 8 cm^3) del látex de partida a tubos de centrífuga, y completar hasta 30 cm^3 con la disolución a ensayar. Se procedía después a centrifugar, eliminar el sobrenadante y redispersar, repetidas veces. Una vez completado el proceso, se determinó la fracción de volumen final. En la Fig.III.3 tenemos un ejemplo de este tipo de proceso para una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.7.10^{-2}$ y KCl 10^{-4} M, en términos de la diferencia en conductividad ΔK entre sobrenadante y electrolito base, frente al número de ciclos de lavado.

III.3.2. MEDIDA DE LA MOVILIDAD ELECTROFORETICA DE LAS SUSPENSIONES.

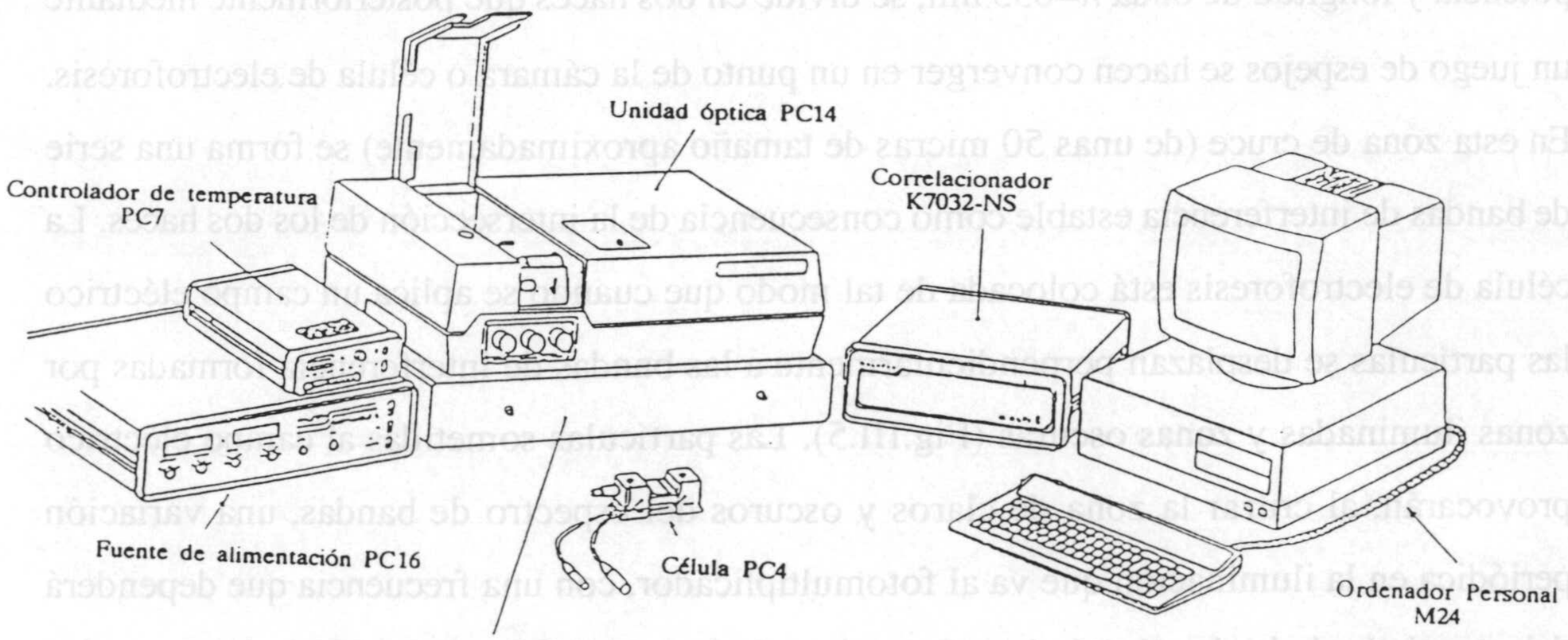
Con objeto de estimar el potencial zeta de las partículas, parámetro determinante de sus propiedades electrocinéticas y, por tanto, también del efecto del material disperso sobre la conductividad y respuesta dieléctrica del sistema, se realizaron medidas de la movilidad electroforética de las suspensiones, para las concentraciones de KCl de interés.

Para ello, una vez terminado el proceso de preparación descrito en el Apartado anterior, una pequeña cantidad de la suspensión más diluída (~1 cm^3) se diluía a su vez hasta 50 cm^3 con la disolución de KCl de concentración adecuada, obteniéndose así fracciones de volumen próximas a 10^{-4}, adecuadas para trabajar en electroforesis.

El dispositivo utilizado para la medida de la movilidad electroforética ha sido un Malvern Zeta Sizer IIc, de Malvern Instruments (Inglaterra). Comprende varias subunidades (Fig.III.4), entre ellas, el espectrofotómetro PC14, compuesto a su vez por una fuente de láser, una célula de observación para las muestras con soporte de termostatización controlado por la subunidad PC7, un fotomultiplicador con un sistema óptico previo para la recepción de la luz difundida por las partículas de la suspensión en la célula, además de mecanismos de alineación de ésta en el haz láser.



•**Fig.III.3.** Diferencia entre la conductividad del sobrenadante de la suspensión de poliestireno con $\phi=5.7.10^{-2}$ y la del electrolito (10^{-4} M KCl), en función del número de ciclos de centrifugación-redispersión.



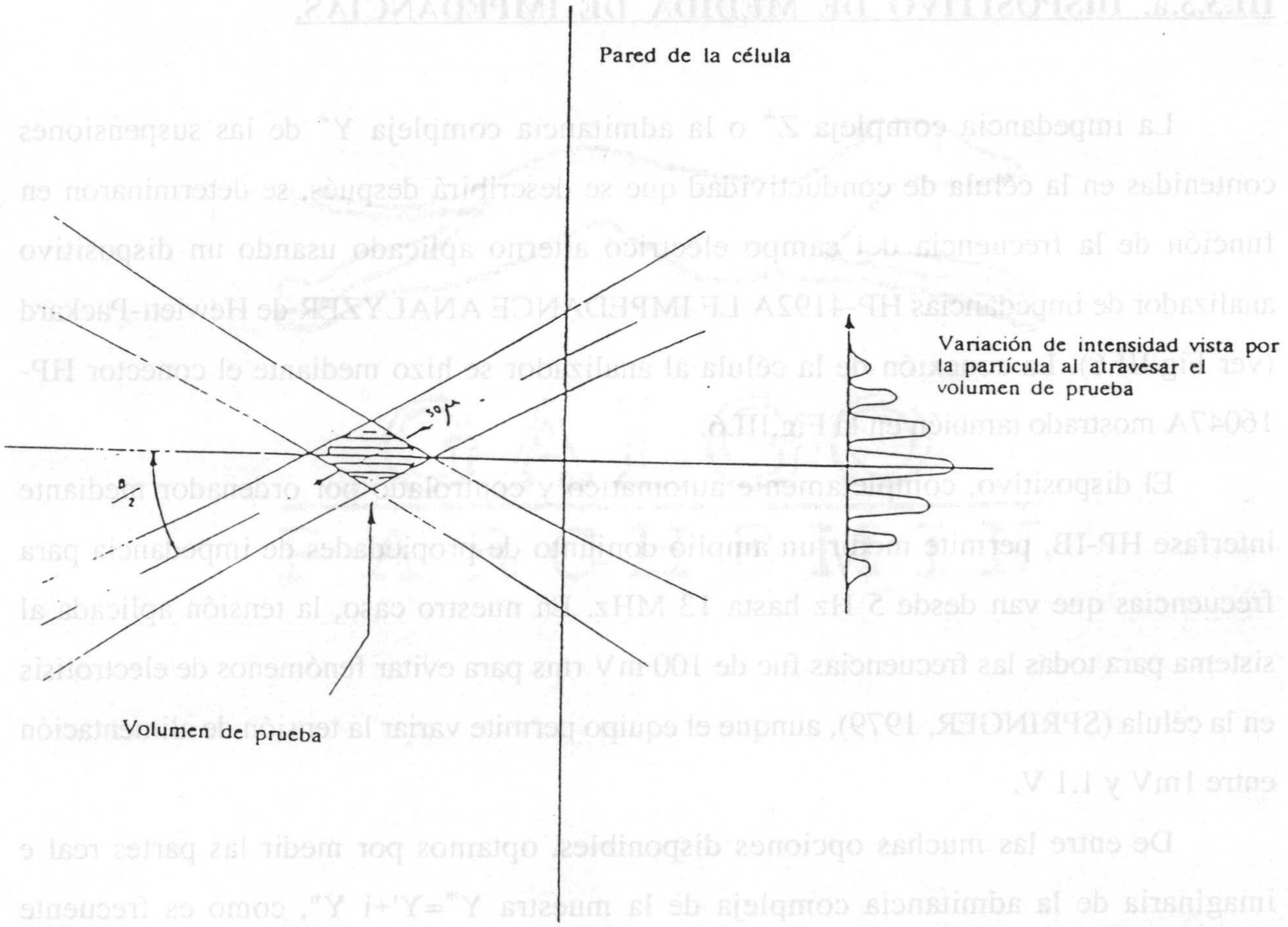
·**Fig.III.4.** Dispositivo experimental Malvern Zeta Sizer IIc para la medida de la movilidad electroforética de las partículas.

Las señales amplificadas son digitalizadas y procesadas por un "correlacionador" K7302-NS y enviadas a un ordenador que después de los cálculos necesarios presenta los resultados en forma de movilidad electroforética, potencial zeta, tamaño de partícula, etc. El esquema general del dispositivo (Fig.III.4) muestra otras subunidades como son la PC16 y la PC8 que se corresponden respectivamente con la fuente de alimentación de la unidad espectrofotométrica y con un soporte neumático antivibración.

Para la medida de la movilidad electroforética se utilizó una célula de electroforesis PC4 para baja fuerza iónica. El modo de operación fue el siguiente: un haz láser de 5 mW de potencia y longitud de onda λ=633 nm, se divide en dos haces que posteriormente mediante un juego de espejos se hacen converger en un punto de la cámara o célula de electroforesis. En esta zona de cruce (de unas 50 micras de tamaño aproximadamente) se forma una serie de bandas de interferencia estable como consecuencia de la intersección de los dos haces. La célula de electroforesis está colocada de tal modo que cuando se aplica un campo eléctrico las partículas se desplazan perpendicularmente a las bandas de interferencia formadas por zonas iluminadas y zonas oscuras (Fig.III.5). Las partículas sometidas al campo eléctrico provocarán, al cruzar la zona de claros y oscuros del espectro de bandas, una variación periódica en la iluminación que va al fotomultiplicador, con una frecuencia que dependerá del espaciado de las bandas de interferencia y de la velocidad con la que se desplazan las partículas.

A partir del análisis de la luz dispersada llevado a cabo por el "correlacionador", pueden obtenerse las distribuciones de velocidad para las partículas de la suspensión analizada, y dado que el campo eléctrico aplicado entre los electrodos de la célula de electroforesis es conocido, se pueden obtener los espectros de movilidad electroforética (velocidad de la partícula por unidad de campo eléctrico) con sus valores medios, porcentajes asociados a cada valor de movilidad del espectro, ancho del mismo, etc.

El tiempo de medida de la movilidad electroforética así como el número de medidas, puede establecerse a voluntad utilizando las opciones del menú del programa de ordenador que controla todo el proceso.



•**Fig.III.5.** Representación esquemática de la zona de bandas de interferencia formada por la intersección de los haces láser en la célula de electroforesis.

III.3.3. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD COMPLEJA Y DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD Y RESPUESTA DIELECTRICA DE LAS SUSPENSIONES.

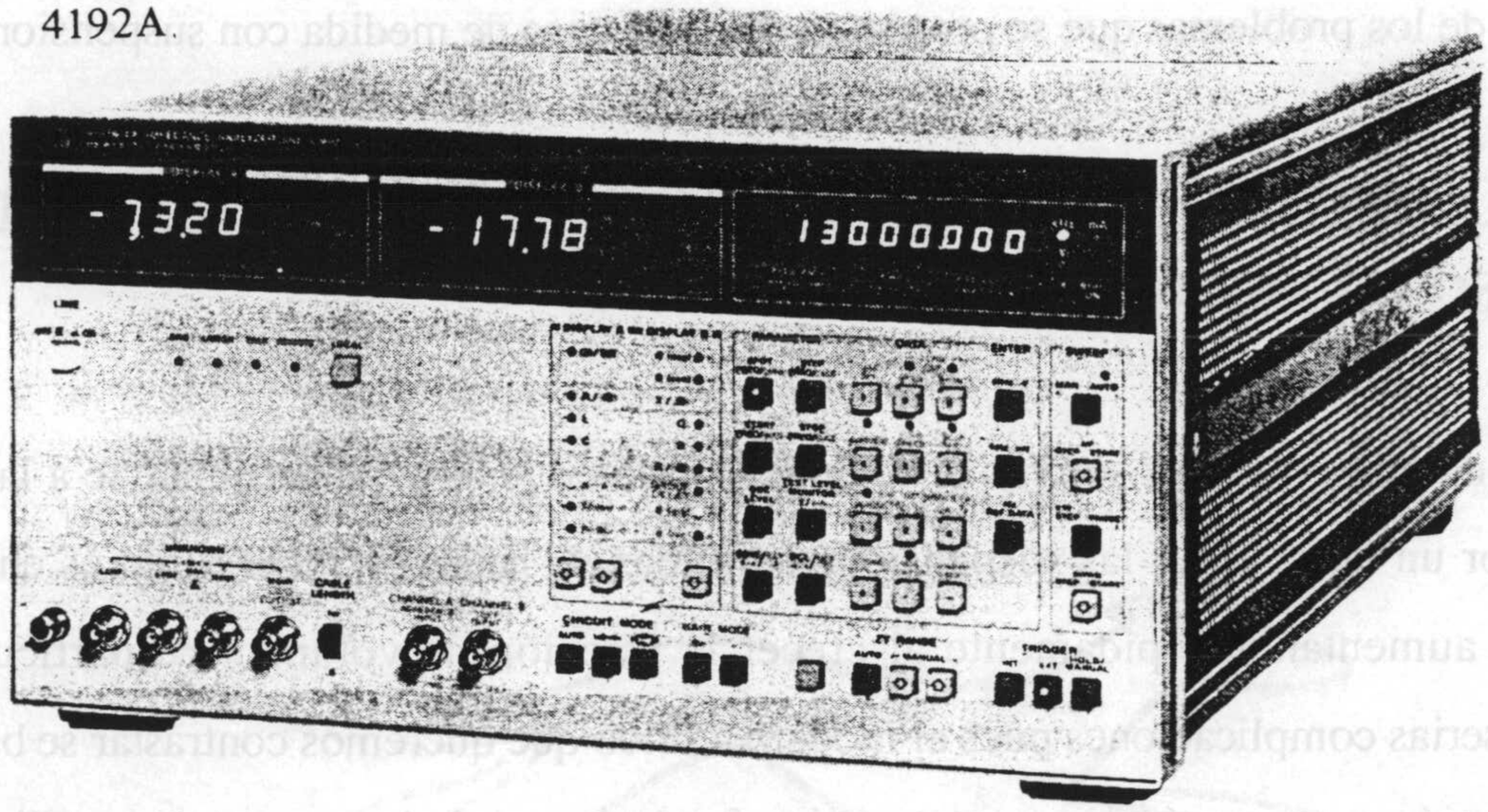
III.3.3.a. DISPOSITIVO DE MEDIDA DE IMPEDANCIAS.

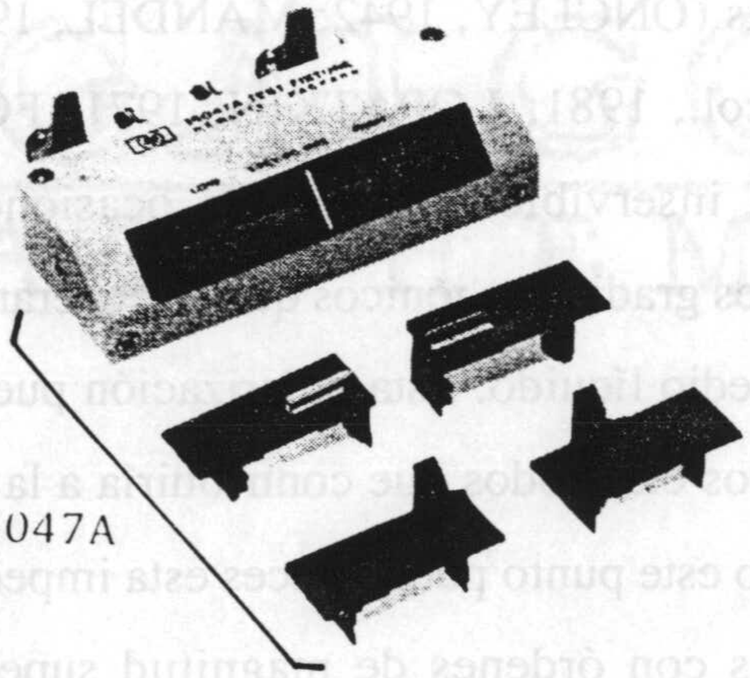
La impedancia compleja Z^* o la admitancia compleja Y^* de las suspensiones contenidas en la célula de conductividad que se describirá después, se determinaron en función de la frecuencia del campo eléctrico alterno aplicado usando un dispositivo analizador de impedancias HP-4192A LF IMPEDANCE ANALYZER de Hewlett-Packard (ver Fig.III.6). La conexión de la célula al analizador se hizo mediante el conector HP-16047A mostrado también en la Fig.III.6.

El dispositivo, completamente automático y controlado por ordenador mediante interfase HP-IB, permite medir un amplio conjunto de propiedades de impedancia para frecuencias que van desde 5 Hz hasta 13 MHz. En nuestro caso, la tensión aplicada al sistema para todas las frecuencias fue de 100 mV rms para evitar fenómenos de electrolísis en la célula (SPRINGER, 1979), aunque el equipo permite variar la tensión de alimentación entre 1mV y 1.1 V.

De entre las muchas opciones disponibles, optamos por medir las partes real e imaginaria de la admitancia compleja de la muestra $Y^*=Y'+i\ Y''$, como es frecuente (SPRINGER, 1979; LIM y FRANSES, 1986). Los dos displays del dispositivo suministran entonces los valores de Y' e Y", respectivamente, en Siemens (S). La máxima resolución de las lecturas Y' e Y" es de 1nS, aunque en la zona de trabajo de interés para nosotros, la precisión en las medidas es de ±(3 dígitos+0.1 % de la lectura).

Debe señalarse un aspecto importante del manejo de este aparato. Como es obvio, ningún dispositivo de conexión es perfecto, todos tienen elementos parásitos que afectan a la precisión de las medidas. Para minimizar el efecto de dichos elementos, el 4192A dispone de la posibilidad de realizar un ajuste de cero automático. Dicho ajuste se realiza en corto (cables de conexión a la célula cortocircuitados), y en abierto (cables de conexión separados) a una frecuencia de 100 KHz y 1MHz, respectivamente. El dispositivo compensa después automáticamente y para cada frecuencia de nuestro rango de trabajo las admitancias





•Fig.III.6. Dispositivo experimental HP-4192A LF para la medida de la impedancia compleja de las suspensiones.

asociadas a conexiones, cables, etc., que enmascararían los datos de interés correspondientes a la propia muestra. En el siguiente Apartado haremos un análisis más detallado de los problemas que se presentan en el proceso de medida con suspensiones.

III.3.3.b. PROBLEMAS GENERALES QUE SE PRESENTAN EN EL PROCESO DE MEDIDA.

Muchos y variados son los problemas con los que hay que enfrentarse a la hora de medir. Por un lado, al ser las suspensiones diluídas, la relación señal-ruído es en general pequeña, aumentando rápidamente al crecer la fracción de volumen de partícula. Esto presenta serias complicaciones pues el modelo teórico que queremos contrastar se basa en la no interacción entre partículas, característica fundamental de las suspensiones diluídas. Al mismo tiempo los fenómenos de polarización de electrodos presentes en las medidas de baja frecuencia en fases acuosas (ONCLEY, 1942; MANDEL, 1956, 1965; SCHWAN, 1963, 1966, 1968; SASAKI y col., 1981; LOPATKIN, 1971; FOSTER y SCHWAN, 1986; KIJLSTRA, 1992) hacen inservibles en muchas ocasiones los datos tomados. Este fenómeno está asociado a los gradientes iónicos que se generan en la interfase de separación entre los electrodos y el medio líquido. Esta polarización puede ser descrita mediante una impedancia localizada en los electrodos que contribuiría a la impedancia total medida. Es importante tener controlado este punto pues a veces esta impedancia puede llevar al cálculo de parámetros dieléctricos con órdenes de magnitud superiores a su verdadero valor (SPRINGER, 1979), enmascarando por completo la verdadera respuesta del sistema.

Por consiguiente, buscaremos algún método para eliminar estas impedancias parásitas que dependen fundamentalmente de la naturaleza de los electrodos, de la separación entre ellos, de la concentración de electrolito presente, etc. En general, cuanto mayor es la fuerza iónica del medio y mayor la separación entre electrodos más aumenta la incertidumbre de las lecturas (LOPATKIN, 1971), dado que en esta situación las capacidades parásitas o residuales aumentan sensiblemente.

Por otro lado, es conveniente utilizar cables coaxiales correctamente apantallados y de corta longitud, especialmente si se trabaja a altas frecuencias, por la inevitable presencia de efectos inductivos. Muy importante es el tema de la termostatización de la muestra, pues

pequeñas variaciones de temperatura pueden dar lugar a variaciones de la conductividad del sistema superiores a veces a las provocadas por la presencia de partículas en el medio electrolítico (ROSEN y SAVILLE, 1991).

Dadas las limitaciones en baja frecuencia debidas a la polarización de los electrodos, y dado que en general cuanto mayor es el tamaño de las partículas sus fenómenos de relajación aparecen a frecuencias inferiores (SPRINGER, 1979), ha sido necesario sintetizar partículas de diámetro adecuado para evitar las zonas más conflictivas de baja frecuencia. No obstante, se han debido aplicar técnicas específicas para mejorar los resultados de baja frecuencia.

El aumento de la concentración de elctrolito imprime un aumento progresivo de la polarización de los electrodos y disminuye la precisión de las lecturas debido al brusco aumento de los términos conductivos frente a los capacitivos en la zona de baja frecuencia, lo que provoca valores enormes de la tangente de pérdidas (ver Apdo.IV.2.5) y problemas de resolución de los equipos de medida (KIJLSTRA, 1992).

Visto todo lo anterior, se han debido elegir soluciones de compromiso para el diámetro de las partículas, distancias de separación entre electrodos, material del que están compuestos, longitud de los cables de conexión, rango de frecuencias de medida, etc., además de los ajustes de cero y autocalibrado del analizador de impedancias. Como se puede apreciar, son muchas las limitaciones que es necesario controlar, pero como veremos se pueden obtener valores razonables mediante el empleo de ciertas técnicas. Citaremos las más importantes en cuanto al control de la polarización de los electrodos. Estas son:

1) Electrodos de platino platinizado.

Se observa que los electrodos de platino con superficies platinizadas, reducen la polarización de los electrodos de forma importante respecto de cualquier otro material (SCHWAN, 1963, 1966; TAKASHIMA, 1964; SPRINGER, 1979). El problema es que son fácilmente deteriorables y pueden catalizar reacciones químicas en los electrodos. De cualquier forma no reducen por completo el problema de la polarización.

2) Método de variación de la frecuencia.

Este método consiste en representar la capacidad medida del sistema completo

(ONCLEY, 1942) frente a una determinada función de la conductancia total medida en el rango de frecuencias. Se obtiene una línea recta cuya intersección con el eje de capacidades da la capacidad real de la muestra. El problema fundamental de este método es que sólo es válido para sistemas que no sufran dispersión dieléctrica en el rango de frecuencias analizado (como los electrolitos), *i.e.*, la capacidad real de la muestra ha de ser independiente de la frecuencia, y éste no es el caso de las suspensiones coloidales.

3) Método de sustitución.

Este método consiste en sustraer los incrementos medidos observados en la capacidad de la solución electrolítica pura, de los correspondientes incrementos de la solución desconocida con base en dicho electrolito (SCHWAN, 1963; KIJLSTRA, 1992). El problema está en que hay que asegurarse de que ambas soluciones tengan la misma conductancia para garantizar que la polarización de los electrodos es la misma. Este método ha sido y es ampliamente usado (DUNSTAN, 1992b, KIJLSTRA, 1992) aunque algunos autores (MOSER y col., 1966) observaron diferencias importantes en la polarización de los electrodos entre estas muestras y los electrolitos soporte.

4) Método de distancia de separación variable entre electrodos.

FRICKE y CURTIS (1937) propusieron esta técnica y desde entonces ha sido ampliamente utilizada (MANDEL, 1956, 1965; YOUNG y GRANT, 1968; ROSEN y col., 1969; VAN der TOW y MANDEL, 1971; VAN der TOW y col., 1971; VAN der TOW y col., 1975; SPRINGER, 1979; LIM y FRANSES, 1986, etc.). El método consiste en suponer que la impedancia debida a la polarización de los electrodos es independiente de la distancia de separación de los mismos, lo cual fue demostrado experimentalmente por MANDEL (1956). El problema a veces radica en la dependencia temporal de la impedancia de los electrodos en el transcurso de las medidas a las diferentes distancias de separación (SPRINGER, 1979).

En nuestro caso, se ha utilizado esta técnica (junto con electrodos de platino platinizado) ya que se ha dispuesto de equipo automático y el conjunto de barridos de frecuencia a todas las distancias apenas duraba unos minutos frente a las 8 horas que necesitaba SPRINGER (1979) para hacer manualmente las medidas a todas las distancias

con sus puentes de impedancia. Esta dependencia temporal de la impedancia en los electrodos, conectada probablemente con la adsorción de partículas sobre la superficie de éstos (TAMAMUSHI y TAKAHASHI, 1974), tiene lugar en el transcurso de unas pocas horas de contacto en la célula de conductividad. Este hecho está descartado en nuestro caso dada la rapidez de las medidas.

5) Técnica de cuatro electrodos.

Esta técnica es probablemente la mejor de todas. Elimina prácticamente por completo la polarización de los electrodos ya que utiliza dos electrodos para conducir la corriente y cerrar el circuito y dos electrodos de medida de la caída de tensión entre dos puntos de la muestra, conectados a voltímetros de muy alta impedancia de entrada. De este modo, al ser prácticamente despreciable la toma de corriente de estos electrodos, la polarización de ellos es mínima, no afectando a las lecturas de voltaje. Esta técnica ha sido usada en el estudio del comportamiento dieléctrico de soluciones de polielectrolitos (BERBERIAN y COLE, 1969; HAYAKAWA y col., 1975; SAKAMOTO y col., 1976; SAKAMOTO y col., 1978; MANDEL y ODIJK, 1984). Recientemente ha sido utilizada por MYERS y SAVILLE (1989), ROSEN y SAVILLE (1991), SAUER y col. (1990), KIJLSTRA (1992), aunque debido a la complejidad del equipo electrónico que acompaña esta técnica no hay demasiadas medidas realizadas con ella.

Como conclusión, nosotros hemos utilizado como primera aproximación al tema, la técnica de distancia de separación variable con electrodos de platino platinizado, seguida por SPRINGER (1979), restringiéndonos a barridos en frecuencia entre 1 KHz y 200 KHz. Para ello hemos diseñado una célula que nos permita utilizar la citada técnica, y se ha intentado en lo posible eliminar las impedancias parásitas intrínsicamente ligadas a todos los diseños.

III.3.3.c. LA CELULA DE CONDUCTIVIDAD.

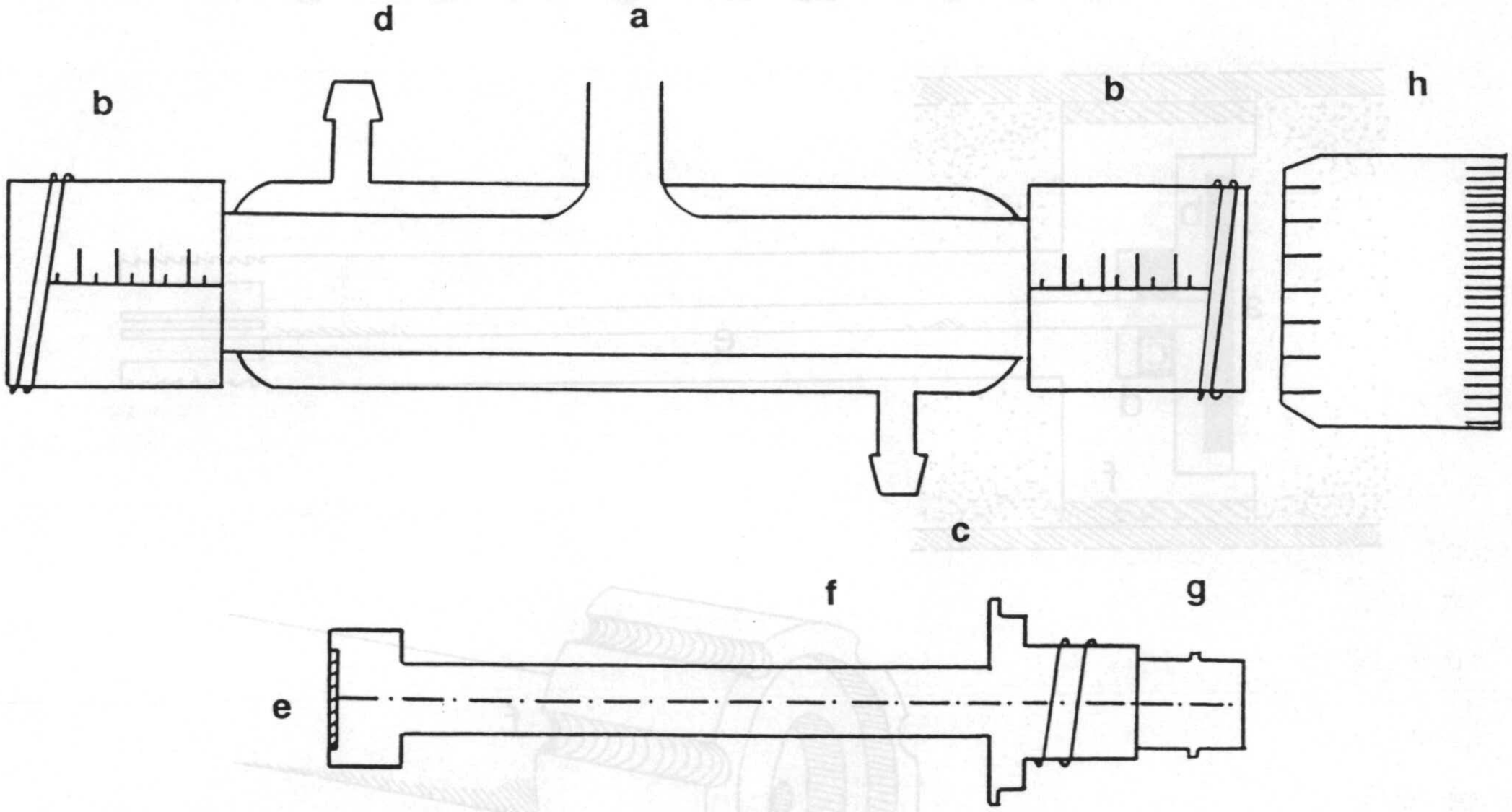
En este Apartado se describirá la célula de conductividad diseñada para utilizar el método de distancia de separación variable entre electrodos. Podemos ver nuestro modelo en

la Fig.III.7.a con sus características más importantes. Como un punto fundamental ha sido el poder disponer de diferentes separaciones entre electrodos, éstos han sido alojados en soportes de teflon (f) conectados a un terminal con salida coaxial (g), y acoplados a una piezas que actúan de tornillo micrométrico (b, h), que además mantienen estanco el depósito interno de la célula. El cuerpo básico de la célula ha sido construído con vidrio Pyrex y comprende un recinto cilíndrico con entrada de líquido (a) (suspensión) y una camisa con entrada y salida (c y d) de líquido de termostatización. En la Fig.III.7.b podemos ver en detalle la pieza soporte de electrodos. Dado que los soportes de teflón donde se alojan los discos de platino han de enrasar perfectamente con el diámetro interior del tubo de vidrio a fin de controlar la geometría y paralelismo de los electrodos, se perforaron con un torno pequeñas depresiones circulares longitudinales sobre cada soporte (ver detalle en la Fig.III.7.b) según el eje del cilindro, con el objeto de permitir el paso de suspensión de una parte a otra de la célula y de eliminar burbujas adheridas a la superficie de los electrodos.

Los electrodos con un diámetro de 14.4 mm fueron construídos con platino de extraordinaria pureza y posteriormente platinizados (ver Apdo.III.3.3.b) a fin de disminuir de entrada la polarización de los electrodos, según el método de platinizado de electrodos de las células de CRISON INSTRUMENTS. Todas las partes metálicas a excepción de los electrodos fueron conectadas a tierra. El diseño además ha intentado con la forma de sus conexiones a los cables coaxiales en las partes más opuestas de la célula, eliminar en lo posible las capacidades residuales asociadas al campo eléctrico que se fuga de la región entre electrodos y que termina en los cables de conexión después de haber atravesado los diversos medios que rodean a la región de trabajo (LOPATKIN, 1971). Estas fugas son más importantes cuanto mayor es la distancia de separación entre electrodos, por lo que nos hemos restringido a distancias inferiores a 1cm. En estas condiciones, el volumen necesario de muestra para la realización de las medidas ha sido de unos 30 cm^3.

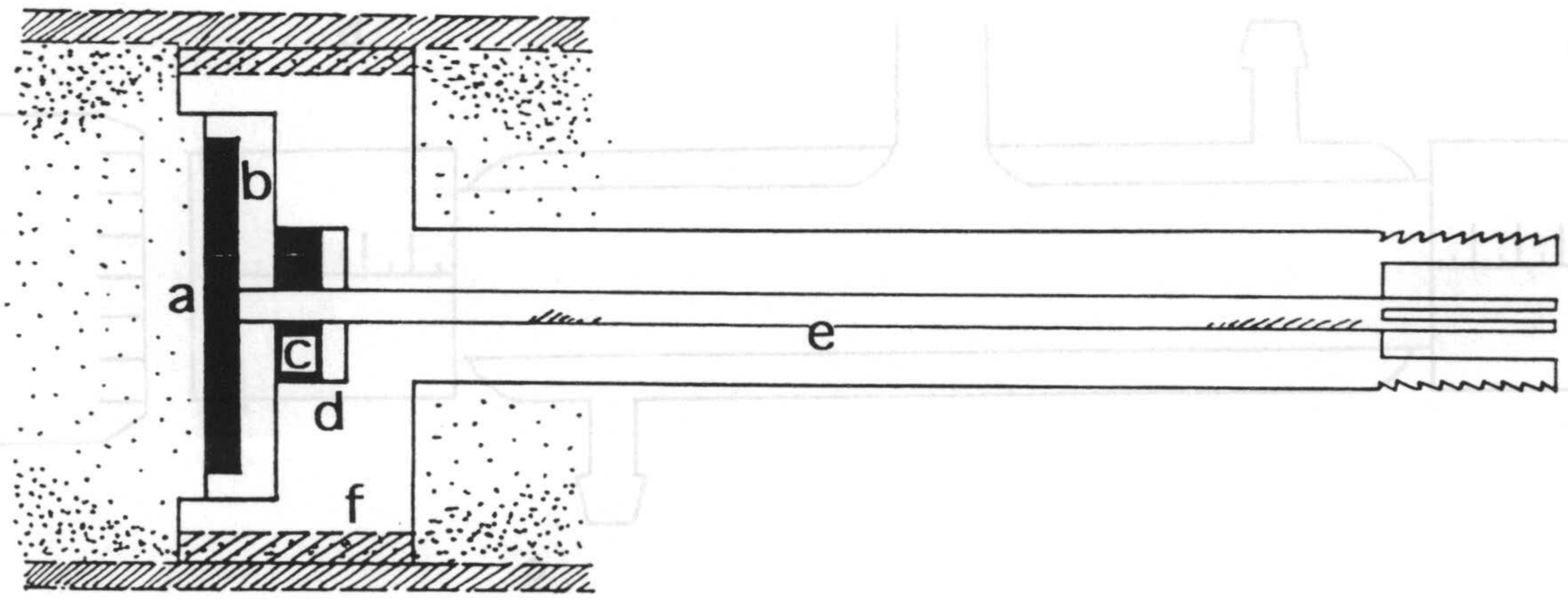
La longitud dc los cables de conexión al analizador de impedancias ha sido reducida al máximo siempre en la línea de eliminar la mayor cantidad posible de contribuciones parásitas en las lecturas globales del sistema.

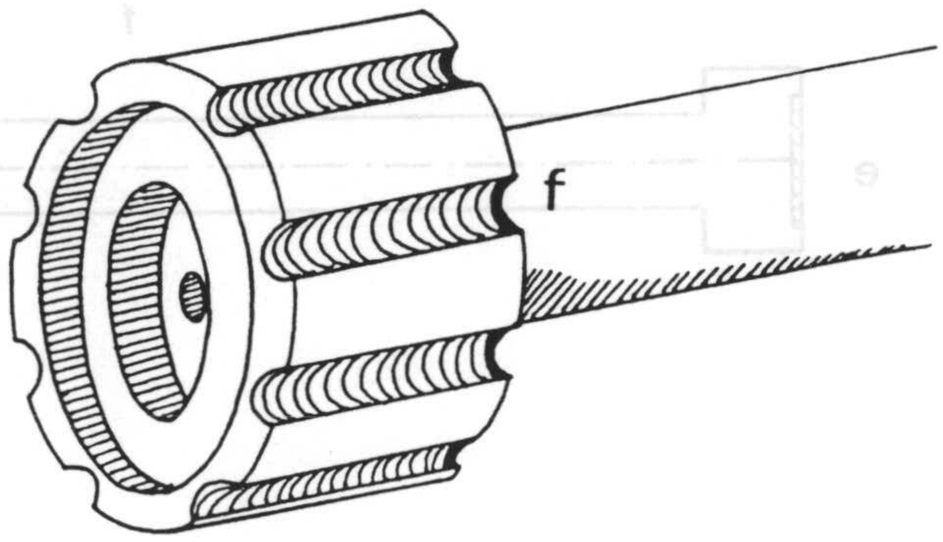
Dado que es fundamental conocer la constante de célula para cada distancia de separación utilizada, éstas han sido directamente obtenidas a partir de medidas de conductividad de soluciones electrolíticas conocidas mediante un conductímetro de



•**Fig.III.7.a.** Esquema de la célula de conductividad utilizada.

a) Orificio de llenado; b) Piezas de fijación de electrodos (acero inoxidable); c) y d) Entrada y salida del líquido de termostatización; e) Electrodo de platino platinizado; f) Soporte de electrodo (teflón); g) Terminal de conexión BNC; h) Pieza de posicionamiento micrométrico del electrodo.





•Fig.III.7.b. Detalle de los soportes de electrodo.

a) Electrodo; b) Camisa de teflón; c) Junta tórica; d) Arandela de teflón; e) Conexión cilíndrica de latón con acoplo final a terminal BNC; f) surcos perforados sobre el soporte de electrodo para permitir el paso de líquido.

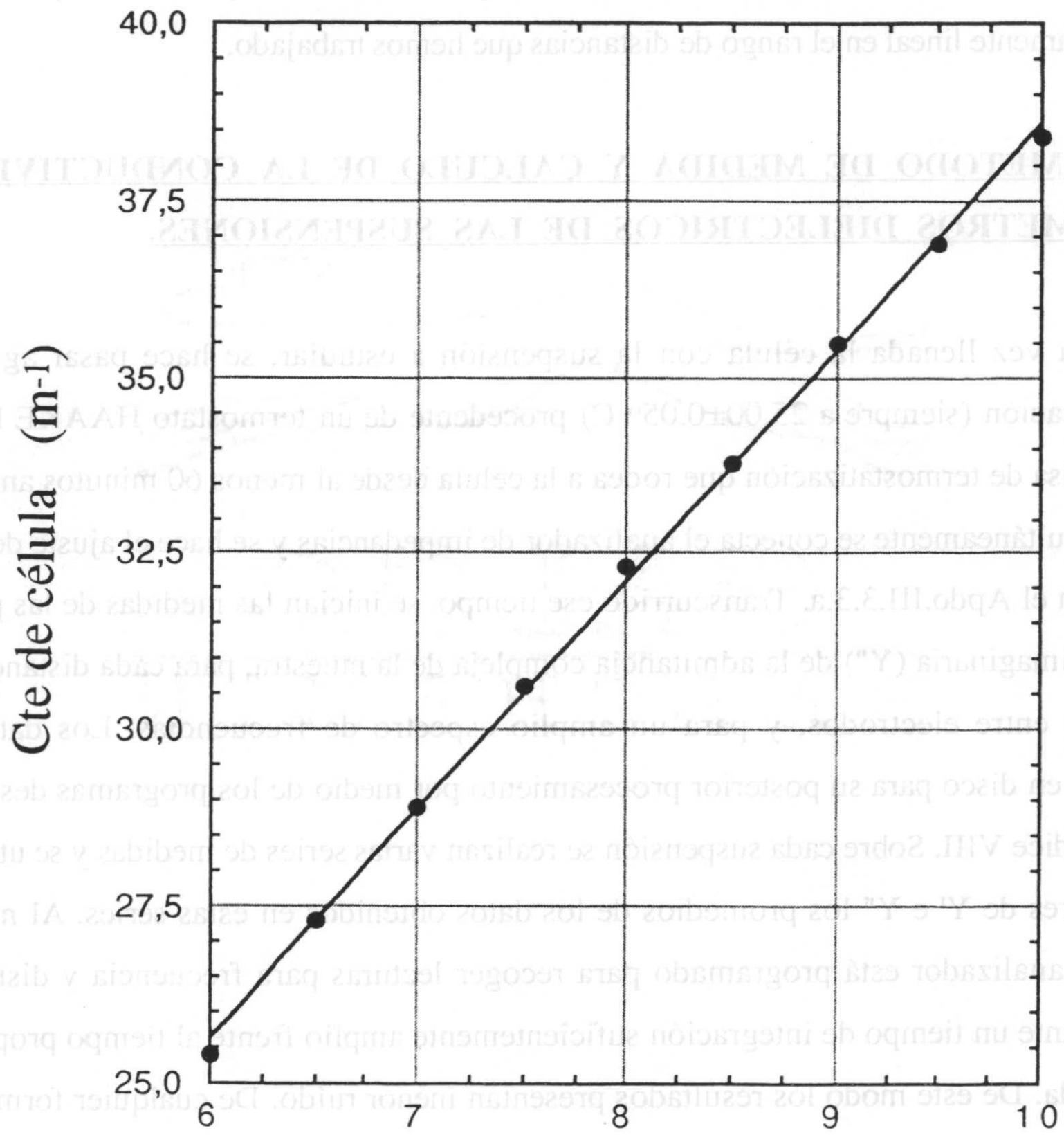
CRISON INSTRUMENTS. La curva de constantes de célula en función de la distancia de separación entre electrodos podemos verla en la Fig.III.8. Como se aprecia, la dependencia es completamente lineal en el rango de distancias que hemos trabajado.

III.3.3.d. METODO DE MEDIDA Y CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD Y PARAMETROS DIELECTRICOS DE LAS SUSPENSIONES.

Una vez llenada la célula con la suspensión a estudiar, se hace pasar agua de termostatización (siempre a 25.00±0.05° C) procedente de un termostato HAAKE F3-K, por la camisa de termostatización que rodea a la célula desde al menos 60 minutos antes de medir. Simultáneamente se conecta el analizador de impedancias y se hace el ajuste de cero descrito en el Apdo.III.3.3.a. Transcurrido ese tiempo, se inician las medidas de las partes real (Y') e imaginaria (Y") de la admitancia compleja de la muestra, para cada distancia de separación entre electrodos, y para un amplio espectro de frecuencias. Los datos se almacenan en disco para su posterior procesamiento por medio de los programas descritos en el Apéndice VIII. Sobre cada suspensión se realizan varias series de medidas y se utilizan como valores de Y' e Y" los promedios de los datos obtenidos en estas series. Al mismo tiempo, el analizador está programado para recoger lecturas para frecuencia y distancia dadas, durante un tiempo de integración suficientemente amplio frente al tiempo propio de cada medida. De este modo los resultados presentan menor ruído. De cualquier forma, las desviaciones típicas han oscilado en el entorno de un 5%.

Durante las medidas la célula se mantuvo en una atmósfera inerte de N_2 puro y seco para evitar posibles contaminaciones de CO_2 atmosférico.

El método de cálculo seguido para eliminar en lo posible la polarización de los electrodos mediante la técnica de separación variable de la distancia entre electrodos se basa como dijimos en la suposición de que las impedancias que podemos suponer localizadas en los electrodos no dependen de dicha distancia. Utilizaremos el método seguido por SPRINGER (1979) adecuadamente modificado para obtener las funciones de salida que nos interesan. Para ello se simula toda la célula completa con la suspensión a medir mediante un circuito, asignando los diversos componentes a las posibles contribuciones que puedan existir en la admitancia global. El circuito que modela al sistema anterior podemos verlo en



•**Fig.III.8.** Curva de constantes de célula en función de la distancia de separación entre electrodos.

la Fig.III.9. Aunque no es el único, básicamente da la misma respuesta que otros muchos en la zona de baja frecuencia (<10 MHz) (VAN LEEUWEN, 1978). Vamos a analizar la admitancia compleja de este circuito y obtener los parámetros dieléctricos asignables a la muestra.

La admitancia compleja Y^*_T de nuestro sistema puede expresarse como (ver Fig.III.9 para significación de los subíndices):

$$Y^*_T = Y'_T + i\,Y''_T = 1/Z^* + i\,\omega C_r \qquad [III.1]$$

donde Z* es la impedancia de la rama inferior:

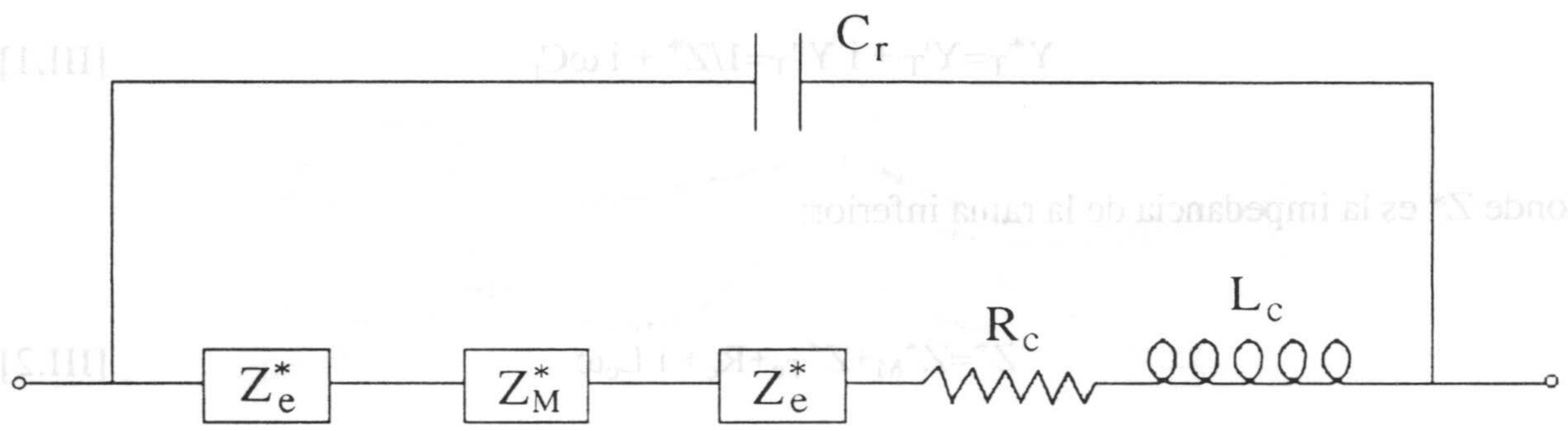
$$Z^* = Z^*_M + Z^*_{Te} + R_c + i\,L_c\omega \qquad [III.2]$$

siendo Z^*_{Te} la impedancia total de los electrodos. A partir de aquí y separando partes reales e imaginarias nos queda:

$$\frac{Y'_T}{Y'^2_T + (Y''_T - \omega C_r)^2} = Z'_M + Z'_{Te} + R_c \qquad [III.3]$$

$$-\frac{(Y''_T - \omega C_r)}{Y'^2_T + (Y''_T - \omega C_r)^2} = Z''_M + Z''_{Te} + L_c\omega \qquad [III.4]$$

Para soluciones acuosas y frecuencia por debajo de unos pocos MHz, $R_c \ll Z'_M$ (SPRINGER, 1979), que junto con el calibrado de cables realizado, nos permite despreciar la contribución R_c. C_r depende de la naturaleza de la solución en la célula y de la distancia de separación entre electrodos d. Para diseños similares y distancias inferiores a ≈2 cm, la contribución ωC_r del miembro de la izquierda de la ec.[III.4] puede despreciarse (BLOM, 1979), con mucho más motivo en nuestro caso ya que no se ha sobrepasado el centímetro de separación. Con todo ello, las ecuaciones anteriores quedan:



Z^*_e : Impedancia compleja del electrodo

Z^*_M : Impedancia compleja de la muestra

C_r : Capacidad residual

R_c : Contribución resistiva debido a cables de conexión

L_c : Contribución inductiva debido a cables de conexión

•**Fig.III.9.** Circuito equivalente de la impedancia de la célula cargada con suspensión.

$$\frac{Y'_T}{Y'^2_T+Y''^2_T} = Z'_M + Z'_{Te} \qquad [III.5]$$

$$\frac{Y''_T}{\omega[Y'^2_T+Y''^2_T]} = -\frac{Z''_M}{\omega} - \frac{Z''_{Te}}{\omega} - L_c + \frac{C_r}{Y'^2_T+Y''^2_T} \qquad [III.6]$$

En función de admitancias, estas ecuaciones quedan:

$$\frac{Y'_T}{Y'^2_T+Y''^2_T} = \frac{Y'_M}{Y'^2_M+Y''^2_M} + \frac{Y'_{Te}}{Y'^2_{Te}+Y''^2_{Te}} \qquad [III.7]$$

$$\frac{Y''_T}{\omega[Y'^2_T+Y''^2_T]} = \frac{Y''_M}{\omega[Y'^2_M+Y''^2_M]} + \frac{Y''_{Te}}{\omega[Y'^2_{Te}+Y''^2_{Te}]} - L_c + \frac{C_r}{Y'^2_T+Y''^2_T} \qquad [III.8]$$

Para valores pequeños de d/A, donde recordemos A es el área del electrodo, podemos realizar los siguientes desarrollos:

$$\frac{Y'_T}{Y'^2_T+Y''^2_T} = A_1 + B_1 \frac{d}{A} + \vartheta(d^2) \qquad [III.9]$$

$$\frac{Y''_T}{\omega[Y'^2_T+Y''^2_T]} = A_2 + B_2 \frac{d}{A} + \vartheta(d^2) \qquad [III.10]$$

ya que los términos:

$$\frac{Y'_{Te}}{Y'^2_{Te}+Y''^2_{Te}} \quad y \quad \frac{Y''_{Te}}{\omega[Y'^2_{Te}+Y''^2_{Te}]} - L_c$$

son independientes de d/A, y el término:

$$\frac{C_r}{Y'^2_T+Y''^2_T}$$

es de orden $\vartheta(d^2)$ (SPRINGER, 1979). Para cada frecuencia, si d es pequeño, se minimizan las contribuciones de orden $\vartheta(d^2)$, y en primera aproximación podemos expresar para la contribución debida a la propia muestra, teniendo en cuenta las ecs.[III.7-10]:

$$\frac{Y'_M}{Y'^2_M + Y''^2_M} = B_1 \frac{d}{A} \qquad [III.11]$$

$$\frac{Y''_M}{\omega[Y'^2_M + Y''^2_M]} = B_2 \frac{d}{A} \qquad [III.12]$$

pues los primeros miembros tienden a cero al hacerlo d/A. A partir de estas ecuaciones y las pendientes de los ajustes lineales de las ecs.[III.9-10] podríamos obtener las componentes de la admitancia compleja de la muestra Y^*_M como:

$$Y'_M = \frac{B_1}{B_1^2 + \omega^2 B_2^2} \frac{A}{d} \qquad [III.13]$$

$$Y''_M = \frac{B_2\,\omega}{B_1^2 + \omega^2 B_2^2} \frac{A}{d} \qquad [III.14]$$

Como sabemos :

$$K^*_M = \frac{d}{A} Y^*_M = \frac{d}{A} Y'_M + i \frac{d}{A} Y''_M \qquad [III.15]$$

donde la conductividad compleja de la muestra $K^*_M(\omega)$ se expresa como:

$$K^*_M(\omega) = K'_M(\omega) + i\,\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega) \qquad [III.16]$$

Por tanto, a partir de las ecs.[III.13-16], tenemos para la "conductividad" de la suspensión ($K'_M(\omega)$) y la constante dieléctrica ($\varepsilon_r'(\omega)$), las expresiones siguientes:

$$K'_M(\omega)= \frac{B_1(\omega)}{[B_1(\omega)]^2+\omega^2[B_2(\omega)]^2} \qquad [III.17]$$

$$\varepsilon_r'(\omega)= \frac{B_2(\omega)}{\varepsilon_o\{[B_1(\omega)]^2+\omega^2[B_2(\omega)]^2\}} \qquad [III.18]$$

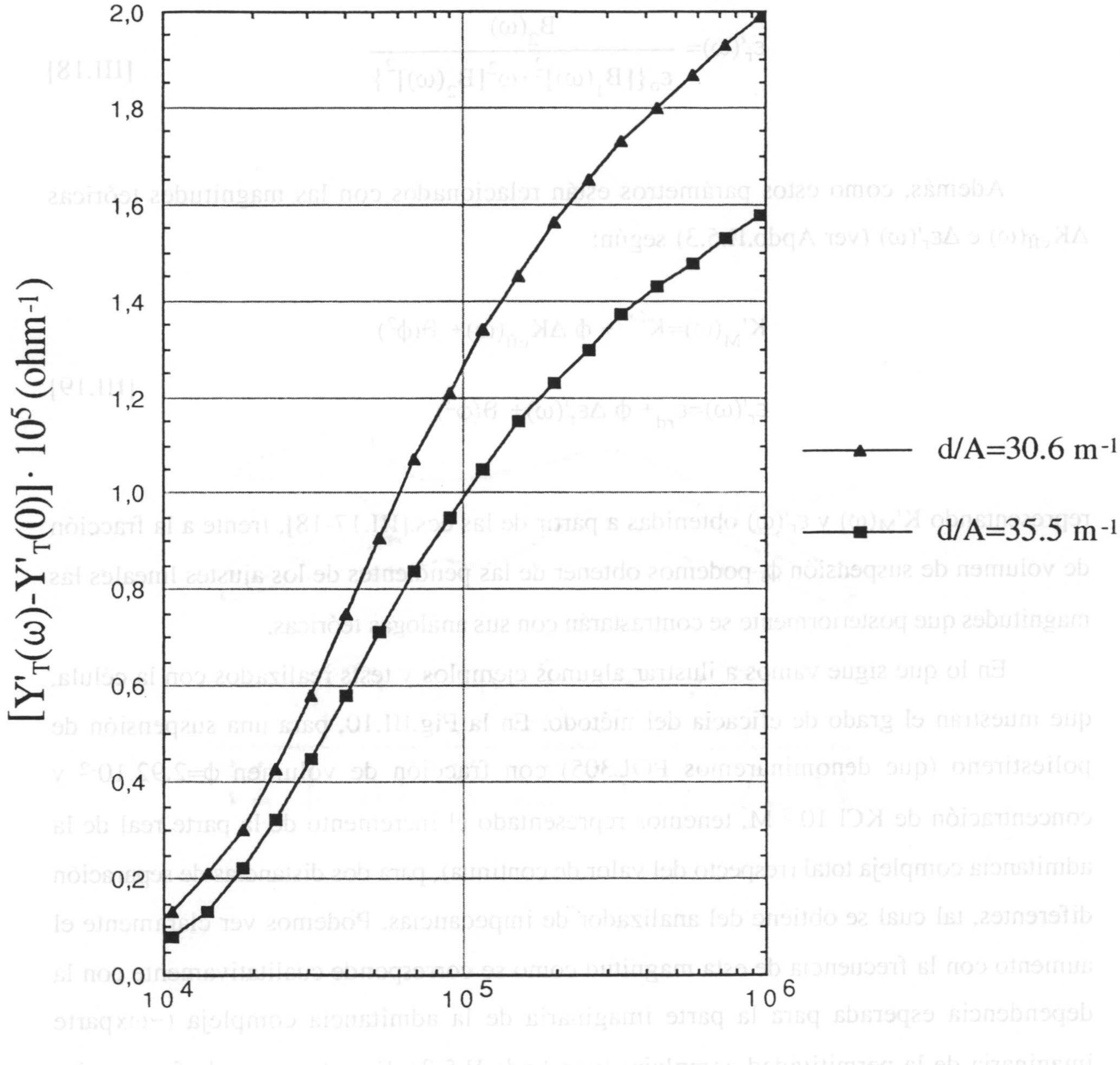
Además, como estos parámetros están relacionados con las magnitudes teóricas $\Delta K_{eff}(\omega)$ e $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ (ver Apdo.II.5.3) según:

$$\begin{aligned} K'_M(\omega)&=K^{(\infty)}+ \phi\ \Delta K_{eff}(\omega)+ \vartheta(\phi^2) \\ \varepsilon_r'(\omega)&=\varepsilon_{rd}+ \phi\ \Delta\varepsilon_r'(\omega)+ \vartheta(\phi^2) \end{aligned} \qquad [III.19]$$

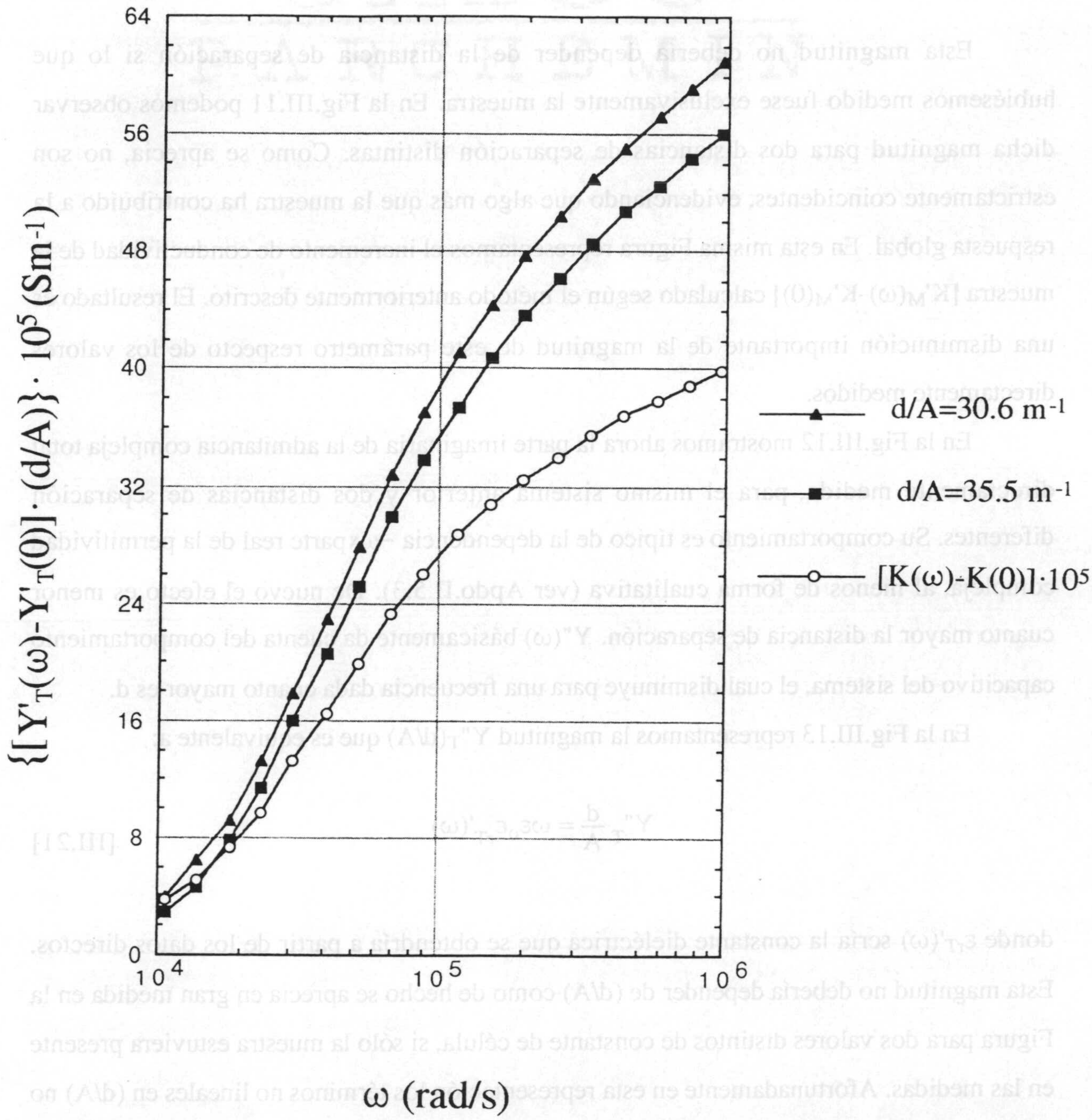
representando $K'_M(\omega)$ y $\varepsilon_r'(\omega)$ obtenidas a partir de las ecs.[III.17-18], frente a la fracción de volumen de suspensión ϕ, podemos obtener de las pendientes de los ajustes lineales las magnitudes que posteriormente se contrastarán con sus análogas teóricas.

En lo que sigue vamos a ilustrar algunos ejemplos y tests realizados con la célula, que muestran el grado de eficacia del método. En la Fig.III.10, para una suspensión de poliestireno (que denominaremos POL305) con fracción de volumen $\phi=2.92.10^{-2}$ y concentración de KCl 10^{-3} M, tenemos representado el incremento de la parte real de la admitancia compleja total (respecto del valor de continua), para dos distancias de separación diferentes, tal cual se obtiene del analizador de impedancias. Podemos ver claramente el aumento con la frecuencia de esta magnitud como se corresponde cualitativamente con la dependencia esperada para la parte imaginaria de la admitancia compleja (~ωxparte imaginaria de la permitividad compleja) (ver Apdo.II.5.3). En este rango de frecuencias bajas, el aumento de la impedancia de la muestra con la distancia de separación, se traduce al menos cualitativamente en una disminución de Y'_T.

En la Fig.III.11 mostramos, para el mismo sistema, el incremento de admitancia anterior multiplicado por d/A, *i.e.*:



•**Fig.III.10.** Incremento de la parte real de la admitancia compleja total respecto del valor de continua, para dos distancias de separación, frente a la frecuencia, para suspensión POL305 con fracción de volumen $\phi=2.92.10^{-2}$ y 10^{-3} M de KCl.



•**Fig.III.11.** Incremento de la parte real de la admitancia compleja total respecto del valor de continua, multiplicado por (d/A), para dos distancias de separación (símbolos en negro), e incremento de conductividad de la muestra, frente a la frecuencia para suspensión POL305 con ϕ=2.92.10^{-2} y 10^{-3} M de KCl.

$$[Y'_T(\omega) - Y'_T(0)]\frac{d}{A} = K'_T(\omega) - K'_T(0) \qquad [III.20]$$

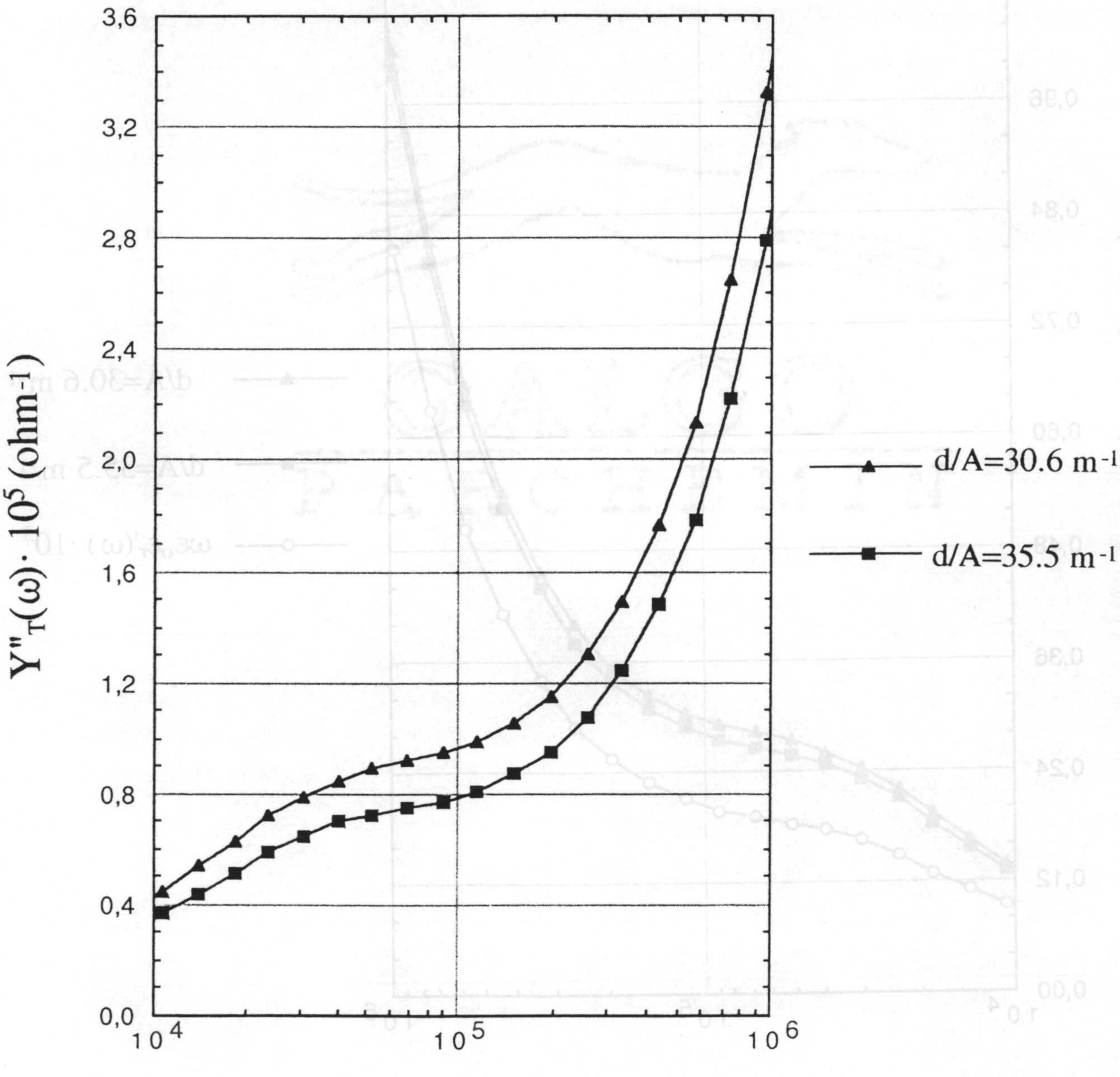
Esta magnitud no debería depender de la distancia de separación si lo que hubiésemos medido fuese exclusivamente la muestra. En la Fig.III.11 podemos observar dicha magnitud para dos distancias de separación distintas. Como se aprecia, no son estrictamente coincidentes, evidenciando que algo más que la muestra ha contribuído a la respuesta global. En esta misma Figura representamos el incremento de conductividad de la muestra $[K'_M(\omega)-K'_M(0)]$ calculado según el método anteriormente descrito. El resultado es una disminución importante de la magnitud de este parámetro respecto de los valores directamente medidos.

En la Fig.III.12 mostramos ahora la parte imaginaria de la admitancia compleja total directamente medida, para el mismo sistema anterior y dos distancias de separación diferentes. Su comportamiento es típico de la dependencia ~ωxparte real de la permitividad compleja, al menos de forma cualitativa (ver Apdo.II.5.3). De nuevo el efecto es menor cuanto mayor la distancia de separación. $Y''(\omega)$ básicamente da cuenta del comportamiento capacitivo del sistema, el cual disminuye para una frecuencia dada cuanto mayor es d.

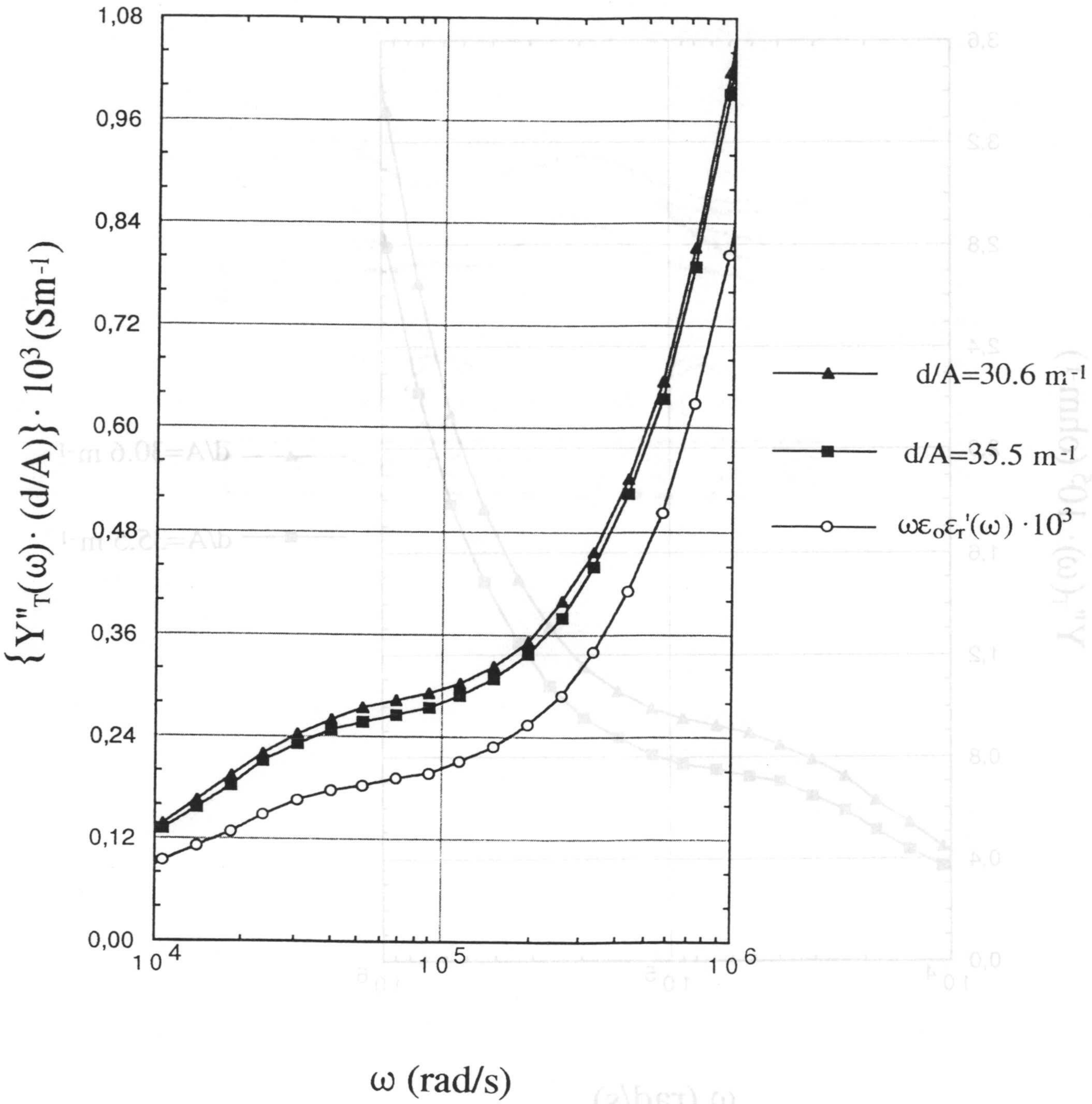
En la Fig.III.13 representamos la magnitud $Y''_T(d/A)$ que es equivalente a:

$$Y''_T\frac{d}{A} = \omega\varepsilon_0\varepsilon_{rT}'(\omega) \qquad [III.21]$$

donde $\varepsilon_{rT}'(\omega)$ sería la constante dieléctrica que se obtendría a partir de los datos directos. Esta magnitud no debería depender de (d/A) como de hecho se aprecia en gran medida en la Figura para dos valores distintos de constante de célula, si sólo la muestra estuviera presente en las medidas. Afortunadamente en esta representación los términos no lineales en (d/A) no alteran apreciablemente la forma de Y''_T en las condiciones experimentales que hemos analizado, y por consiguiente tampoco de la parte real de la constante dieléctrica compleja. Sin embargo, la constante dieléctrica de la muestra $\varepsilon_r'(\omega)$ (ec.[III.18]) depende de las pendientes de las representaciones lineales vistas en las ecs.[III.9-10], y por tanto dependerá de los valores concretos de ambas partes, real e imaginaria, de la admitancia compleja total, por lo que su magnitud probablemente no coincidirá con $\varepsilon_{rT}'(\omega)$. Así, en la misma



•**Fig.III.12.** Parte imaginaria de la admitancia compleja total, para dos distancias de separación, frente a la frecuencia para suspensión POL305 con fracción de volumen $\phi=2.92.10^{-2}$ y 10^{-3} M de KCl.



•**Fig.III.13.** Parte imaginaria de la admitancia compleja total multiplicada por (d/A), para dos distancias de separación (símbolos en negro), y su correspondiente magnitud $\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega)$ referida exclusivamente a la muestra, frente a la frecuencia para suspensión POL305 con fracción de volumen $\phi=2.92.10^{-2}$ y 10^{-3} M de KCl.

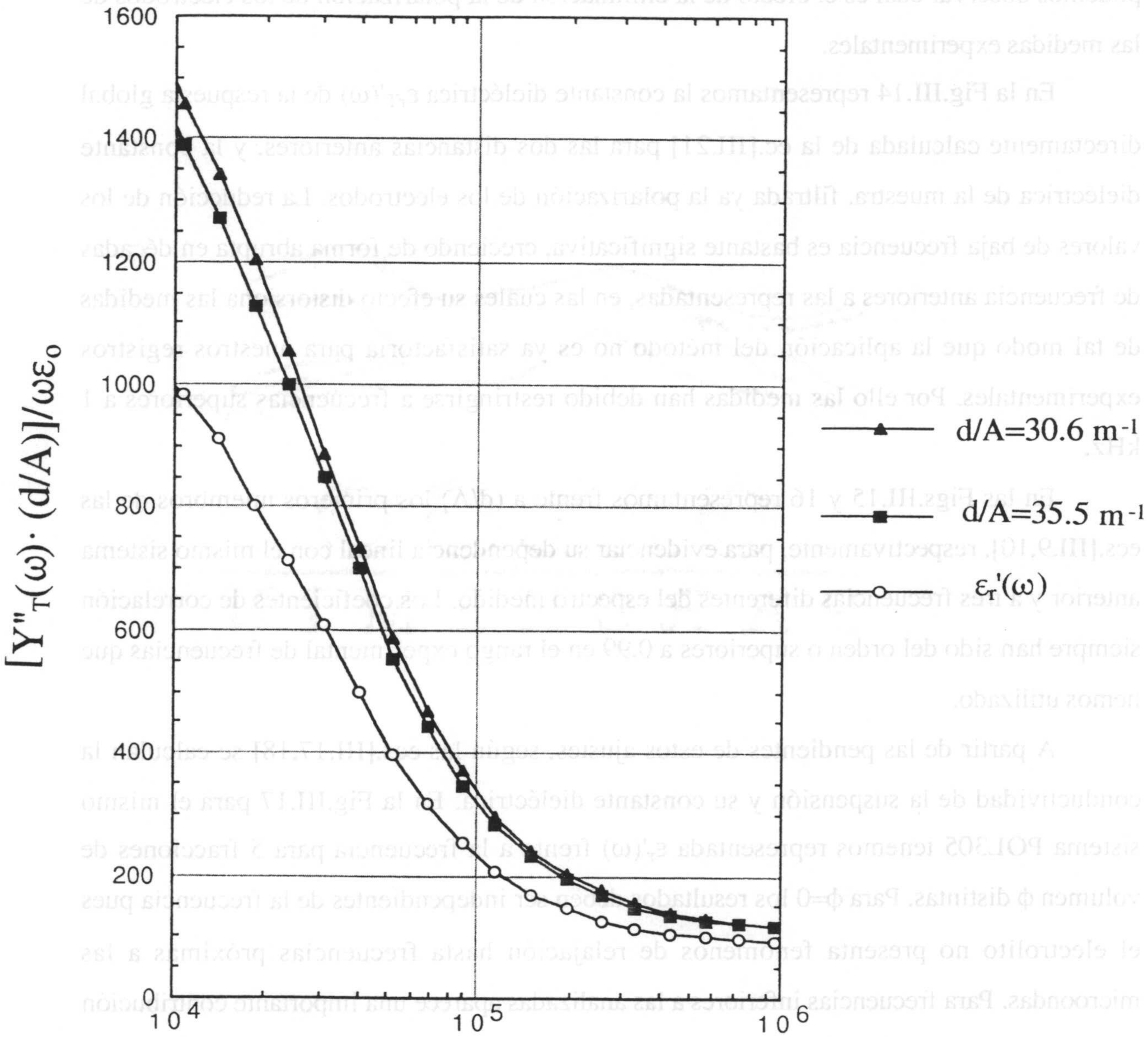
Fig.III.13 representamos la magnitud $\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega)$ referida exclusivamente a la muestra después de utilizar el método de cálculo anteriormente descrito. En esta última curva podemos observar cual es el efecto de la eliminación de la polarización de los electrodos de las medidas experimentales.

En la Fig.III.14 representamos la constante dieléctrica $\varepsilon_{rT}'(\omega)$ de la respuesta global directamente calculada de la ec.[III.21] para las dos distancias anteriores, y la constante dieléctrica de la muestra, filtrada ya la polarización de los electrodos. La reducción de los valores de baja frecuencia es bastante significativa, creciendo de forma abrupta en décadas de frecuencia anteriores a las representadas, en las cuales su efecto distorsiona las medidas de tal modo que la aplicación del método no es ya satisfactoria para nuestros registros experimentales. Por ello las medidas han debido restringirse a frecuencias superiores a 1 kHz.

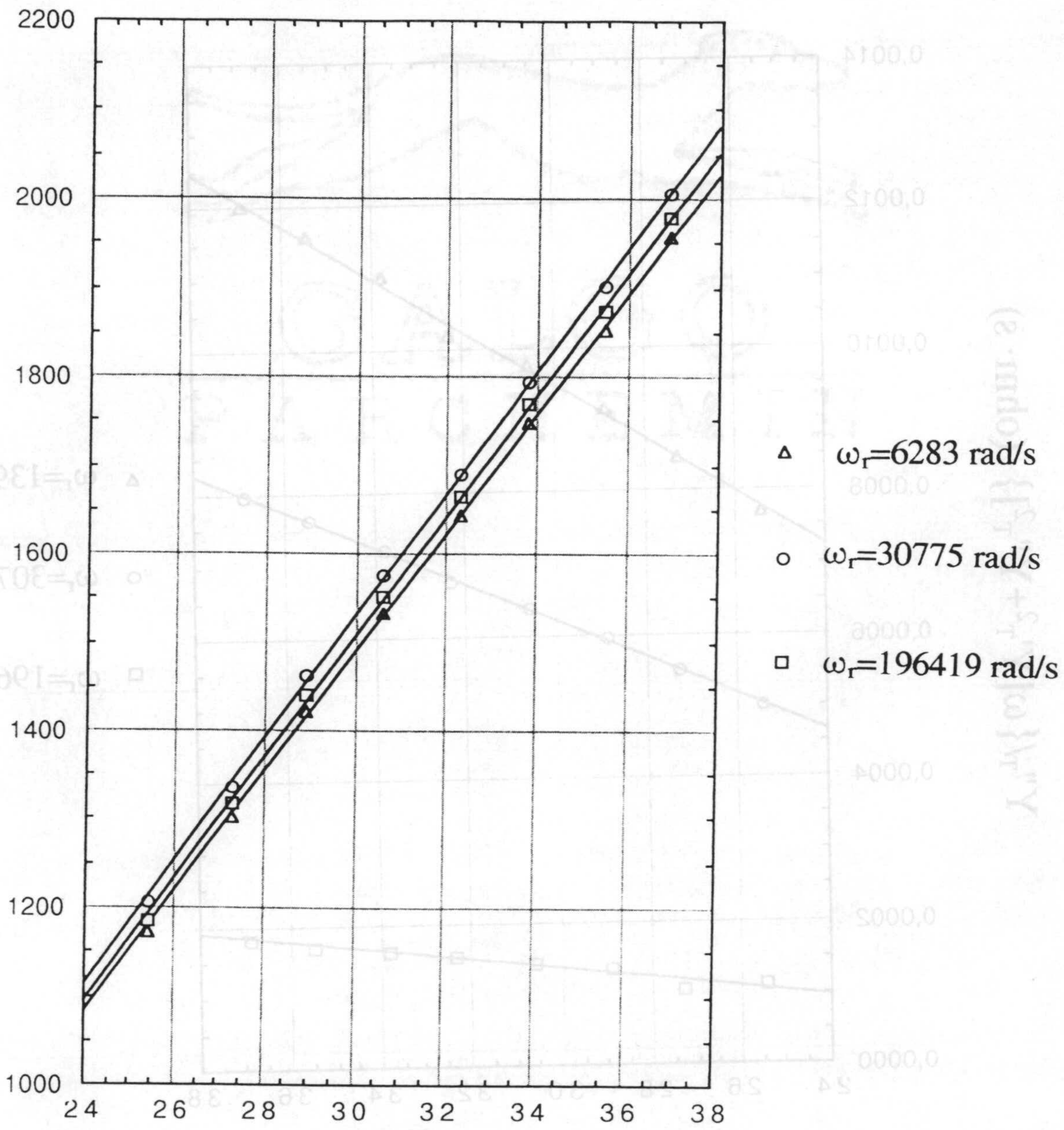
En las Figs.III.15 y 16 representamos frente a (d/A) los primeros miembros de las ecs.[III.9,10], respectivamente, para evidenciar su dependencia lineal con el mismo sistema anterior y a tres frecuencias diferentes del espectro medido. Los coeficientes de correlación siempre han sido del orden o superiores a 0.99 en el rango experimental de frecuencias que hemos utilizado.

A partir de las pendientes de estos ajustes, según las ecs.[III.17,18] se calculan la conductividad de la suspensión y su constante dieléctrica. En la Fig.III.17 para el mismo sistema POL305 tenemos representada $\varepsilon_r'(\omega)$ frente a la frecuencia para 5 fracciones de volumen ϕ distintas. Para ϕ=0 los resultados deben ser independientes de la frecuencia pues el electrolito no presenta fenómenos de relajación hasta frecuencias próximas a las microondas. Para frecuencias inferiores a las analizadas aparece una importante contribución con la frecuencia debida a la polarización de los electrodos que no es eliminada completamente. No obstante, en la zona analizada existe una muy aceptable independencia con la frecuencia adoptando los valores de plató típicos de la constante dieléctrica de los electrolitos. Podemos observar en esta Fig.III.17 como aumenta la magnitud de $\varepsilon_r'(\omega)$ al aumentar la fracción de volumen de partícula, como es de esperar; lo que se habrá de comprobar es si este aumento es proporcional a la fracción de volumen.

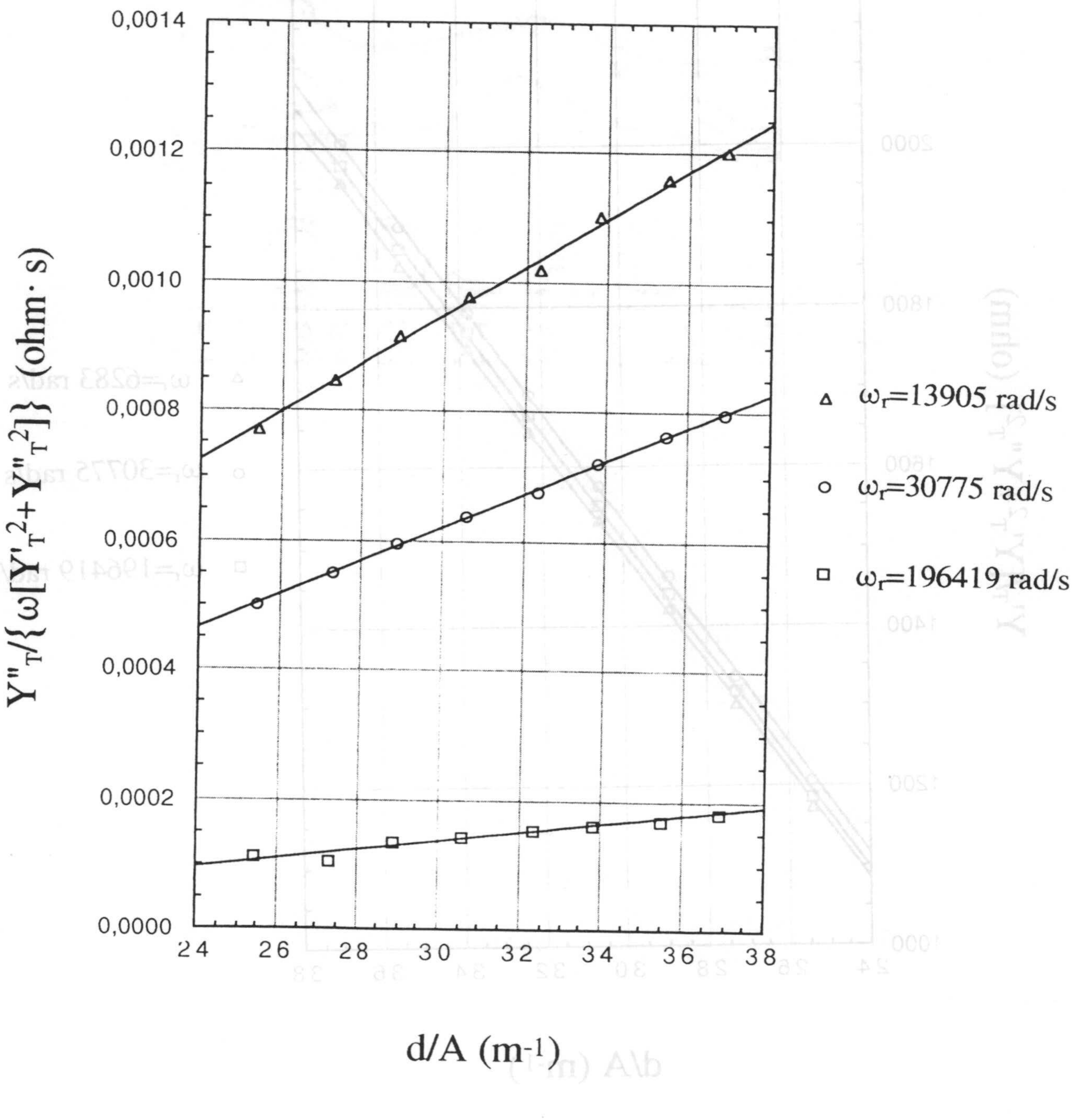
En la Fig.III.18 analizamos el incremento de conductividad de la muestra para el mismo sistema anterior frente a la frecuencia, y para el mismo conjunto de fracciones de



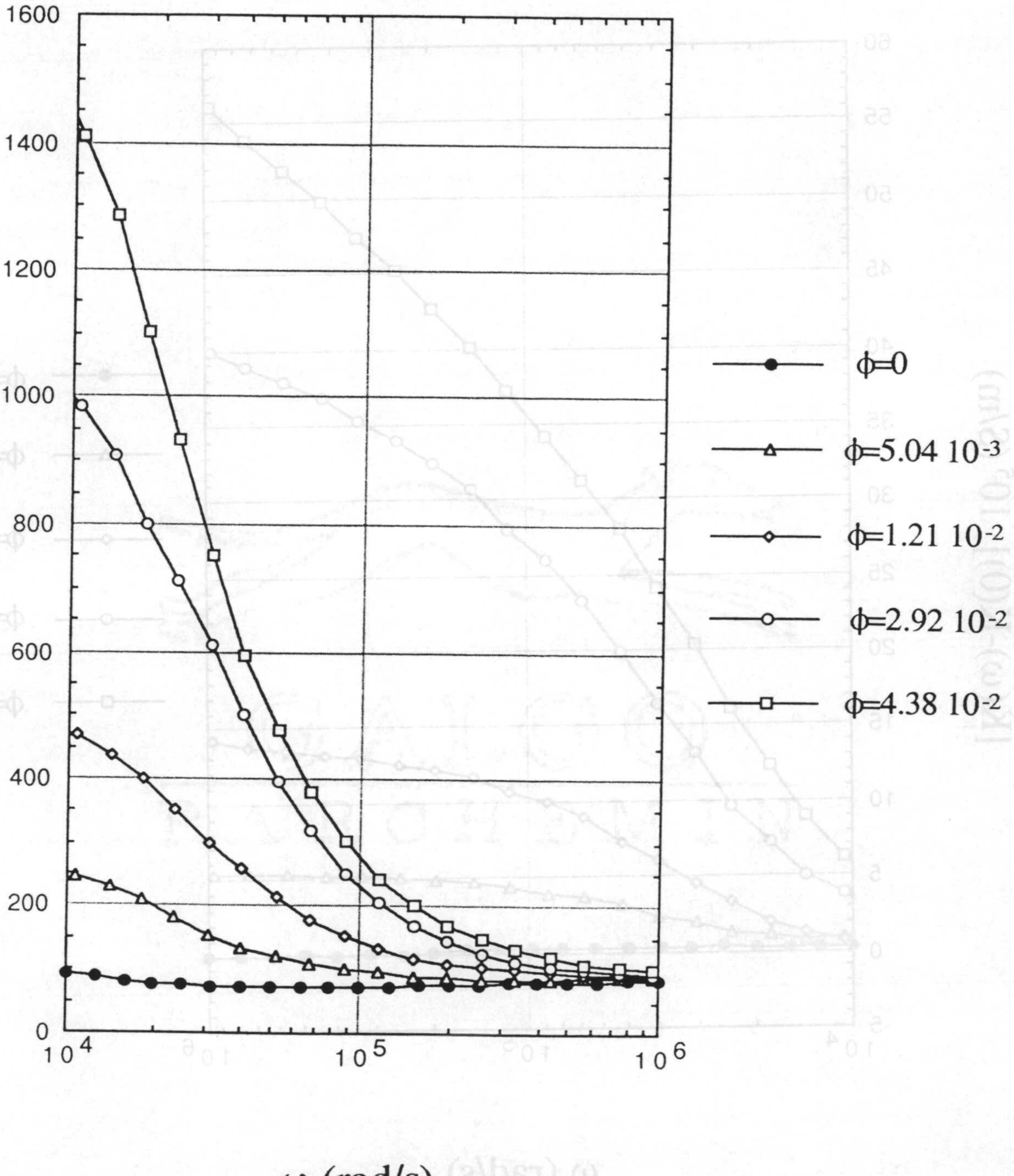
•**Fig.III.14.** Constante dieléctrica de la respuesta global, para dos distancias de separación (símbolos en negro), y constante dieléctrica de la muestra, frente a la frecuencia para suspensión POL305 con fracción de volumen $\phi=2.92.10^{-2}$ y 10^{-3} M de KCl.



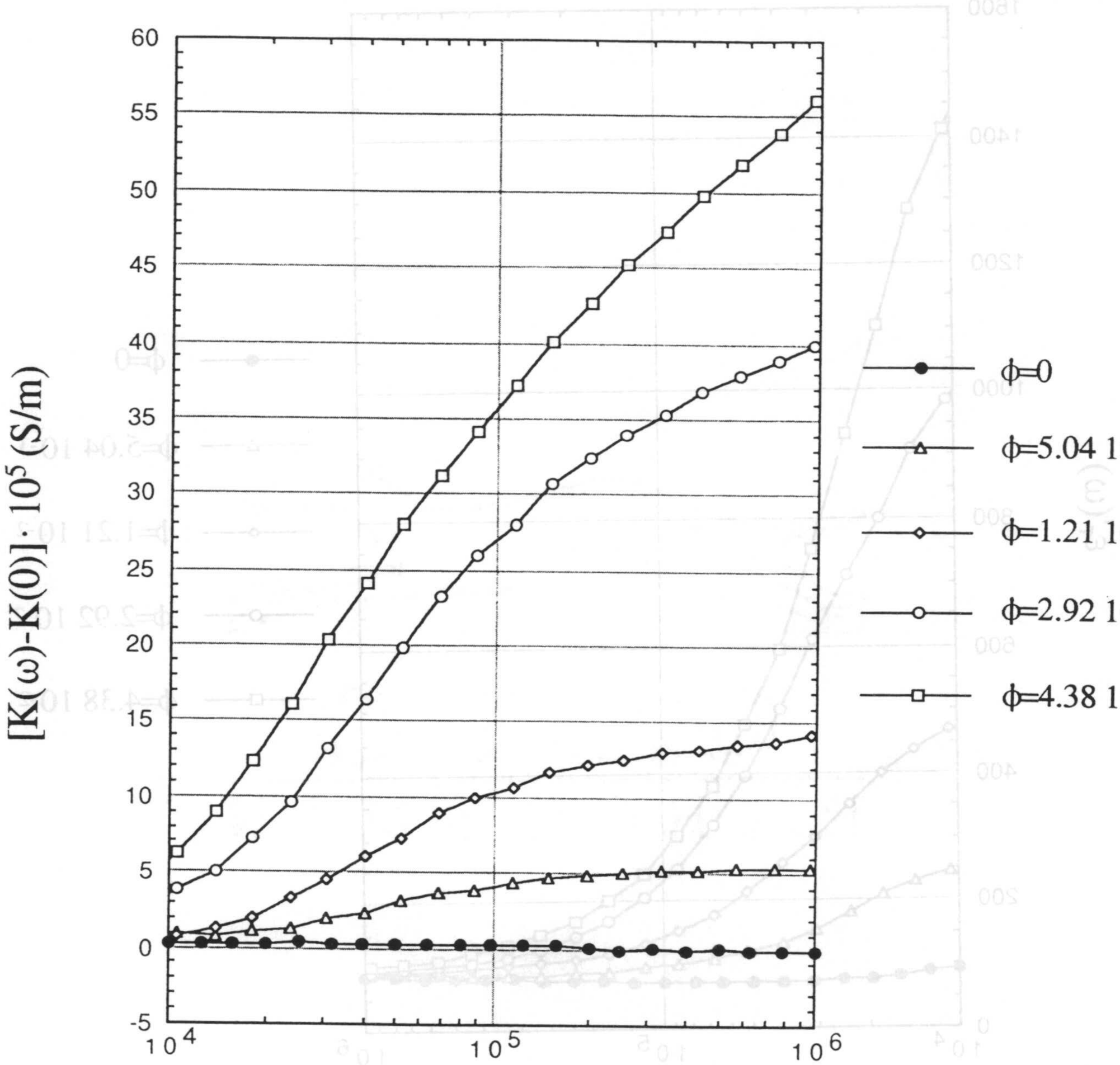
•**Fig.III.15.** Representación frente a d/A y para tres frecuencias distintas, de la ec.[III.9], para suspensión POL305 con fracción de volumen $\phi=2.92.10^{-2}$ y 10^{-3} M de KCl.



•**Fig.III.16.** Representación frente a d/A y para tres frecuencias distintas, de la ec.[III.10], para suspensión POL305 con fracción de volumen $\phi=2.92.10^{-2}$ y 10^{-3} M de KCl.



•**Fig.III.17.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diferentes fracciones de volumen de suspensión POL305 con 10^{-3} M de KCl.



·**Fig.III.18.** Incremento de conductividad referido al valor de continua frente a la frecuencia para diferentes fracciones de volumen de suspensión POL305 con 10^{-3} M de KCl.

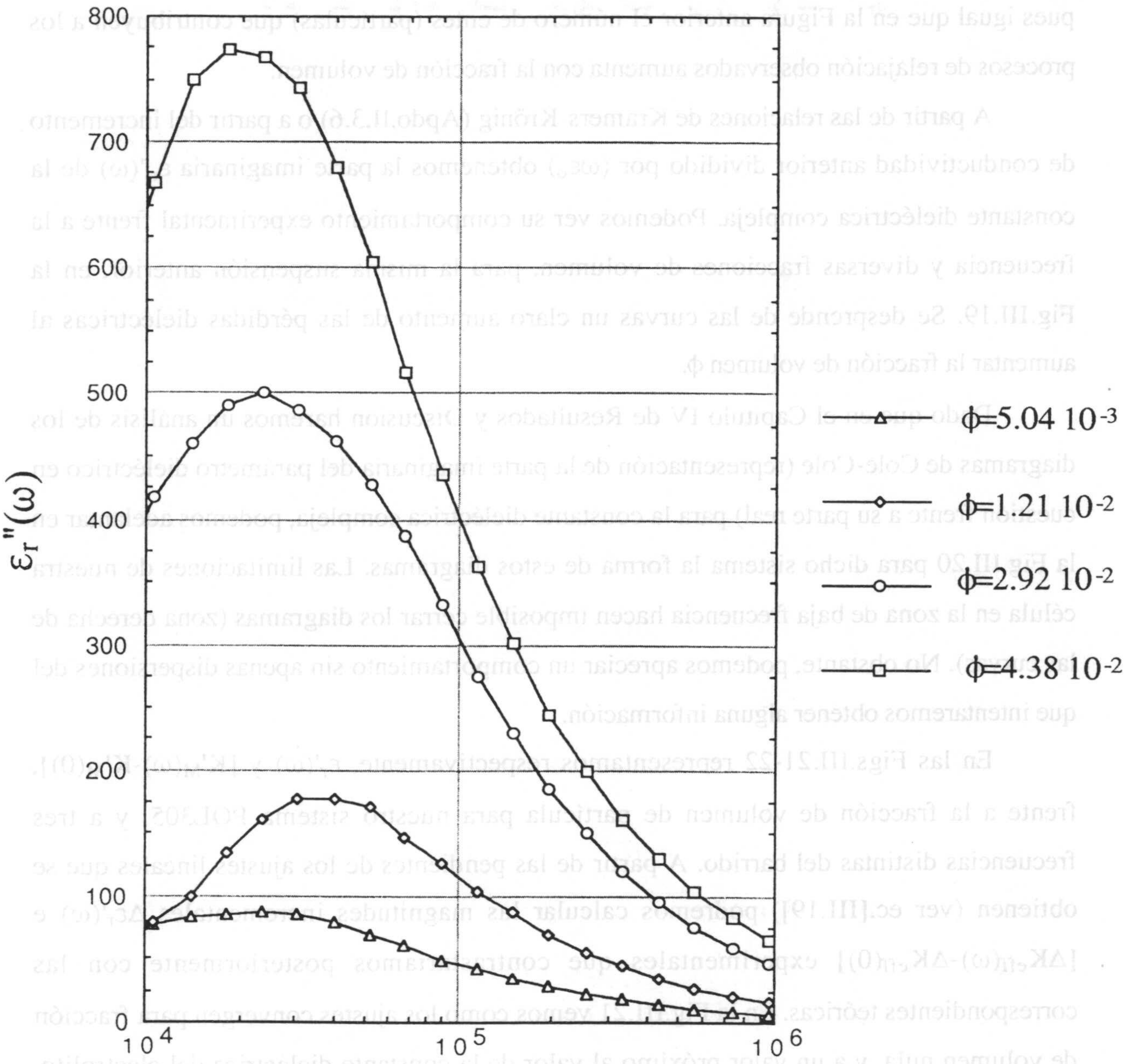
volumen. Podemos observar claramente la independencia con la frecuencia del electrolito (caso ϕ=0) en el rango de frecuencias analizado. El incremento de conductividad de la muestra aumenta rápidamente con la fracción de volumen y frecuencia, como es de esperar, pues igual que en la Figura anterior el número de entes (partículas) que contribuyen a los procesos de relajación observados aumenta con la fracción de volumen.

A partir de las relaciones de Kramers-Krönig (Apdo.II.3.6) o a partir del incremento de conductividad anterior dividido por ($\omega\varepsilon_o$) obtenemos la parte imaginaria $\varepsilon_r''(\omega)$ de la constante dieléctrica compleja. Podemos ver su comportamiento experimental frente a la frecuencia y diversas fracciones de volumen, para la misma suspensión anterior, en la Fig.III.19. Se desprende de las curvas un claro aumento de las pérdidas dieléctricas al aumentar la fracción de volumen ϕ.

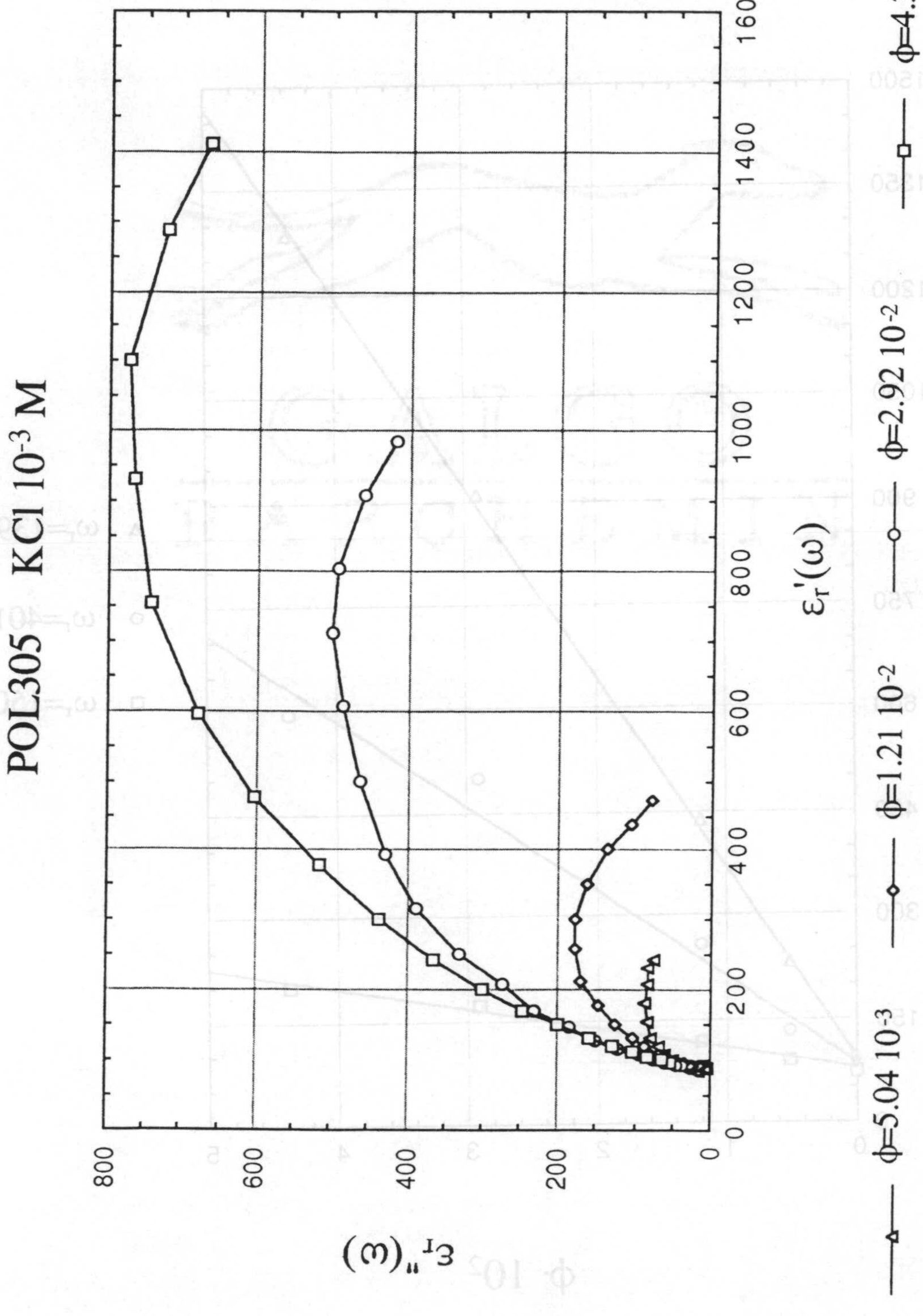
Dado que en el Capítulo IV de Resultados y Discusión haremos un análisis de los diagramas de Cole-Cole (representación de la parte imaginaria del parámetro dieléctrico en cuestión frente a su parte real) para la constante dieléctrica compleja, podemos adelantar en la Fig.III.20 para dicho sistema la forma de estos diagramas. Las limitaciones de nuestra célula en la zona de baja frecuencia hacen imposible cerrar los diagramas (zona derecha de las curvas). No obstante, podemos apreciar un comportamiento sin apenas dispersiones del que intentaremos obtener alguna información.

En las Figs.III.21-22 representamos respectivamente, $\varepsilon_r'(\omega)$ y $[K'_M(\omega)-K'_M(0)]$, frente a la fracción de volumen de partícula para nuestro sistema POL305, y a tres frecuencias distintas del barrido. A partir de las pendientes de los ajustes lineales que se obtienen (ver ec.[III.19]) podremos calcular las magnitudes incrementales $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ e $[\Delta K_{eff}(\omega)-\Delta K_{eff}(0)]$ experimentales que contrastaríamos posteriormente con las correspondientes teóricas. En la Fig.III.21 vemos como los ajustes convergen para fracción de volumen nula, y a un valor próximo al valor de la constante dieléctrica del electrolito, como podíamos esperar (ver ec.[III.19]). En la Fig.III.22, al estar el incremento de conductividad de la muestra referido al valor de conductividad de continua, deberíamos esperar que los ajustes convergieran para fracción de volumen nula, y además lo hicieran a un valor nulo de este incremento. Esta situación se observa claramente en dicha Figura.

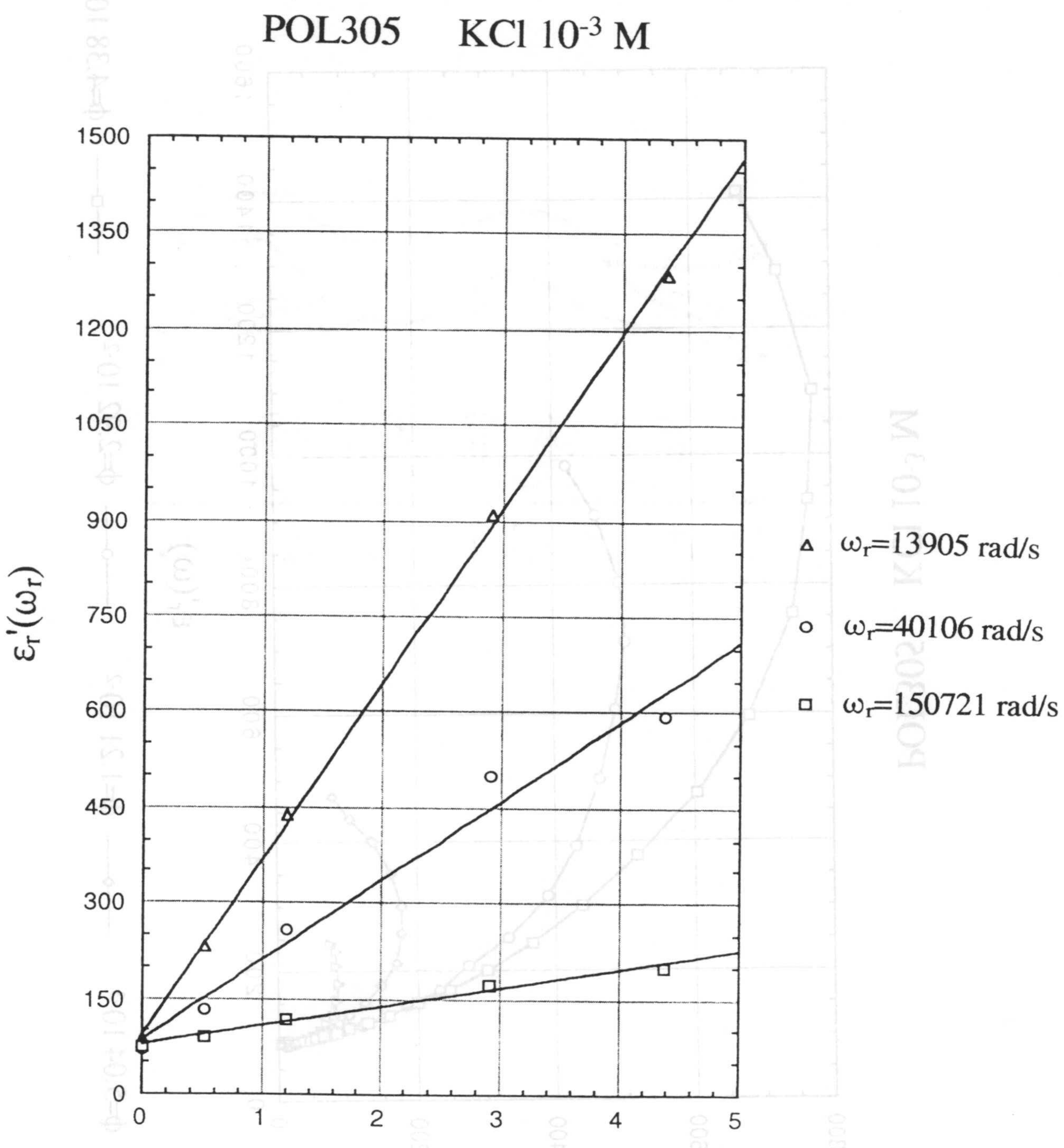
Otra forma de calcular y comprobar que las magnitudes incrementales son independientes de la fracción de volumen, y que no presenta la limitación de los ajustes



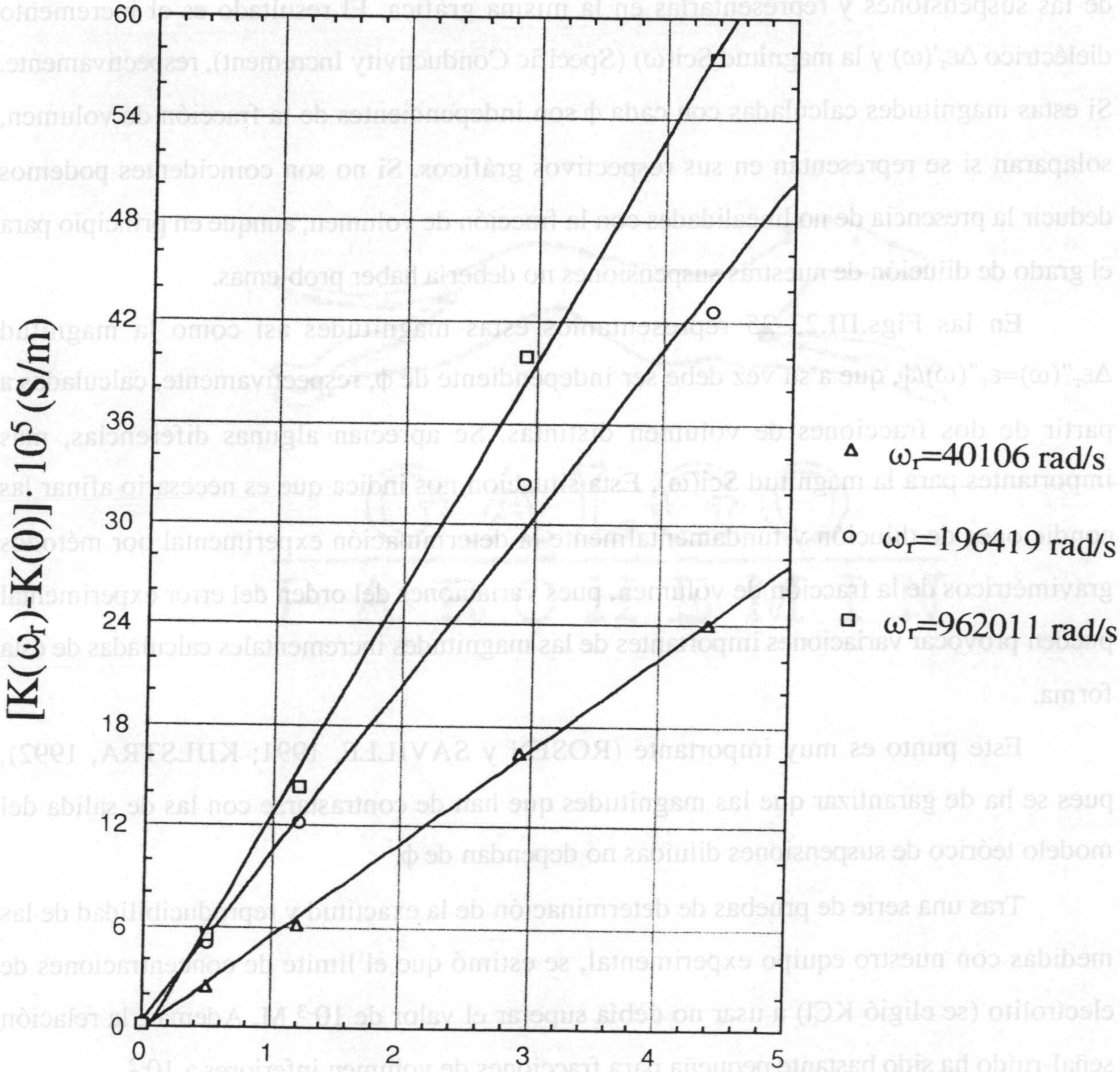
•**Fig.III.19.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diferentes fracciones de volumen de suspensión POL305 con 10^{-3} M de KCl.



•**Fig.III.20.** Diagrama de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja y para diferentes fracciones de volumen de suspensión POL305 con 10^{-3} M de KCl.



·**Fig.III.21.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la fracción de volumen de suspensión POL305 y diferentes frecuencias del barrido con 10^{-3} M de KCl.



·**Fig.III.22.** Incremento de la conductividad referido al valor de continua, frente a la fracción de volumen de suspensión POL305 y diferentes frecuencias del barrido con 10^{-3} M de KCl.

anteriores debido al reducido número de fracciones de volumen utilizadas, es dividir por cada fracción de volumen sus correpondientes magnitudes $[\varepsilon_r'(\omega)-\varepsilon_{rd}]$ y $[K'_M(\omega)-K'_M(0)]$ de las suspensiones y representarlas en la misma gráfica. El resultado es el incremento dieléctrico $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y la magnitud Sci(ω) (Specific Conductivity Increment), respectivamente. Si estas magnitudes calculadas con cada ϕ son independientes de la fracción de volumen, solaparan si se representan en sus respectivos gráficos. Si no son coincidentes podemos deducir la presencia de no linealidades con la fracción de volumen, aunque en principio para el grado de dilución de nuestras suspensiones no debería haber problemas.

En las Figs.III.23-25 representamos estas magnitudes así como la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)=\varepsilon_r''(\omega)/\phi$, que a su vez debe ser independiente de ϕ, respectivamente, calculadas a partir de dos fracciones de volumen distintas. Se aprecian algunas diferencias, más importantes para la magnitud Sci(ω). Esta situación nos indica que es necesario afinar las condiciones de dilución y fundamentalmente la determinación experimental por métodos gravimétricos de la fracción de volumen, pues variaciones del orden del error experimental pueden provocar variaciones importantes de las magnitudes incrementales calculadas de esta forma.

Este punto es muy importante (ROSEN y SAVILLE, 1991; KIJLSTRA, 1992), pues se ha de garantizar que las magnitudes que han de contrastarse con las de salida del modelo teórico de suspensiones diluídas no dependan de ϕ.

Tras una serie de pruebas de determinación de la exactitud y reproducibilidad de las medidas con nuestro equipo experimental, se estimó que el límite de concentraciones de electrolito (se eligió KCl) a usar no debía superar el valor de 10^{-3} M. Además, la relación señal-ruído ha sido bastante pequeña para fracciones de volumen inferiores a 10^{-2}.

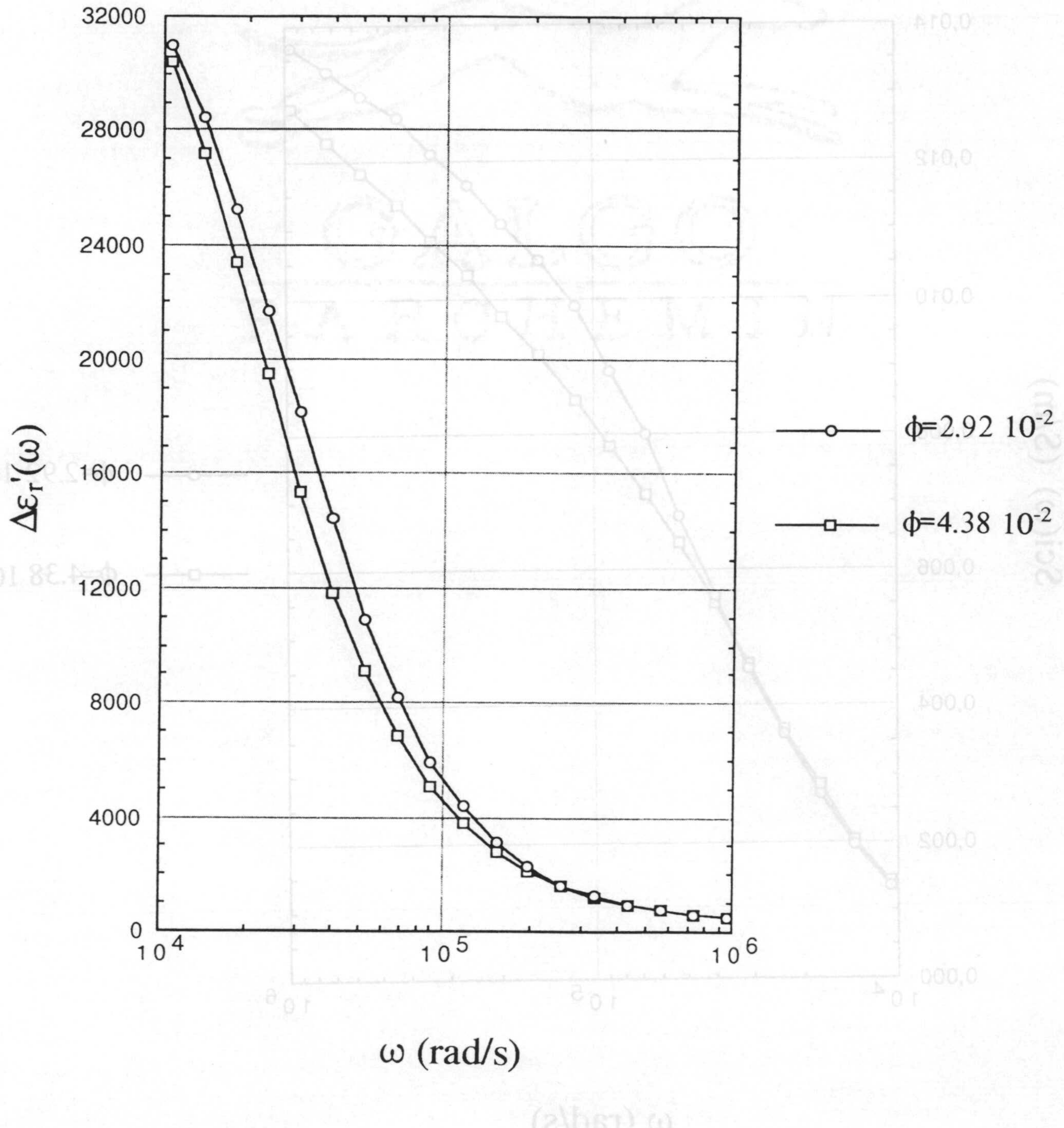
Resumiendo, las características que proporcionan con nuestro equipo y material las mejores garantías son:

-Rango de frecuencias: 1 KHz-200 KHz.

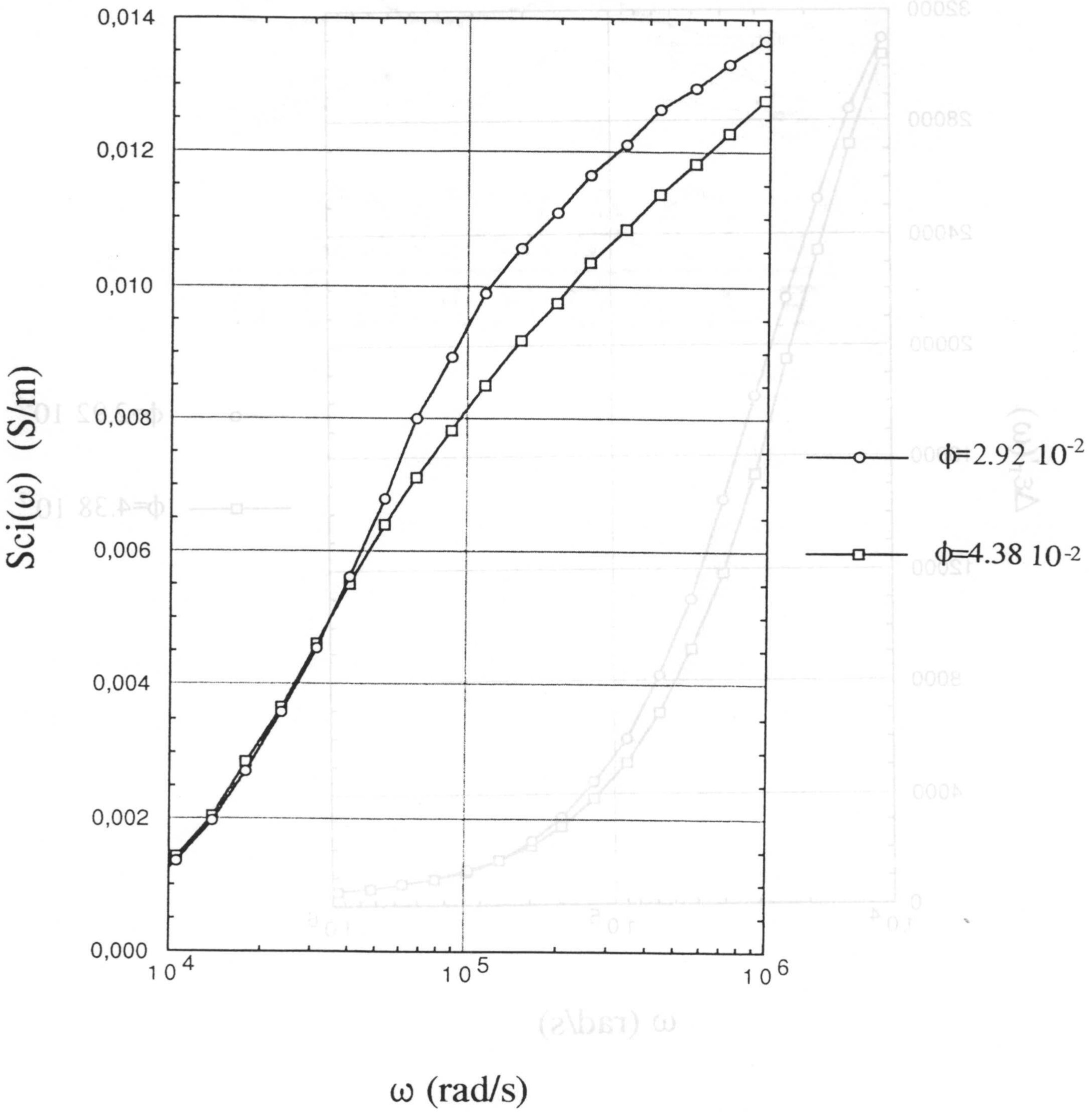
-Rango de concentraciones de KCl: 10^{-4} M-10^{-3} M.

-Distancia de separación entre electrodos: 5 mm-10 mm.

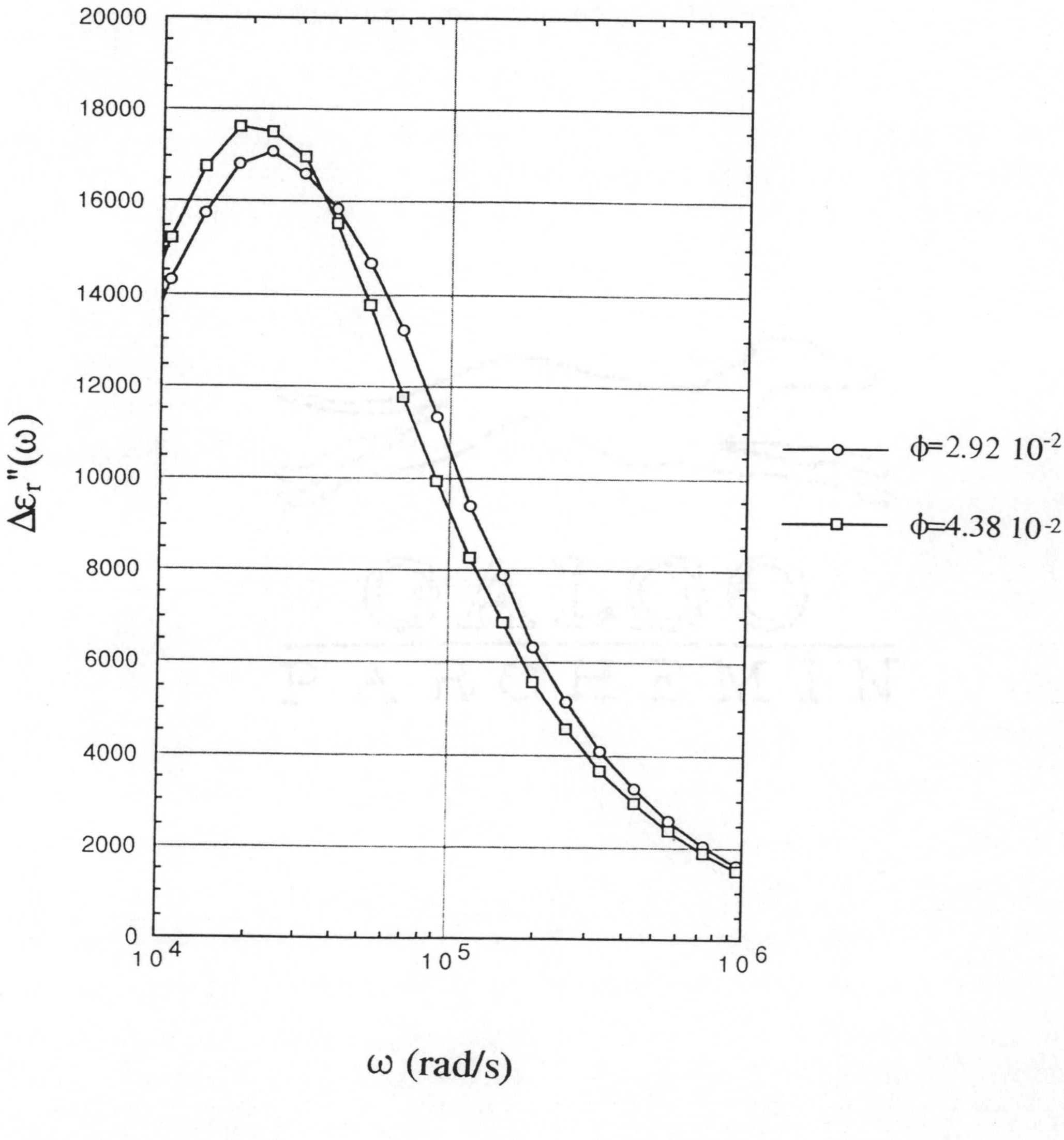
-Fracción de volumen: ≈ 5.10^{-3}-5.10^{-2}.



•**Fig.III.23.** Incremento de la parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia, calculado con dos fracciones de volumen, para suspensión POL305 con 10^{-3} M de KCl.



•**Fig.III.24.** Incremento de conductividad específico frente a la frecuencia, calculado con dos fracciones de volumen, para suspensión POL305 con 10^{-3} M de KCl.



•**Fig.III.25.** Incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia, calculado con dos fracciones de volumen, para suspensión POL305 con 10^{-3} M de KCl.

$(3)^{-1}\cdot\Delta C_T$
$\Phi=4.38\ 10^{-5}$
$\Phi=5.05\ 10^{-5}$

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

IV.1. INTRODUCCION.

Este Capítulo está dividido en dos grandes subcapítulos. El primero referente a los resultados numéricos de la teoría DW, y a un análisis teórico de la misma. En este subcapítulo, y para situarnos en el tema, obtendremos en primer lugar resultados numéricos referentes a las funciones de salida de la teoría DW: $\Delta K_{eff}(\omega)$, $\Delta \varepsilon_r'(\omega)$ e $\Delta \varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ (ver Apdo.II.5.3), para campos alternos y similares y diferentes condiciones de partida a las ya publicadas en (DeLACEY y WHITE, 1981). Este punto nos servirá para ilustrar los resultados de la teoría de una forma gráfica, e incidiremos básicamente en aquellos aspectos no tratados por los autores de la teoría. El siguiente subapartado nos llevará a un aspecto importante pues se procederá a la separación entre las contribuciones a la conductividad compleja de las suspensiones (CARRIQUE y col, 1993), en contra de la imposibilidad de llevar a cabo tal separación pronosticada por los autores (DeLACEY y WHITE, 1981). Distinguiremos así entre conductividad debida o no a pérdidas dieléctricas.

Una vez conocida la verdadera constante dieléctrica compleja de la teoría DW, nos detendremos en los análisis de los diagramas de Cole-Cole que para esta magnitud predice la teoría. Demostraremos que no siguen las pautas de comportamiento que otros autores (LIM y FRANSES, 1986) les han asignado. Esta discusión nos llevará posteriormente al estudio de la distribución de tiempos de relajación que podría seguir la teoría DW. Seguidamente y gracias a la obtención de la verdadera parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja, analizaremos magnitudes energéticas relacionadas con las pérdidas dieléctricas, así como las diversas contribuciones a a las pérdidas energéticas totales en las suspensiones, para diferentes condiciones iniciales.

Mediante un enfoque alternativo, se estudiarán algunos resultados teóricos en el dominio del tiempo (ver Apdo.II.3) basados en el análisis de la función respuesta dieléctrica. En este entorno obtendremos las diferentes contribuciones: absorción y conducción, a la densidad de corriente total que atraviesa una suspensión cuando es sometida a un campo eléctrico de tipo escalón, y se estimará una función de distribución de

tiempos de relajación para la teoría DW que proporcione una mayor aproximación a los resultados de la teoría que la ecuación empírica de Cole-Cole propuesta por LIM y FRANSES (1986). En todos los puntos anteriores buscaremos magnitudes independientes de la fracción de volumen, lo que generaliza los resultados obtenidos en nuestras suspensiones diluídas. No obstante, por claridad, se intercalarán algunos ejemplos concretos para valores particulares de fracción de volumen. Aunque sólo mostramos una síntesis del estudio realizado, todos los puntos anteriores han sido tratados para muy diversos valores de ζ, κa y valencia de contraiones y coiones. Al final de este subcapítulo chequearemos los resultados aproximados de FIXMAN (1983) con los numéricos de DELACEY y WHITE (1981) para diversas condiciones teóricas, discutiendo los rangos de aplicabilidad de las soluciones aproximadas.

El segundo gran apartado de este Capítulo trata del estudio experimental de la respuesta dieléctrica y de la conductividad de suspensiones diluídas de poliestireno monodisperso para diversos valores de ζ, κa y fracción de volumen de suspensión, en presencia de KCl. Construiremos las magnitudes dieléctricas y de conductividad de interés a partir de los datos experimentales de admitancia compleja de nuestras muestras. Discutiremos los problemas inherentes al proceso de medida y cómo los datos pueden verse cuantitativamente afectados. Con el programa de resolución numérica de la teoría DW (Apéndice II), calcularemos las correspondientes magnitudes teóricas para las condiciones experimentales estudiadas y se procederá a una contrastación exhaustiva con los resultados medidos. También se analizarán magnitudes análogas medidas por otros autores para suspensiones similares, y se llevará a cabo un estudio comparativo con nuestros resultados experimentales y predicciones teóricas.

IV.2. RESULTADOS NUMERICOS Y ANALISIS TEORICO DE LA TEORIA DW.

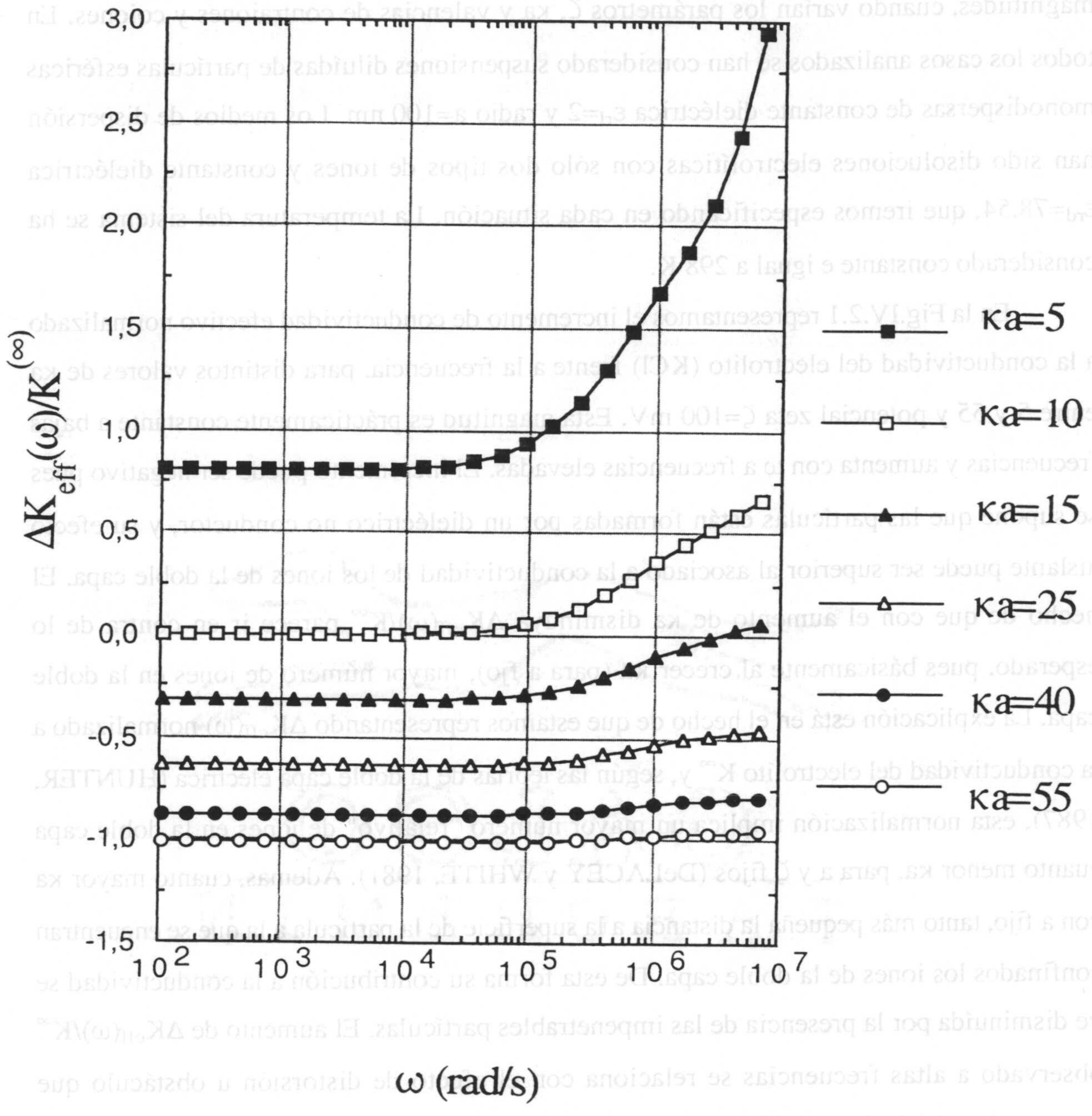
IV.2.1. MAGNITUDES DE SALIDA DE LA TEORIA DW.

La respuesta dieléctrica y la conductividad de suspensiones coloidales diluídas en la teoría DW, viene expresada a través de las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)$, $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ e $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$

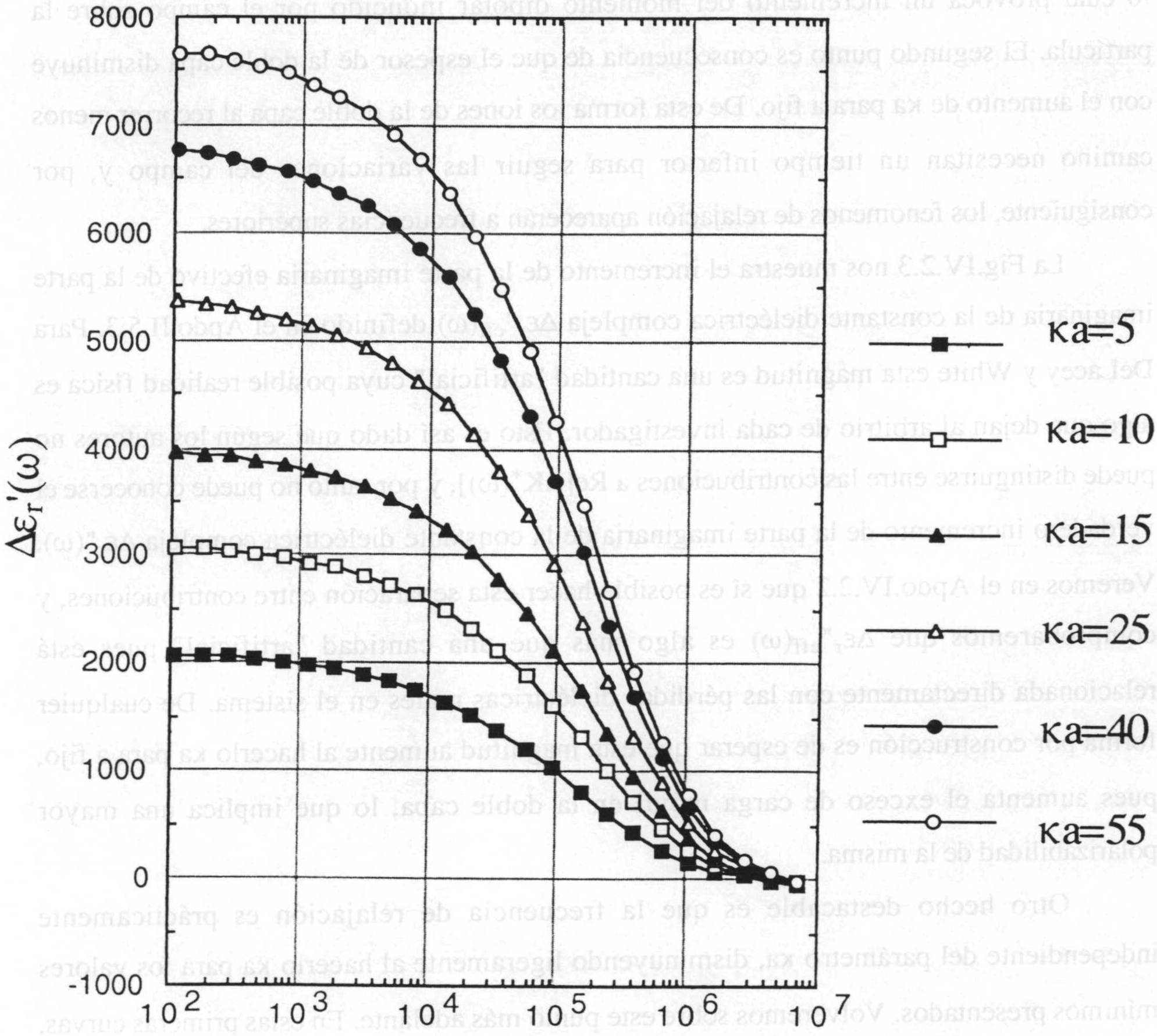
definidas en el Apdo.II.5.3, y en términos de las componentes del coeficiente dipolar (Apéndice I). Veamos algunos resultados generales que la teoría predice para estas magnitudes, cuando varían los parámetros ζ, κa y valencias de contraiones y coiones. En todos los casos analizados se han considerado suspensiones diluídas de partículas esféricas monodispersas de constante dieléctrica $\varepsilon_{rI}=2$ y radio a=100 nm. Los medios de dispersión han sido disoluciones electrolíticas con sólo dos tipos de iones y constante dieléctrica $\varepsilon_{rd}=78.54$, que iremos especificando en cada situación. La temperatura del sistema se ha considerado constante e igual a 298 K.

En la Fig.IV.2.1 representamos el incremento de conductividad efectivo normalizado a la conductividad del electrolito (KCl) frente a la frecuencia, para distintos valores de κa entre 5 y 55 y potencial zeta ζ=100 mV. Esta magnitud es prácticamente constante a bajas frecuencias y aumenta con ω a frecuencias elevadas. El incremento puede ser negativo pues se supone que las partículas están formadas por un dieléctrico no conductor, y su efecto aislante puede ser superior al asociado a la conductividad de los iones de la doble capa. El hecho de que con el aumento de κa disminuya $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ parece ir en contra de lo esperado, pues básicamente al crecer κa (para a fjo), mayor número de iones en la doble capa. La explicación está en el hecho de que estamos representando $\Delta K_{eff}(\omega)$ normalizado a la conductividad del electrolito K^{∞} y, según las teorías de la doble capa eléctrica (HUNTER, 1987), esta normalización implica un mayor número "relativo" de iones en la doble capa cuanto menor κa, para a y ζ fijos (DeLACEY y WHITE, 1981). Además, cuanto mayor κa con a fijo, tanto más pequeña la distancia a la superficie de la partícula a la que se encuentran confinados los iones de la doble capa. De esta forma su contribución a la conductividad se ve disminuída por la presencia de las impenetrables partículas. El aumento de $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ observado a altas frecuencias se relaciona con el efecto de distorsión u obstáculo que suponen las partículas coloidales sobre las trayectorias iónicas al aumentar la frecuencia. Este efecto es menos importante cuanto mayor es la longitud de la doble capa, *i.e.*, cuando κa aumenta con a fijo.

La Fig.IV.2.2 representa el incremento de la parte real de la constante dieléctrica compleja $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ frente a la frecuencia, para diversos valores de κa con ζ=100 mV y disolución de KCl. Se observan principalmente dos hechos: los aumentos de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y de la frecuencia de relajación con el aumento de κa, para ζ fijo. El primer hecho es debido



•**Fig.IV.2.1.** Incremento de conductividad efectivo de la suspensión normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones (KCl), en función de la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV.



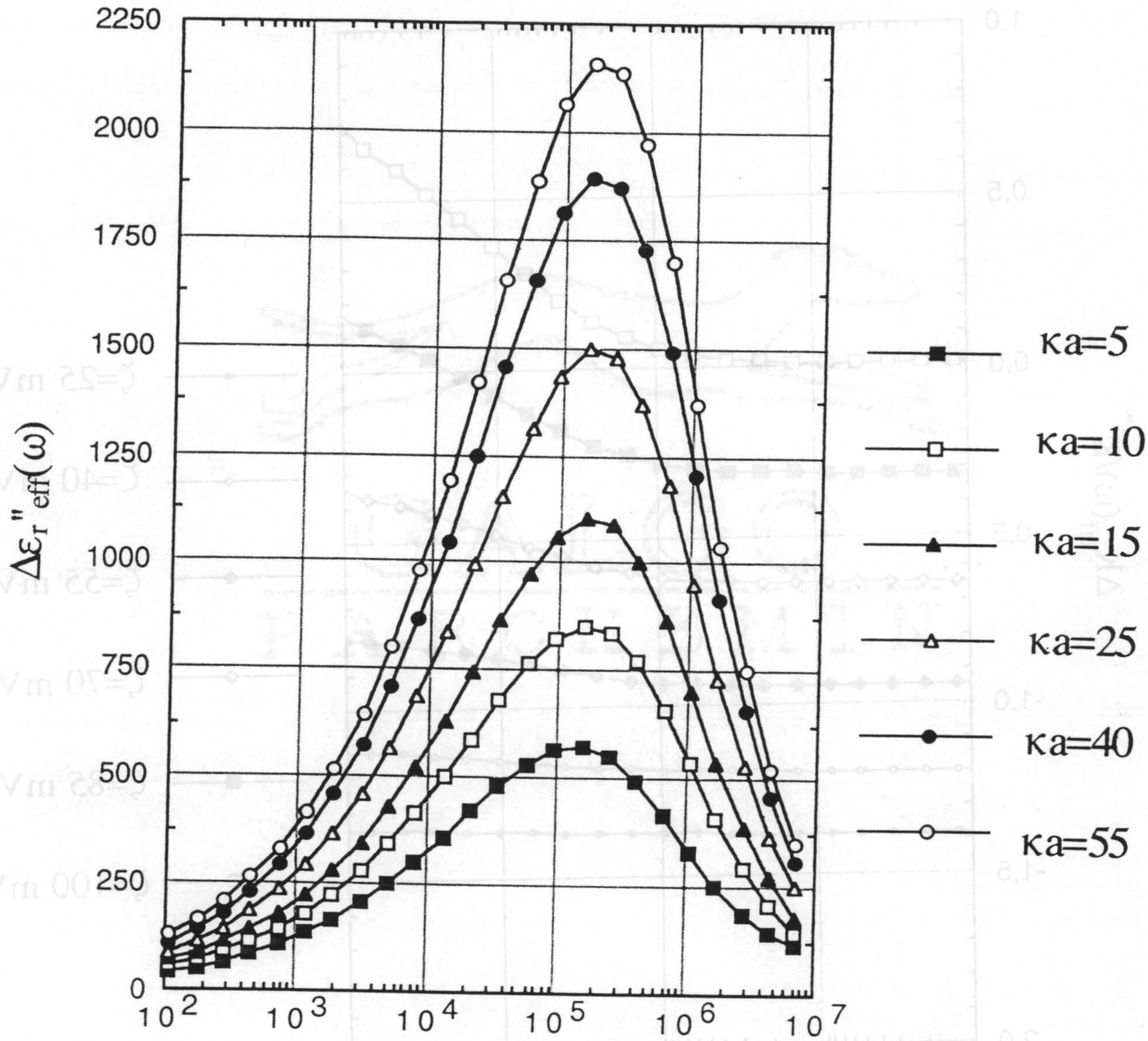
•**Fig.IV.2.2.** Incremento de la parte real de la constante dieléctrica de la suspensión en función de la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.

básicamente al incremento en la carga móvil de la doble capa al crecer κa (ver Apéndice IV), lo cual provoca un incremento del momento dipolar inducido por el campo sobre la partícula. El segundo punto es consecuencia de que el espesor de la doble capa disminuye con el aumento de κa para a fijo. De esta forma los iones de la doble capa al recorrer menos camino necesitan un tiempo inferior para seguir las variaciones del campo y, por consiguiente, los fenómenos de relajación aparecerán a frecuencias superiores.

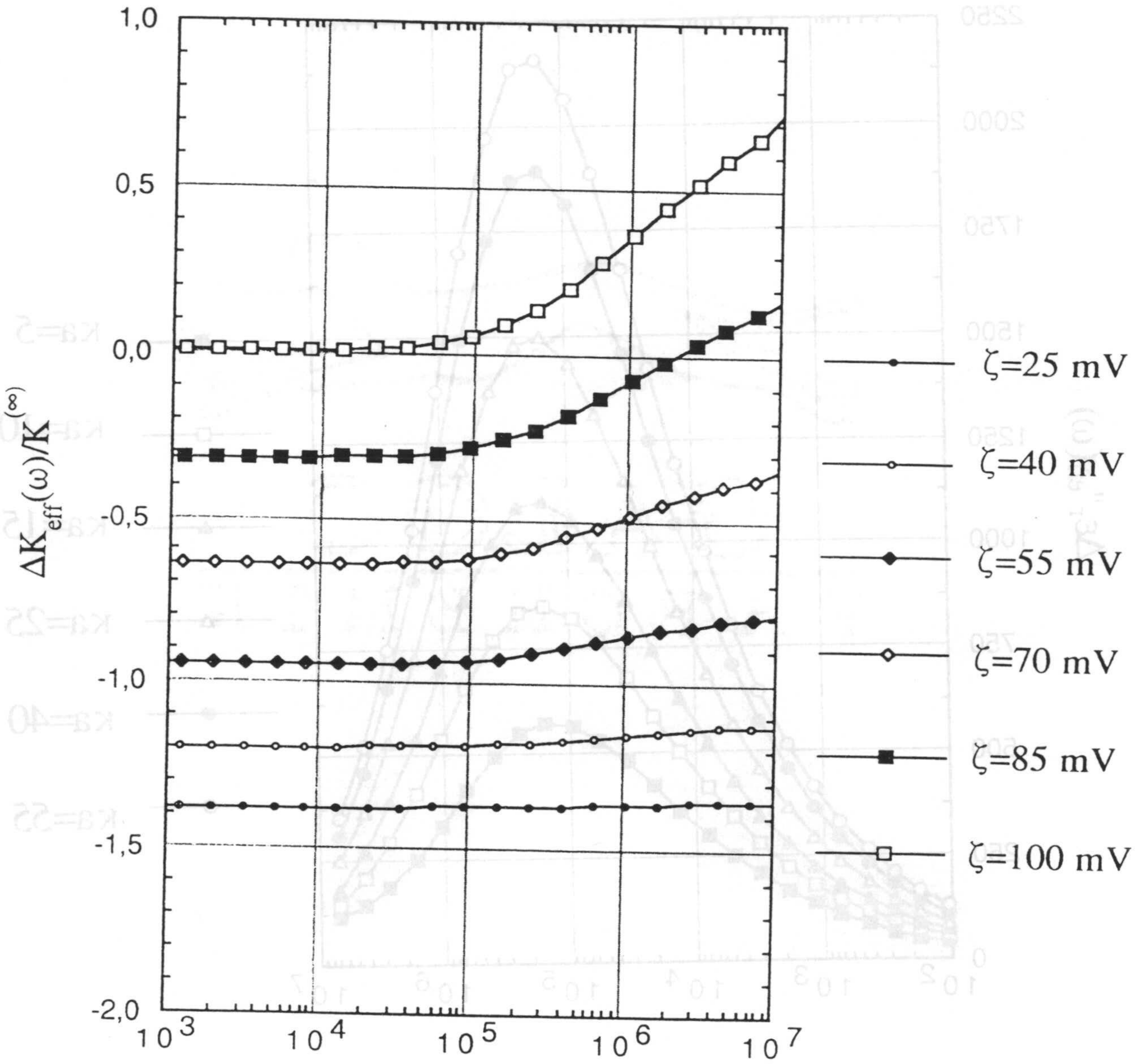
La Fig.IV.2.3 nos muestra el incremento de la parte imaginaria efectivo de la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja $\Delta\varepsilon_r"_{eff}(\omega)$ definido en el Apdo.II.5.3. Para DeLacey y White esta magnitud es una cantidad "artificial" cuya posible realidad física es algo que dejan al arbitrio de cada investigador. Esto es así dado que según los autores no puede distinguirse entre las contribuciones a $Re[\Delta K^*(\omega)]$, y por tanto no puede conocerse el verdadero incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja $\Delta\varepsilon_r"(\omega)$. Veremos en el Apdo.IV.2.2 que sí es posible hacer esta separación entre contribuciones, y comprobaremos que $\Delta\varepsilon_r"_{eff}(\omega)$ es algo más que una cantidad "artificial" pues está relacionada directamente con las pérdidas dieléctricas reales en el sistema. De cualquier forma por construcción es de esperar que esta magnitud aumente al hacerlo κa para a fijo, pues aumenta el exceso de carga móvil en la doble capa, lo que implica una mayor polarizabilidad de la misma.

Otro hecho destacable es que la frecuencia de relajación es prácticamente independiente del parámetro κa, disminuyendo ligeramente al hacerlo κa para los valores mínimos presentados. Volveremos sobre este punto más adelante. En estas primeras curvas, el electrolito solución ha sido KCl y podemos ver como los mecanismos de polarización de la interfase sólido-disolución dan lugar a notables procesos de relajación en la zona de baja frecuencia (O'BRIEN, 1982).

Las tres Figuras siguientes representan las mismas magnitudes anteriores pero para κa fijo igual a 10 y potenciales zeta variando entre 25 y 100 mV, también en presencia de KCl. Fijémonos en la sensibilidad de $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ en la Fig.IV.2.4 con el potencial zeta para κa fijo, y el aumento que presenta para altas frecuencias. Dicho aumento tiene idéntica explicación a la dada en el caso anterior acerca del efecto de distorsión de las partículas sobre las trayectorias iónicas. En esta Figura podemos observar como $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ aumenta al hacerlo $|\zeta|$ (K^{∞} es fijo). Este hecho se explica en el sentido de que a medida que $|\zeta|$ aumenta



•**Fig.IV.2.3.** Incremento efectivo de la parte imaginaria de la constante dieléctrica de la suspensión en función de la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.

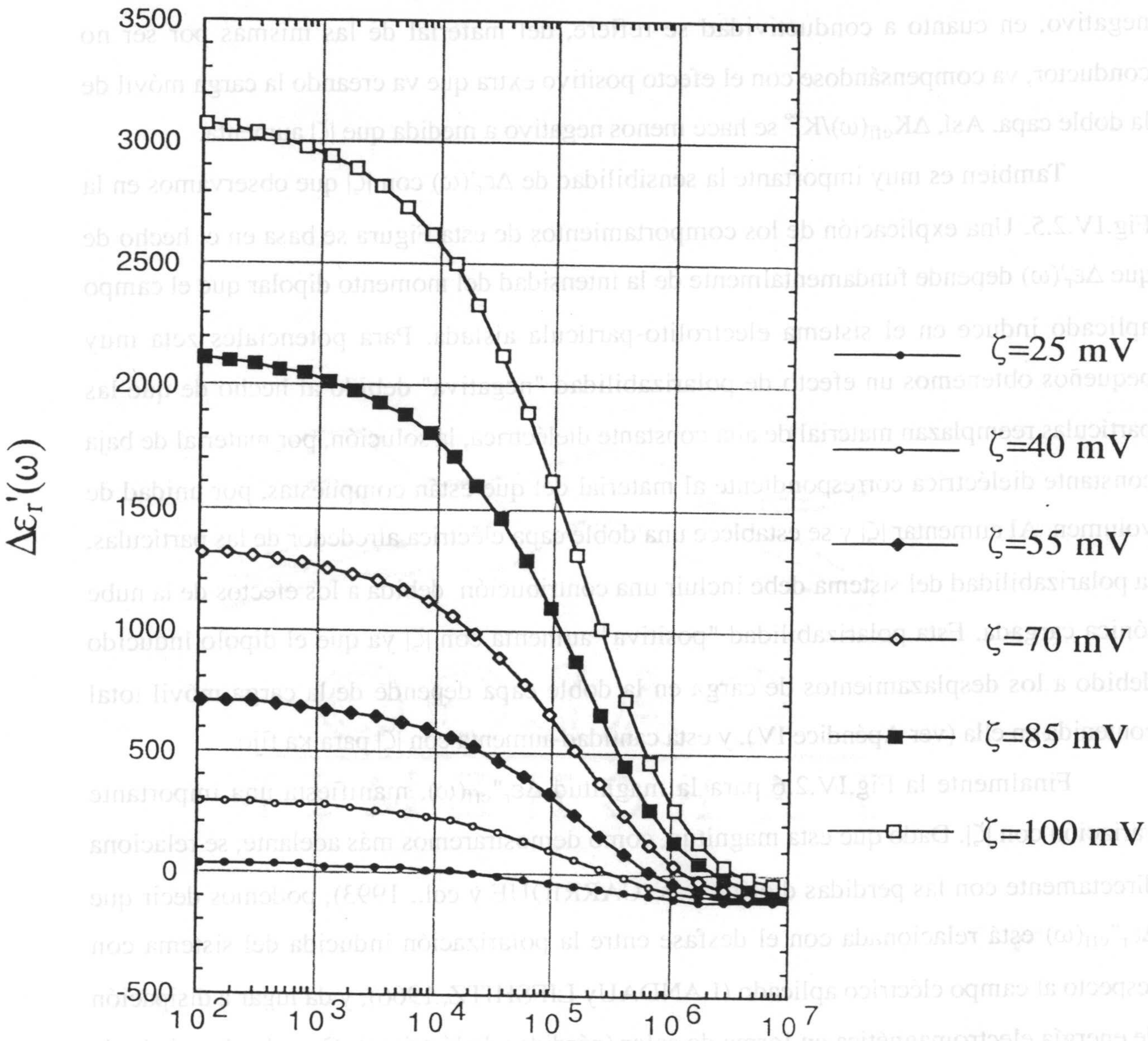


•**Fig.IV.2.4.** Incremento de conductividad efectivo de la suspensión normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones (KCl), en función de la frecuencia para distintos valores de ζ con κa=10.

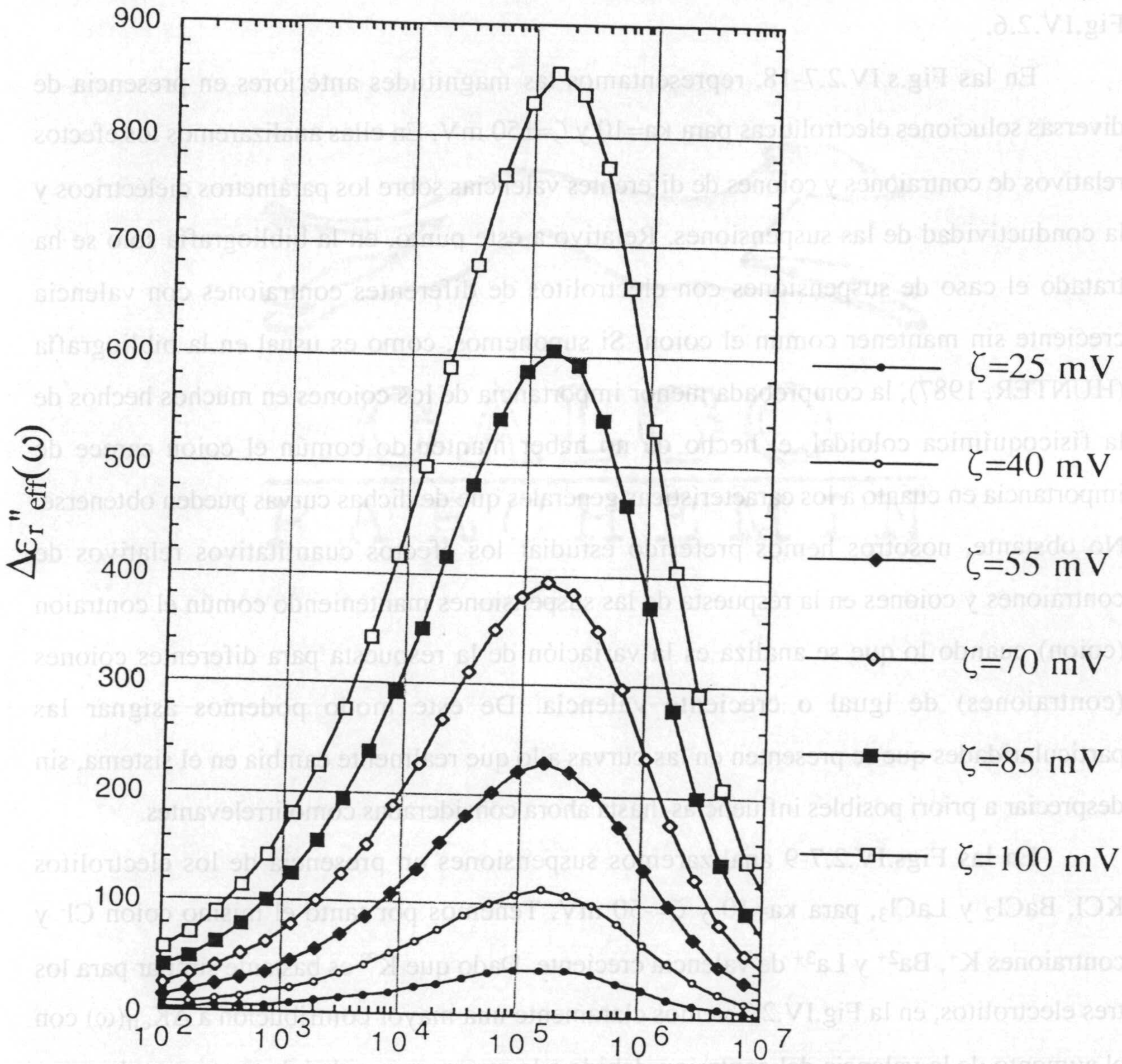
desde cero y se establece una doble capa eléctrica alrededor de las partículas, el efecto negativo, en cuanto a conductividad se refiere, del material de las mismas por ser no conductor, va compensándose con el efecto positivo extra que va creando la carga móvil de la doble capa. Así, $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ se hace menos negativo a medida que $|\zeta|$ aumenta.

También es muy importante la sensibilidad de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ con $|\zeta|$ que observamos en la Fig.IV.2.5. Una explicación de los comportamientos de esta Figura se basa en el hecho de que $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ depende fundamentalmente de la intensidad del momento dipolar que el campo aplicado induce en el sistema electrolito-partícula aislada. Para potenciales zeta muy pequeños obtenemos un efecto de polarizabilidad "negativa" debido al hecho de que las partículas reemplazan material de alta constante dieléctrica, la solución, por material de baja constante dieléctrica correspondiente al material del que están compuestas, por unidad de volumen. Al aumentar $|\zeta|$ y se establece una doble capa eléctrica alrededor de las partículas, la polarizabilidad del sistema debe incluir una contribución debida a los efectos de la nube iónica cargada. Esta polarizabilidad "positiva" aumenta con $|\zeta|$ ya que el dipolo inducido debido a los desplazamientos de carga en la doble capa depende de la carga móvil total contenida en ella (ver Apéndice IV), y esta cantidad aumenta con $|\zeta|$ para κa fijo.

Finalmente la Fig.IV.2.6 para la magnitud $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$, manifiesta una importante variación con $|\zeta|$. Dado que esta magnitud, como demostraremos más adelante, se relaciona directamente con las pérdidas dieléctricas (CARRIQUE y col., 1993), podemos decir que $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ está relacionada con el desfase entre la polarización inducida del sistema con respecto al campo eléctrico aplicado (LANDAUy LIFSHITZ, 1966), y da lugar a disipación de energía electromagnética en forma de calor (pérdidas dieléctricas). Cuando el período de oscilación del campo aplicado se hace comparable con el tiempo de difusión para los iones de la doble capa en su seguimiento del campo, aparecen situaciones en las cuales los iones no pueden responder a las evoluciones del campo oscilante, lo que da lugar a la aparición de un desfase entre polarización y campo. $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ se relaciona con la parte imaginaria de la polarizabilidad, la cual es proporcional al exceso de carga de la doble capa, aumentando este parámetro al hacerlo $|\zeta|$ para κa fijo (ver Apéndice IV). Es de destacar también en esta Fig.IV.2.6 la independencia con $|\zeta|$ de las frecuencias de relajación (frecuencias de los máximos de las curvas). Esta situación se justifica en el hecho de que dichas frecuencias dependen directamente de κa (DeLACEY y WHITE, 1981) (aunque muy poco para κa



·Fig.IV.2.5. Incremento de la parte real de la constante dieléctrica de la suspensión en función de la frecuencia para distintos valores de ζ con κa=10 y electrolito KCl.

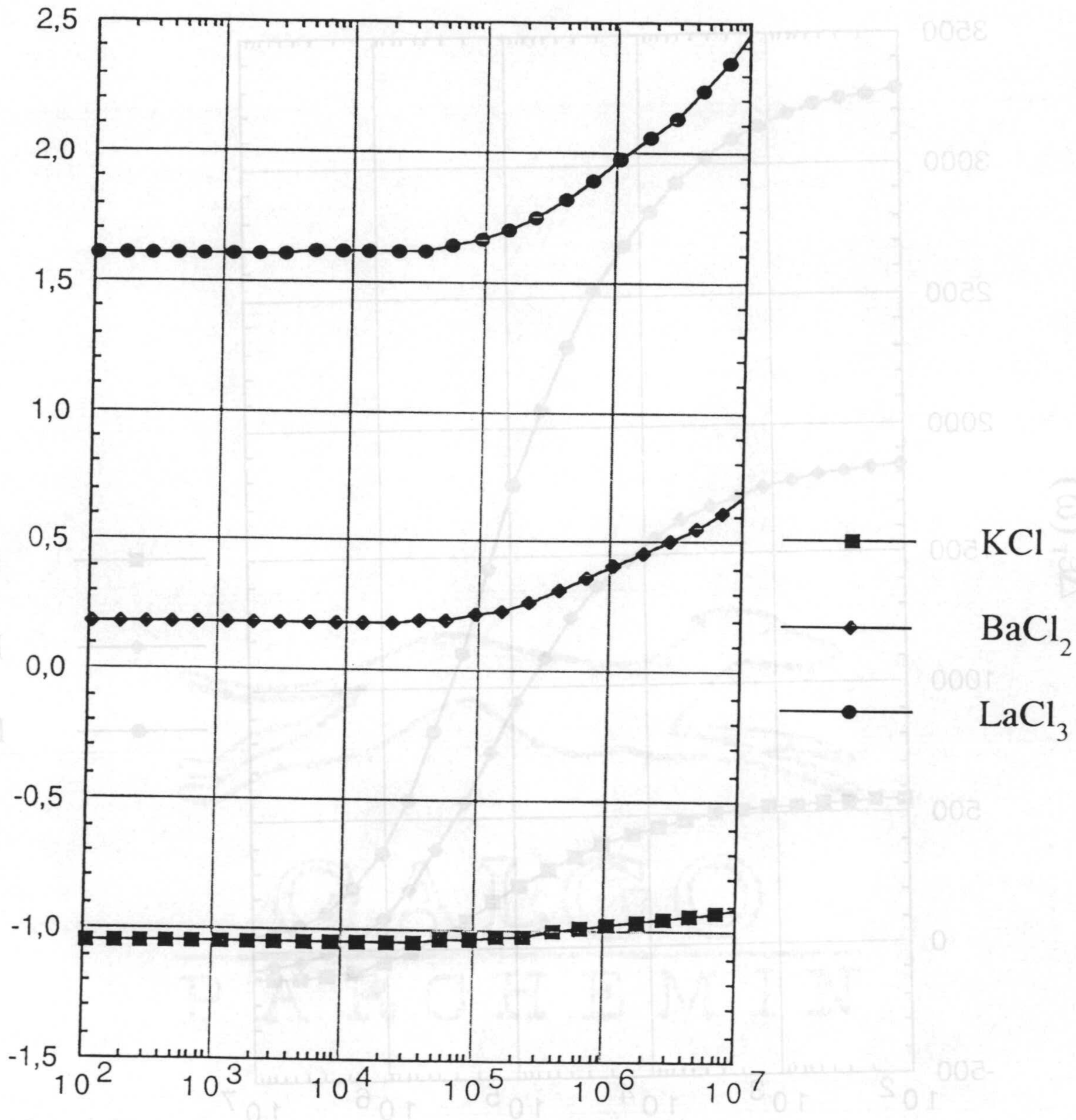


•**Fig.IV.2.6.** Incremento efectivo de la parte imaginaria de la constante dieléctrica de la suspensión en función de la frecuencia para distintos valores de ζ con κa=10 y electrolito KCl.

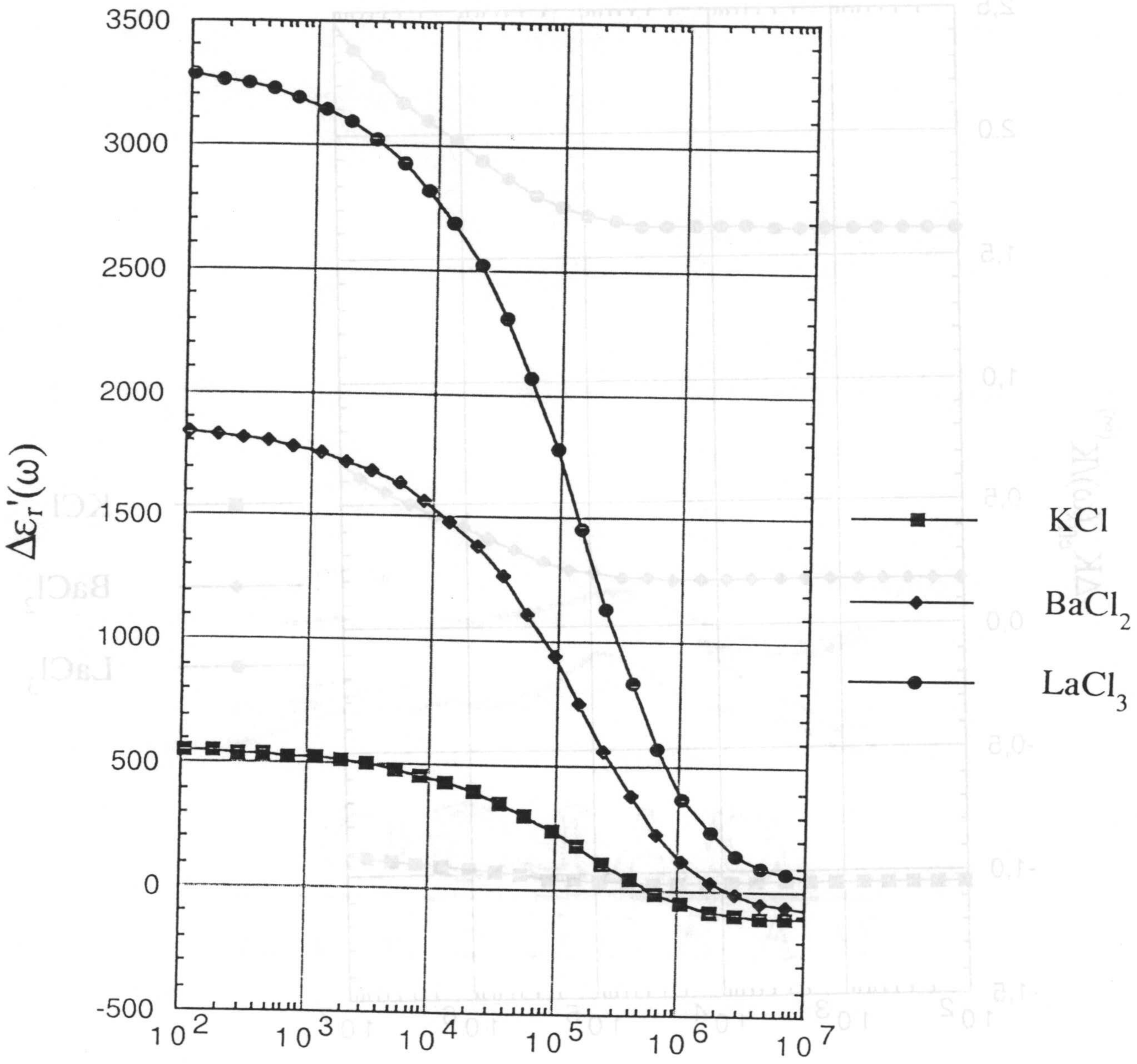
elevados), y en nuestro caso κa tiene un valor fijo igual a 10 para todas las curvas de la Fig.IV.2.6.

En las Fig.s.IV.2.7-18, representamos las magnitudes anteriores en presencia de diversas soluciones electrolíticas para κa=10 y ζ=±50 mV. En ellas analizaremos los efectos relativos de contraiones y coiones de diferentes valencias sobre los parámetros dieléctricos y la conductividad de las suspensiones. Relativo a este punto, en la bibliografía sólo se ha tratado el caso de suspensiones con electrolitos de diferentes contraiones con valencia creciente sin mantener común el coion. Si suponemos, como es usual en la bibliografía (HUNTER, 1987), la comprobada menor importancia de los coiones en muchos hechos de la físicoquímica coloidal, el hecho de no haber mantenido común el coion carece de importancia en cuanto a los características generales que de dichas curvas pueden obtenerse. No obstante, nosotros hemos preferido estudiar los efectos cuantitativos relativos de contraiones y coiones en la respuesta de las suspensiones manteniendo común el contraion (coion) cuando lo que se analiza es la variación de la respuesta para diferentes coiones (contraiones) de igual o creciente valencia. De este modo podemos asignar las particularidades que se presenten en las curvas a lo que realmente cambia en el sistema, sin despreciar a priori posibles influencias hasta ahora consideradas como irrelevantes.

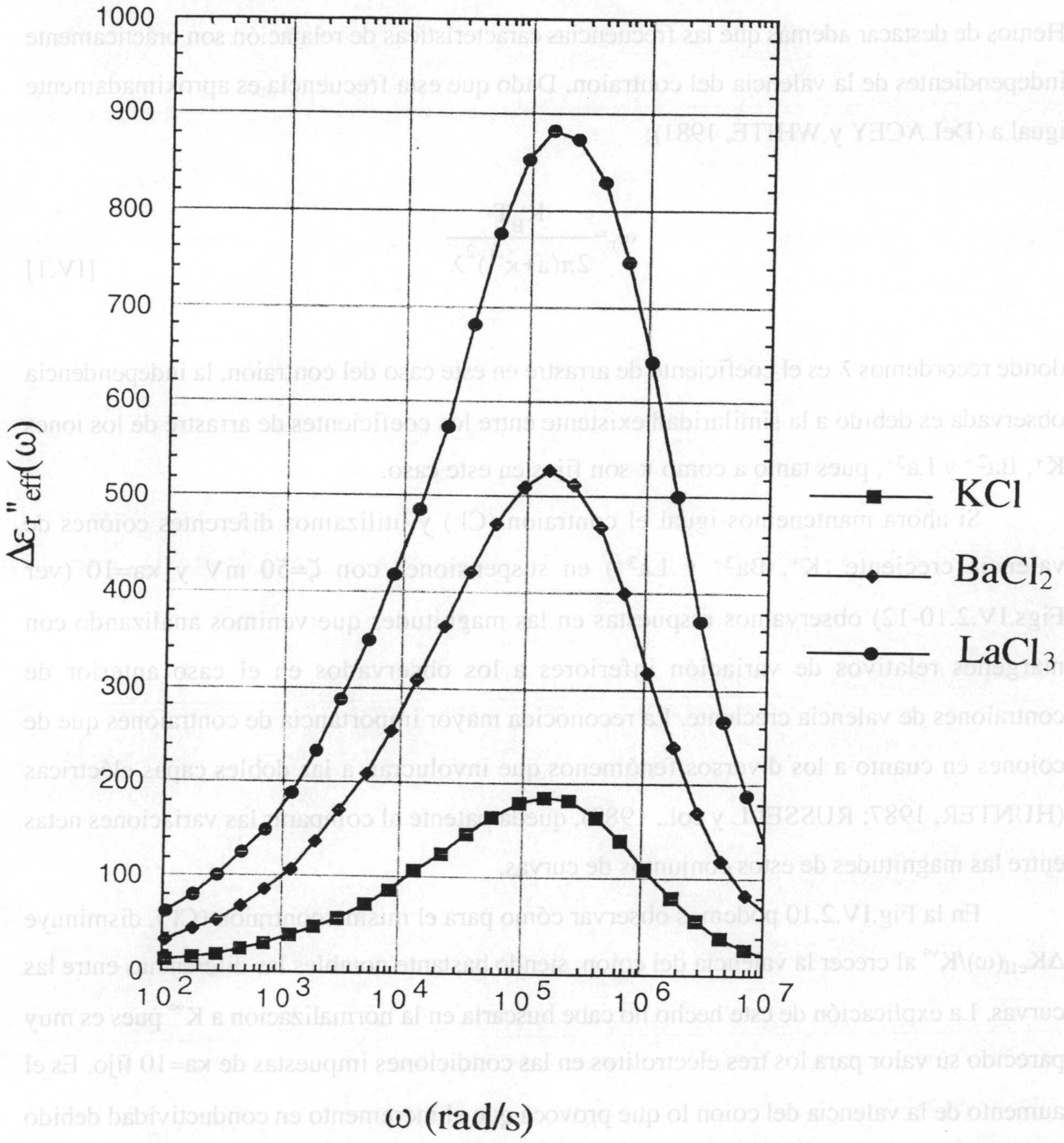
En las Figs.IV.2.7-9 analizaremos suspensiones en presencia de los electrolitos KCl, $BaCl_2$ y $LaCl_3$, para κa=10 y ζ=-50 mV. Tenemos por tanto el mismo coion Cl^- y contraiones K^+, Ba^{2+} y La^{3+} de valencia creciente. Dado que K^∞ es bastante similar para los tres electrolitos, en la Fig.IV.2.7 vemos claramente una mayor contribución a $\Delta K_{eff}(\omega)$ con el aumento de la valencia del contraion debido a la mayor capacidad de transporte de carga de los contraiones de mayor valencia, manteniendo fijas las restantes condiciones. En la Fig.IV.2.8 se destaca un aumento de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ al aumentar la valencia del contraion, asociado con un incremento de la polarizabilidad de la doble capa eléctrica debido al aumento de carga móvil en la doble capa difusa para κa y ζ fijos al crecer dicha valencia (ver Apéndice IV), en el rango de potenciales zeta en el que nos movemos (HUNTER, 1987). Finalmente la Fig.IV.2.9, que podemos relacionar sin discusión con las pérdidas dieléctricas (CARRIQUE y col., 1993), proporciona un aumento de la magnitud $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ al hacerlo la valencia del contraion, lo cual es una consecuencia directa del mencionado incremento de carga móvil en la doble capa, determinando una mayor importancia de los fenómenos de



•**Fig.IV.2.7.** Representación frente a la frecuencia de $\Delta K_{eff}/K^{\infty}$ para suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.



·Fig.IV.2.8. Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r'$ para suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.



·Fig.IV.2.9. Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r''_{eff}$ para suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.

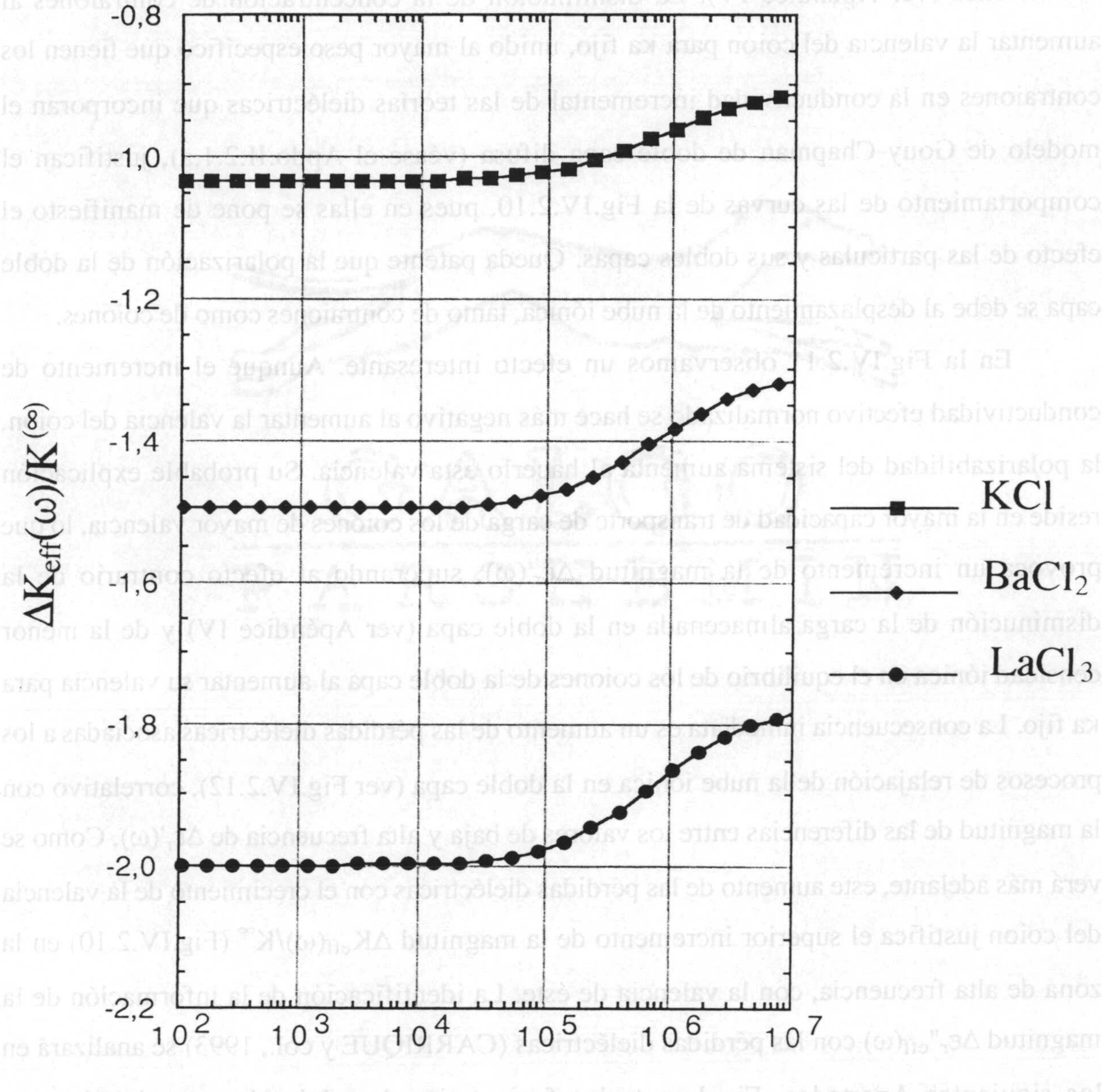
polarización (DELACEY y WHITE,1981) y su relación con las pérdidas dieléctricas. Hemos de destacar además que las frecuencias características de relajación son prácticamente independientes de la valencia del contraion. Dado que esta frecuencia es aproximadamente igual a (DeLACEY y WHITE, 1981):

$$\omega_r \approx \frac{K_B T}{2\pi(a+\kappa^{-1})^2 \lambda} \qquad [IV.1]$$

donde recordemos λ es el coeficiente de arrastre en este caso del contraion, la independencia observada es debido a la similaridad existente entre los coeficientes de arrastre de los iones K^+, Ba^{2+} y La^{3+}, pues tanto a como κ son fijos en este caso.

Si ahora mantenemos igual el contraion (Cl^-) y utilizamos diferentes coiones de valencia creciente (K^+, Ba^{2+} y La^{3+}) en suspensiones con ζ=50 mV y κa=10 (ver Figs.IV.2.10-12) observamos respuestas en las magnitudes que venimos analizando con márgenes relativos de variación inferiores a los observados en el caso anterior de contraiones de valencia creciente. La reconocida mayor importancia de contraiones que de coiones en cuanto a los diversos fenómenos que involucran a las dobles capas eléctricas (HUNTER, 1987; RUSSELL y col., 1989), queda patente al comparar las variaciones netas entre las magnitudes de estos conjuntos de curvas.

En la Fig.IV.2.10 podemos observar cómo para el mismo contraion (Cl^-), disminuye $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ al crecer la valencia del coion, siendo bastante notables las diferencias entre las curvas. La explicación de este hecho no cabe buscarla en la normalización a K^{∞} pues es muy parecido su valor para los tres electrolitos en las condiciones impuestas de κa=10 fijo. Es el aumento de la valencia del coion lo que provoca que el incremento en conductividad debido a las partículas y sus dobles capas sea cada vez más negativo. De haber supuesto, como es usual, a los electrolitos como simétricos con valencias iónicas iguales a la del contraion, las ecuaciones habrían adoptado formas simplificadas de más fácil solución, pero obviamente se habría subestimado el efecto de la valencia concreta de los coiones sobre la respuesta global. Este efecto es claramente significativo en las restantes dos Figuras IV.2.11-12. La contribución de los contraiones a la fuerza iónica disminuye al aumentar la valencia del coion para κa y ζ fijos.

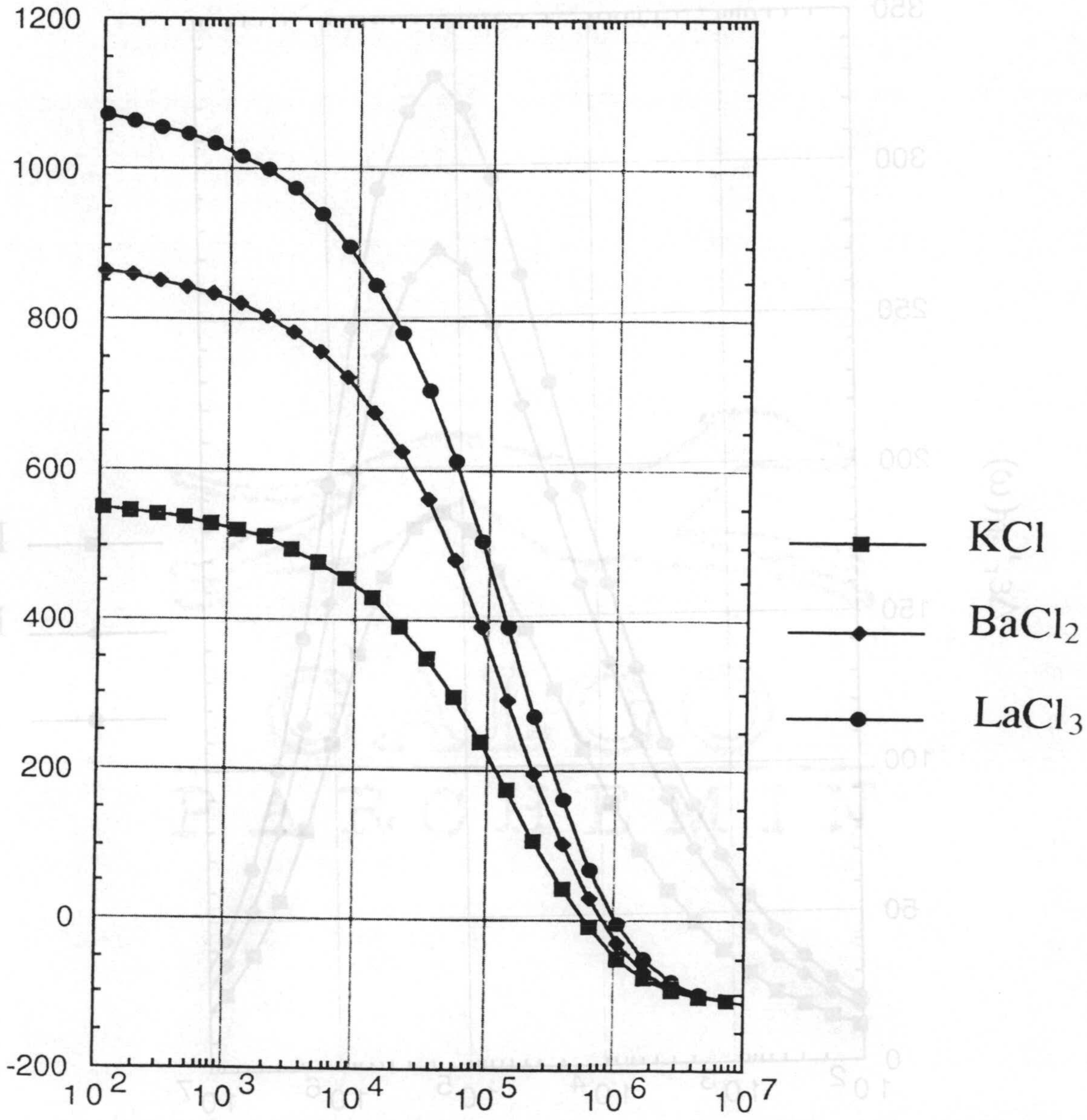


·Fig.IV.2.10. Representación frente a la frecuencia de $\Delta K_{eff}/K^{\infty}$ para suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de valencia creciente con $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV.

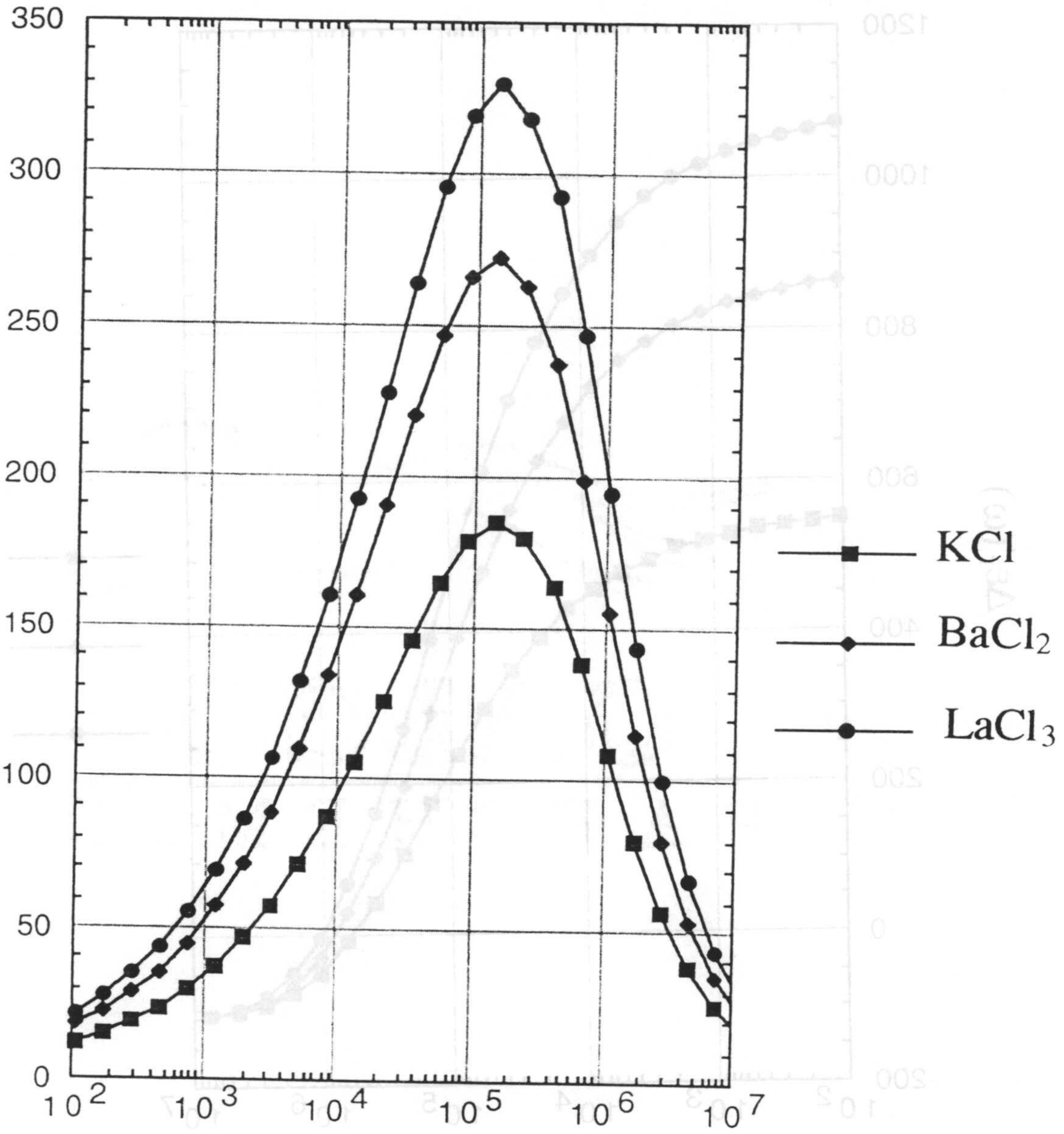
Por otro lado, la carga almacenada en la doble capa disminuye en las mismas condiciones (ver Apéndice IV). La disminución de la concentración de contraiones al aumentar la valencia del coion para κa fijo, unido al mayor peso específico que tienen los contraiones en la conductividad incremental de las teorías dieléctricas que incorporan el modelo de Gouy-Chapman de doble capa difusa (véase el Apdo.II.2.1.a), justifican el comportamiento de las curvas de la Fig.IV.2.10, pues en ellas se pone de manifiesto el efecto de las partículas y sus dobles capas. Queda patente que la polarización de la doble capa se debe al desplazamiento de la nube iónica, tanto de contraiones como de coiones.

En la Fig.IV.2.11 observamos un efecto interesante. Aunque el incremento de conductividad efectivo normalizado se hace más negativo al aumentar la valencia del coion, la polarizabilidad del sistema aumenta al hacerlo esta valencia. Su probable explicación reside en la mayor capacidad de transporte de carga de los coiones de mayor valencia, lo que provoca un incremento de la magnitud $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$, superando al efecto contrario de la disminución de la carga almacenada en la doble capa (ver Apéndice IV) y de la menor densidad iónica en el equilibrio de los coiones de la doble capa al aumentar su valencia para κa fijo. La consecuencia inmediata es un aumento de las pérdidas dieléctricas asociadas a los procesos de relajación de la nube iónica en la doble capa (ver Fig.IV.2.12), correlativo con la magnitud de las diferencias entre los valores de baja y alta frecuencia de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$. Como se verá más adelante, este aumento de las pérdidas dieléctricas con el crecimiento de la valencia del coion justifica el superior incremento de la magnitud $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ (Fig.IV.2.10) en la zona de alta frecuencia, con la valencia de éste. La identificación de la información de la magnitud $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ con las pérdidas dieléctricas (CARRIQUE y col., 1993) se analizará en los siguientes Apartados. Finalmente las frecuencias de relajación aproximadas son prácticamente coincidentes al ser κa y λ fijos en la ecuación [IV.1].

En el siguiente grupo de Figuras IV.2.13-15, se estudian suspensiones con ζ=50 mV y κa=10 para soluciones electrolíticas del mismo coion (Ba^{2+}) y diferentes contraiones de igual valencia (Cl^-, NO_3^- y $C_2H_3O_2^-$). Como podemos comprobar en el Apéndice IV, la carga almacenada en la doble capa para estos tres casos es la misma. Los efectos cuantitativos asignados a la diferente naturaleza de los contraiones son enormemente inferiores a todos los casos tratados anteriormente. Los cambios observados en la Fig.IV.2.13, se deben básicamente a la imposición de κa=10 fijo pues para esta situación la



·Fig.IV.2.11. Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r'$ para suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de valencia creciente con $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV.

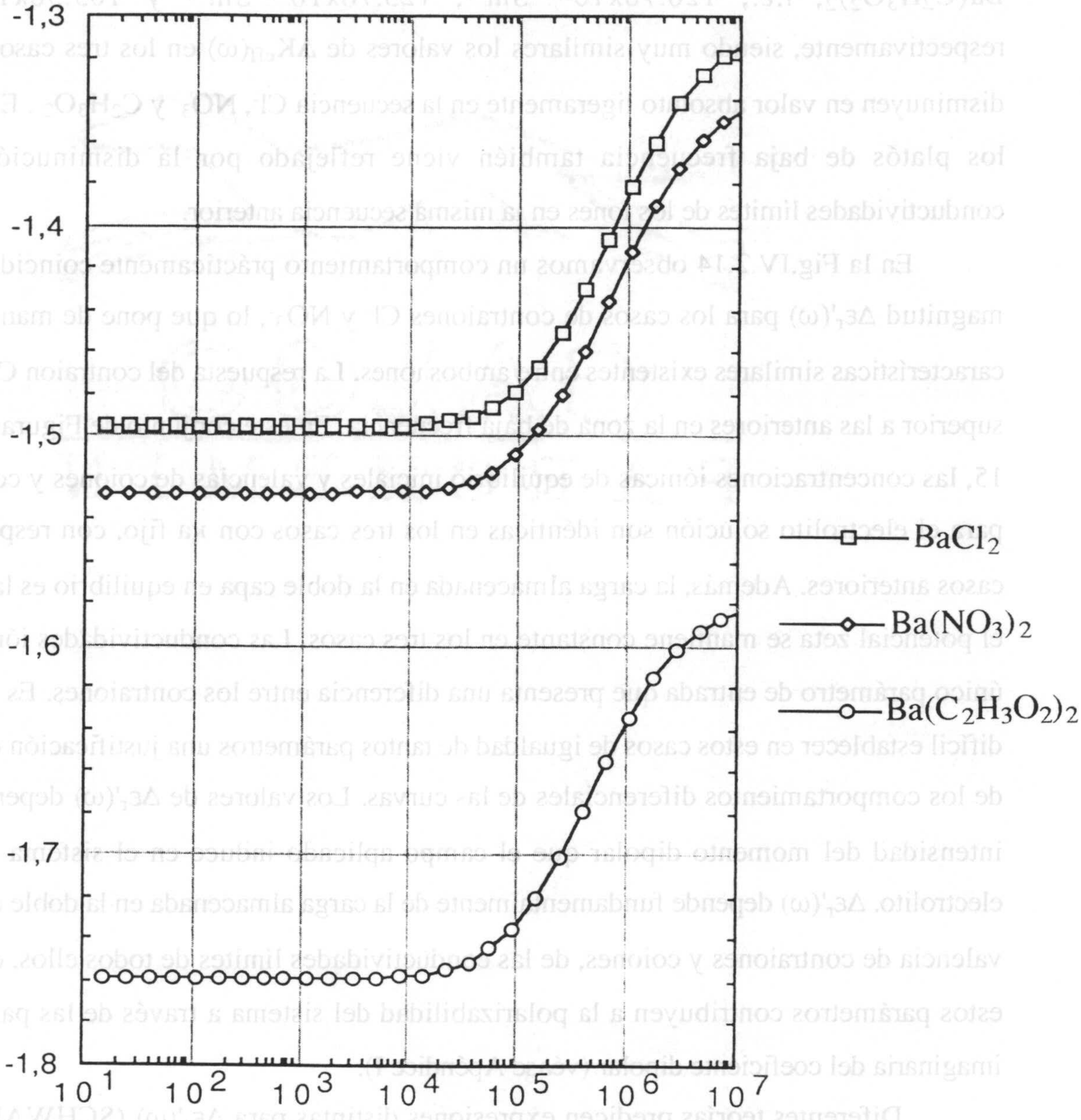


•**Fig.IV.2.12.** Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r''_{eff}$ para suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de valencia creciente con $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV.

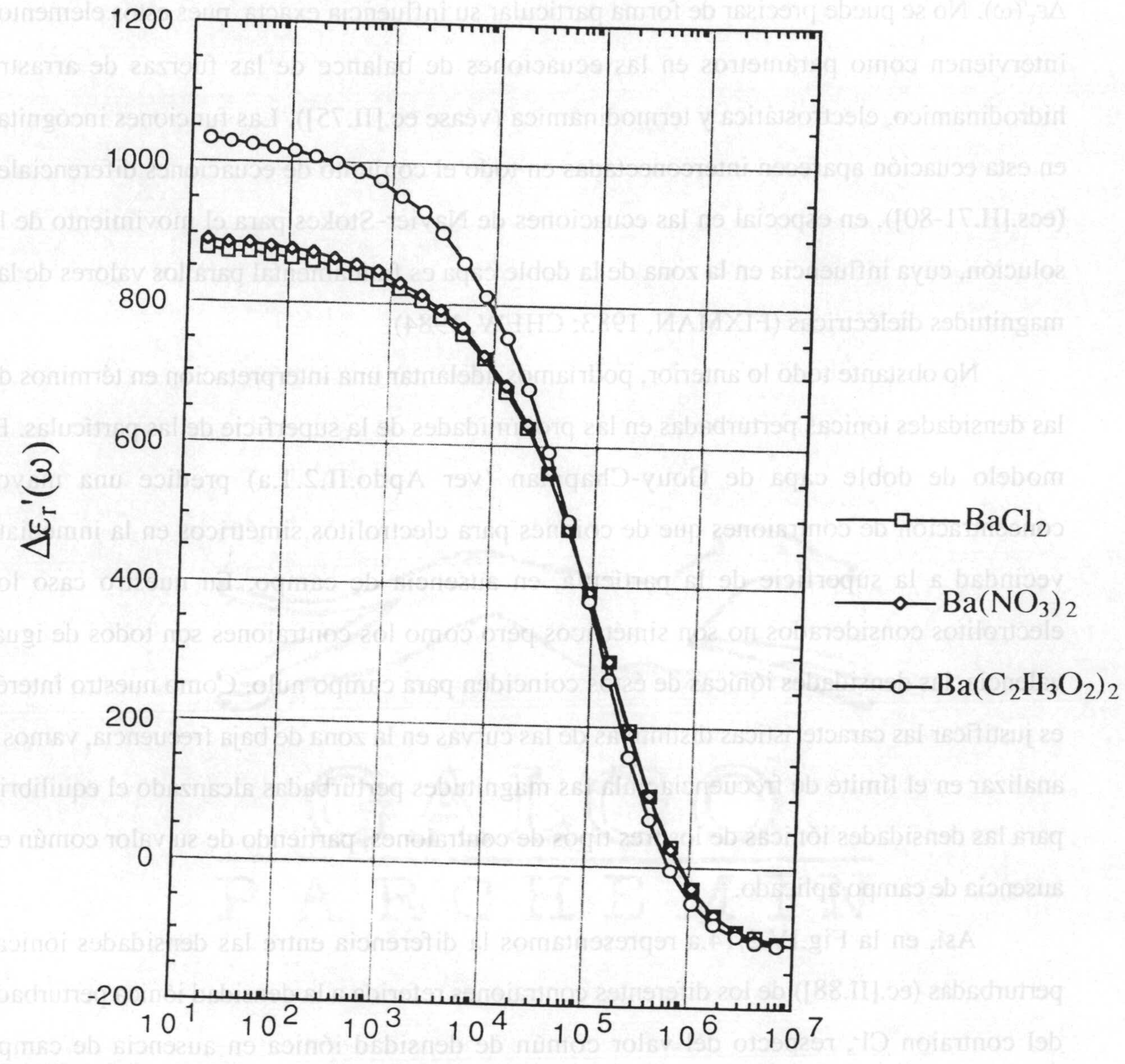
magnitud K^{∞} para los sistemas $BaCl_2$ y $Ba(NO_3)_2$ es bastante diferente de la del sistema $Ba(C_2H_3O_2)_2$, *i.e.*, $126.78x10^{-4}$ Sm^{-1}, $123.76x10^{-4}$ Sm^{-1} y $105.38x10^{-4}$ Sm^{-1} respectivamente, siendo muy similares los valores de $\Delta K_{eff}(\omega)$ en los tres casos, aunque disminuyen en valor absoluto ligeramente en la secuencia Cl^-, NO_3^- y $C_2H_3O_2^-$. El orden de los platós de baja frecuencia también viene reflejado por la disminución de las conductividades límites de los iones en la misma secuencia anterior.

En la Fig.IV.2.14 observamos un comportamiento prácticamente coincidente en la magnitud $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ para los casos de contraiones Cl^- y NO_3^-, lo que pone de manifiesto las características similares existentes entre ambos iones. La respuesta del contraion $C_2H_3O_2^-$ es superior a las anteriores en la zona de baja frecuencia. En este conjunto de Figuras IV.2.13-15, las concentraciones iónicas de equilibrio iniciales y valencias de coiones y contraiones para el electrolito solución son idénticas en los tres casos con κa fijo, con respecto a los casos anteriores. Además, la carga almacenada en la doble capa en equilibrio es la misma y el potencial zeta se mantiene constante en los tres casos. Las conductividades iónicas es el único parámetro de entrada que presenta una diferencia entre los contraiones. Es realmente difícil establecer en estos casos de igualdad de tantos parámetros una justificación categórica de los comportamientos diferenciales de las curvas. Los valores de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ dependen de la intensidad del momento dipolar que el campo aplicado induce en el sistema partícula-electrolito. $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ depende fundamentalmente de la carga almacenada en la doble capa, de la valencia de contraiones y coiones, de las conductividades límites de todos ellos, etc. Todos estos parámetros contribuyen a la polarizabilidad del sistema a través de las partes real e imaginaria del coeficiente dipolar (véase Apéndice I).

Diferentes teorías predicen expresiones distintas para $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ (SCHWARZ, 1962; SCHURR, 1964; SPRINGER, 1979; DUKHIN y SHILOV, 1974; O'BRIEN, 1982; FIXMAN, 1983) pero en todas ellas la magnitud de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ depende en general de los anteriores parámetros y de forma complicada en particular, de los coeficientes característicos de los iones tales como los de difusión. En condiciones de igualdad de potencial zeta, valencia de los iones, concentraciones iónicas de partida en la solución a través de κ, carga de la doble capa en el equilibrio, etc., los diferentes coeficientes de difusión, en el caso que nos ocupa de los contraiones, o si queremos los diferentes valores de los coeficientes de arrastre, o de la movilidad iónica, o de las conductividades límites iónicas, son los únicos



•**Fig.IV.2.13.** Representación frente a la frecuencia de $\Delta K_{eff}/K^{\infty}$ para suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de la misma valencia con $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV.



•**Fig.IV.2.14.** Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r'$ para suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de la misma valencia con $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV.

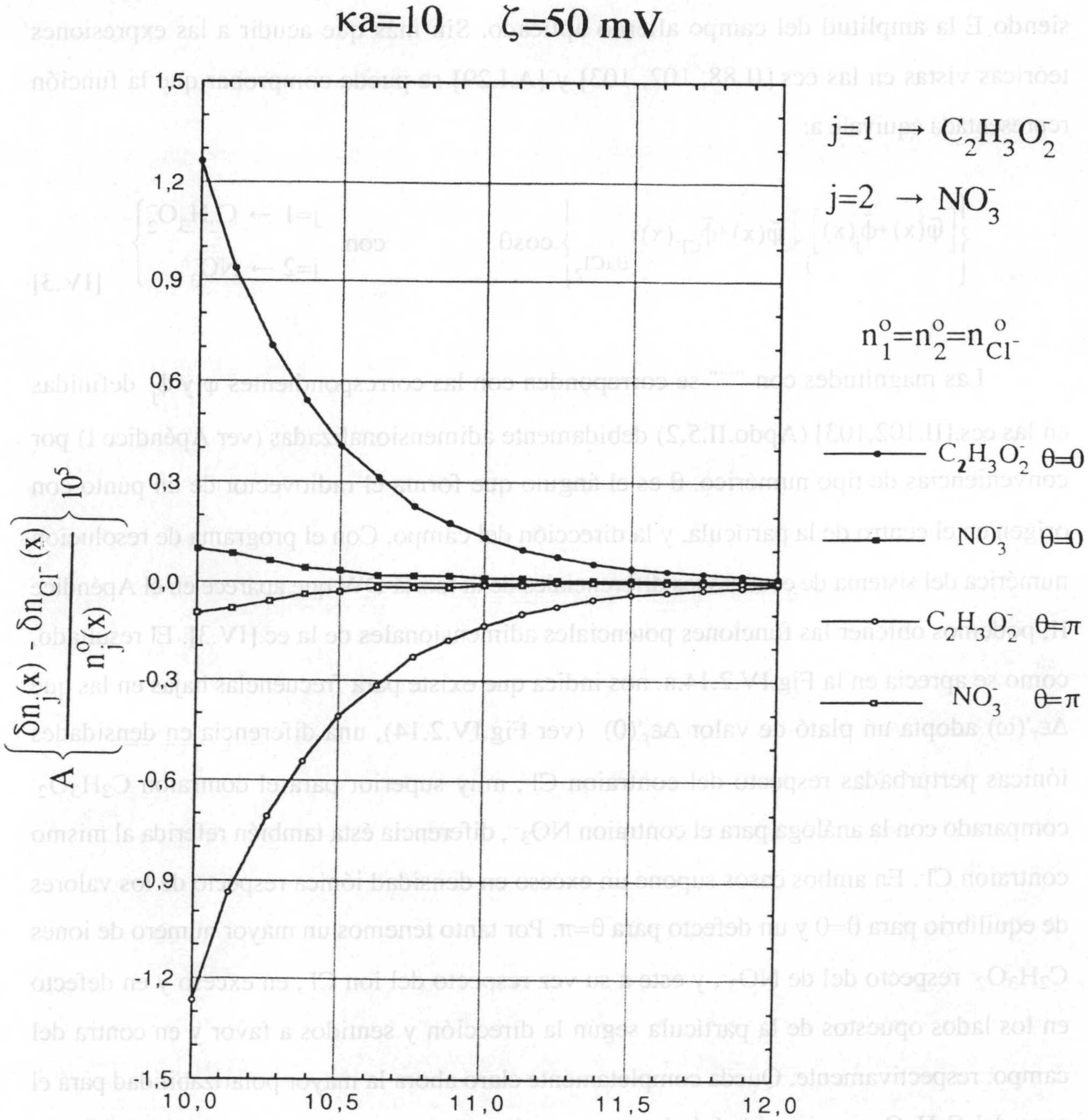
responsables de los cambios en magnitud observados en la zona de baja frecuencia para $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$. No se puede precisar de forma particular su influencia exacta, pues estos elementos intervienen como parámetros en las ecuaciones de balance de las fuerzas de arrastre hidrodinámico, electrostática y termodinámica (véase ec.[II.75]). Las funciones incógnitas en esta ecuación aparecen interconectadas en todo el conjunto de ecuaciones diferenciales (ecs.[II.71-80]), en especial en las ecuaciones de Navier-Stokes para el movimiento de la solución, cuya influencia en la zona de la doble capa es fundamental para los valores de las magnitudes dieléctricas (FIXMAN, 1983; CHEW, 1984).

No obstante todo lo anterior, podríamos adelantar una interpretación en términos de las densidades iónicas perturbadas en las proximidades de la superficie de las partículas. El modelo de doble capa de Gouy-Chapman (ver Apdo.II.2.1.a) predice una mayor concentración de contraiones que de coiones para electrolitos simétricos en la inmediata vecindad a la superficie de la partícula, en ausencia de campo. En nuestro caso los electrolitos considerados no son simétricos pero como los contraiones son todos de igual valencia, las densidades iónicas de éstos coinciden para campo nulo. Como nuestro interés es justificar las características distintivas de las curvas en la zona de baja frecuencia, vamos a analizar en el límite de frecuencia nula las magnitudes perturbadas alcanzado el equilibrio para las densidades iónicas de los tres tipos de contraiones, partiendo de su valor común en ausencia de campo aplicado.

Así, en la Fig.IV.2.14.a representamos la diferencia entre las densidades iónicas perturbadas (ec.[II.88]) de los diferentes contraiones referida a la densidad iónica perturbada del contraion Cl^-, respecto del valor común de densidad iónica en ausencia de campo (ec.[II.80]), frente a la distancia reducida $x=\kappa r$ a la superficie de la partícula, y para los casos de dirección y sentido a favor y en contra del campo aplicado, *i.e.*, $\theta=0$ y $\theta=\pi$ respectivamente, para frecuencia nula. Esta magnitud toma la forma:

$$A\left\{\frac{\delta n_j(r) - \delta n_{Cl^-}(r)}{n_j^o(r)}\right\} \quad \text{con} \quad \left.\begin{array}{ll} j=1 & \rightarrow C_2H_3O_2^- \\ j=2 & \rightarrow NO_3^- \end{array}\right\} \quad n_1^o=n_2^o=n_{Cl^-}^o$$

$$A=\frac{(\kappa a)\, K_B T\, 10^5}{E\, a\, e} \qquad [IV.2]$$



•**Fig.IV.2.14.a.** Diferencia entre las densidades iónicas perturbadas de los diferentes contraiones del sistema de la Fig.IV.2.14., referida a la densidad iónica perturbada del contraion Cl^-, respecto del valor común de densidad iónica en ausencia de campo, frente a la distancia reducida $x=\kappa r$ a la superficie de la partícula, y para los casos de dirección y sentido a favor ($\theta=0$) y en contra ($\theta=\pi$) del campo aplicado para frecuencia nula.

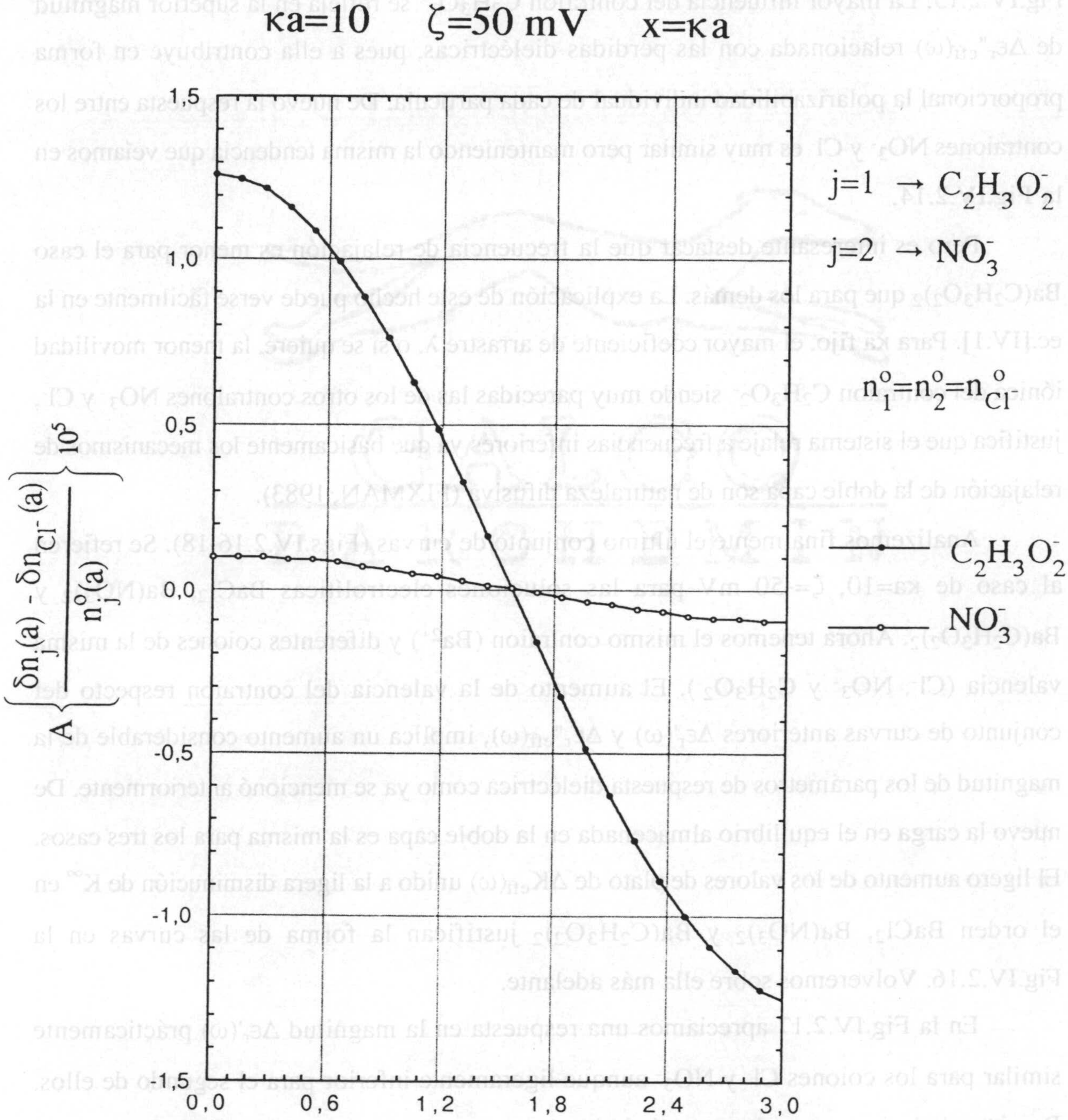
siendo E la amplitud del campo alterno aplicado. Sin más que acudir a las expresiones teóricas vistas en las ecs.[II.88, 102, 103] y [A.I.29] se puede comprobar que la función representada equivale a:

$$\left\{\left[\tilde{\psi}(x)+\tilde{\phi}_j(x)\right]_j-\left[\tilde{\psi}(x)+\tilde{\phi}_{Cl^-}(x)\right]_{BaCl_2}\right\}\cos\theta \qquad \text{con} \quad \begin{matrix} j=1 \rightarrow C_2H_3O_2^- \\ j=2 \rightarrow NO_3^- \end{matrix} \qquad [IV.3]$$

Las magnitudes con "~" se correponden con las correspondientes ψ y ϕ_j definidas en las ecs.[II.102,103] (Apdo.II.5.2) debidamente adimensionalizadas (ver Apéndice I) por conveniencias de tipo numérico. θ es el ángulo que forma el radiovector de un punto con orígen en el centro de la partícula, y la dirección del campo. Con el programa de resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales de la teoría DW que aparece en el Apéndice II, podemos obtener las funciones potenciales adimensionales de la ec.[IV.3]. El resultado, como se aprecia en la Fig.IV.2.14.a, nos indica que existe para frecuencias bajas en las que $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ adopta un plató de valor $\Delta\varepsilon_r'(0)$ (ver Fig.IV.2.14), una diferencia en densidades iónicas perturbadas respecto del contraion Cl^-, muy superior para el contraion $C_2H_3O_2^-$ comparado con la análoga para el contraion NO_3^-, diferencia ésta también referida al mismo contraion Cl^-. En ambos casos supone un exceso en densidad iónica respecto de los valores de equilibrio para $\theta=0$ y un defecto para $\theta=\pi$. Por tanto tenemos un mayor número de iones $C_2H_3O_2^-$ respecto del de NO_3^-, y éste a su vez respecto del ion Cl^-, en exceso y en defecto en los lados opuestos de la partícula según la dirección y sentidos a favor y en contra del campo, respectivamente. Queda completamente claro ahora la mayor polarizabilidad para el caso del $C_2H_3O_2^-$, en igualdad de los otros parámetros, que se imprime a la partícula con respecto a los otros dos contraiones, lo que justifica la configuración de los platós de baja frecuencia para $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ (ver Fig.IV.2.14).

En la Fig.IV.2.14.b podemos ver como se distribuyen las densidades iónicas perturbadas para $x=\kappa a$ alrededor de la partícula a través del ángulo θ. Se aprecia claramente la desigual distribución iónica perturbada entre los dos lados de la partícula, para los distintos contraiones, siendo notablemente superior para cada ángulo la del $C_2H_3O_2^-$ frente a la del NO_3^-, referidas ambas a la del Cl^-.

Con todo lo anterior, se justifica perfectamente la forma de las curvas de la



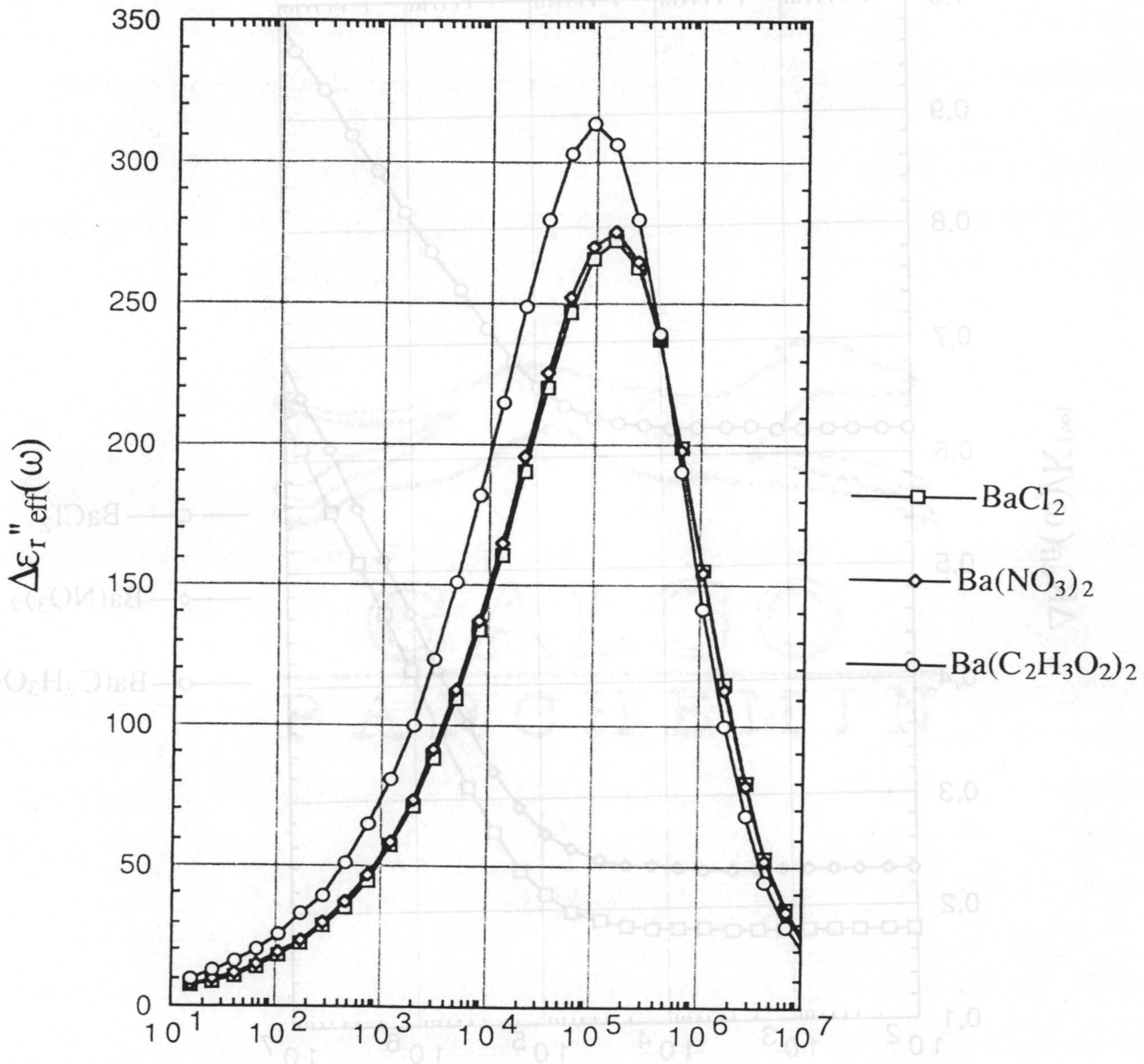
•**Fig.IV.2.14.b.** Distribución con el ángulo θ de la diferencia en densidades iónicas perturbadas de la Fig.IV.2.14.a., alrededor de la partícula para x=κa y para el mismo sistema de la Fig.IV.2.14.

Fig.IV.2.15. La mayor influencia del contraion $C_2H_3O_2^-$ se refleja en la superior magnitud de $\Delta\varepsilon_r"_{eff}(\omega)$ relacionada con las pérdidas dieléctricas, pues a ella contribuye en forma proporcional la polarizabilidad individual de cada partícula. De nuevo la respuesta entre los contraiones NO_3^- y Cl^- es muy similar pero manteniendo la misma tendencia que veíamos en la Fig.IV.2.14.

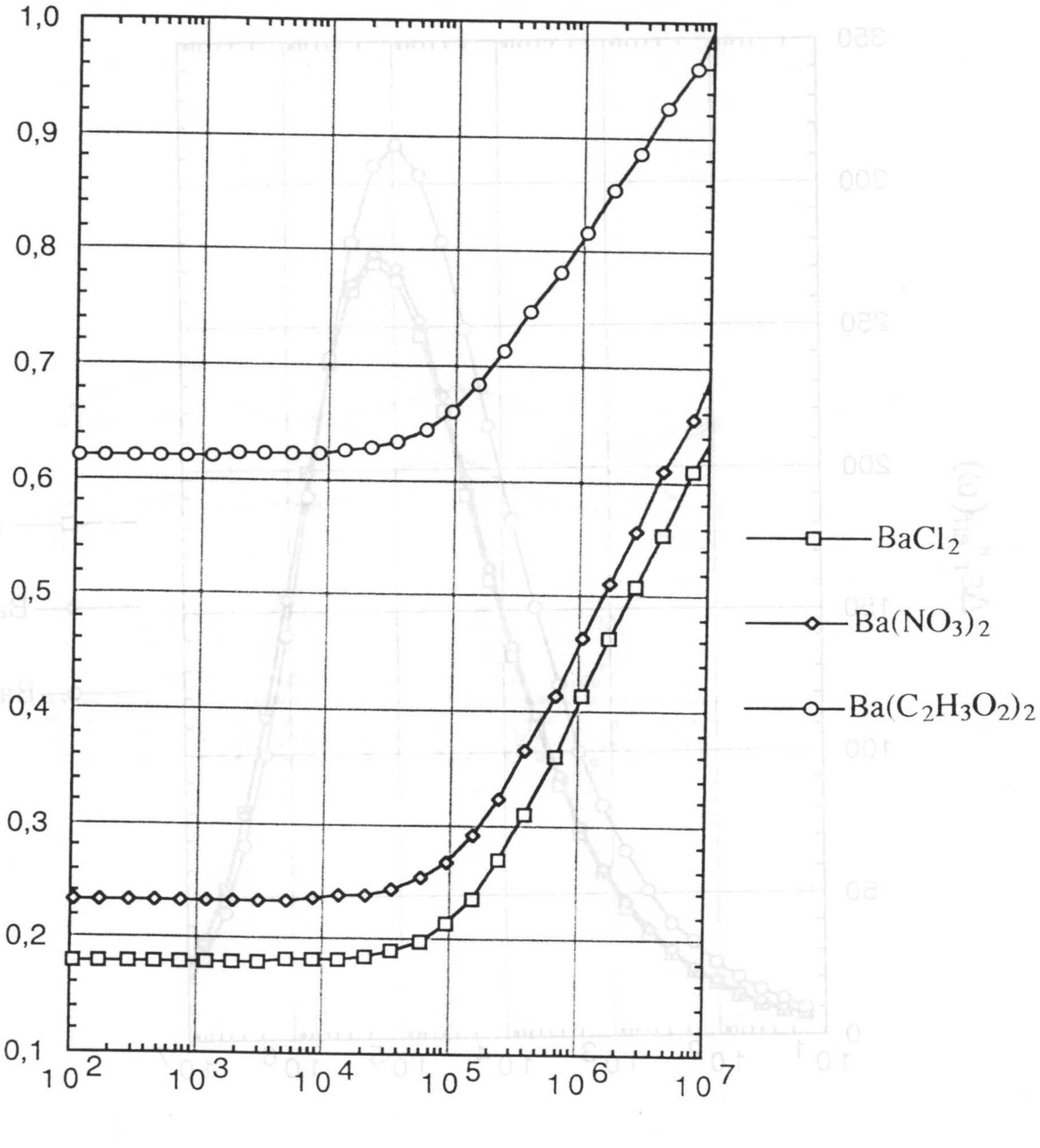
Pero es interesante destacar que la frecuencia de relajación es menor para el caso $Ba(C_2H_3O_2)_2$ que para los demás. La explicación de este hecho puede verse fácilmente en la ec.[IV.1]. Para κa fijo, el mayor coeficiente de arrastre λ, o si se quiere, la menor movilidad iónica del contraion $C_2H_3O_2^-$ siendo muy parecidas las de los otros contraiones NO_3^- y Cl^-, justifica que el sistema relaje a frecuencias inferiores ya que básicamente los mecanismos de relajación de la doble capa son de naturaleza difusiva (FIXMAN, 1983).

Analizemos finalmente el último conjunto de curvas (Figs.IV.2.16-18). Se refieren al caso de κa=10, ζ=-50 mV para las soluciones electrolíticas $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ y $Ba(C_2H_3O_2)_2$. Ahora tenemos el mismo contraion (Ba^{2+}) y diferentes coiones de la misma valencia (Cl^-, NO_3^- y $C_2H_3O_2^-$). El aumento de la valencia del contraion respecto del conjunto de curvas anteriores $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y $\Delta\varepsilon_r"_{eff}(\omega)$, implica un aumento considerable de la magnitud de los parámetros de respuesta dieléctrica como ya se mencionó anteriormente. De nuevo la carga en el equilibrio almacenada en la doble capa es la misma para los tres casos. El ligero aumento de los valores de plató de $\Delta K_{eff}(\omega)$ unido a la ligera disminución de K^∞ en el orden $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ y $Ba(C_2H_3O_2)_2$ justifican la forma de las curvas en la Fig.IV.2.16. Volveremos sobre ella más adelante.

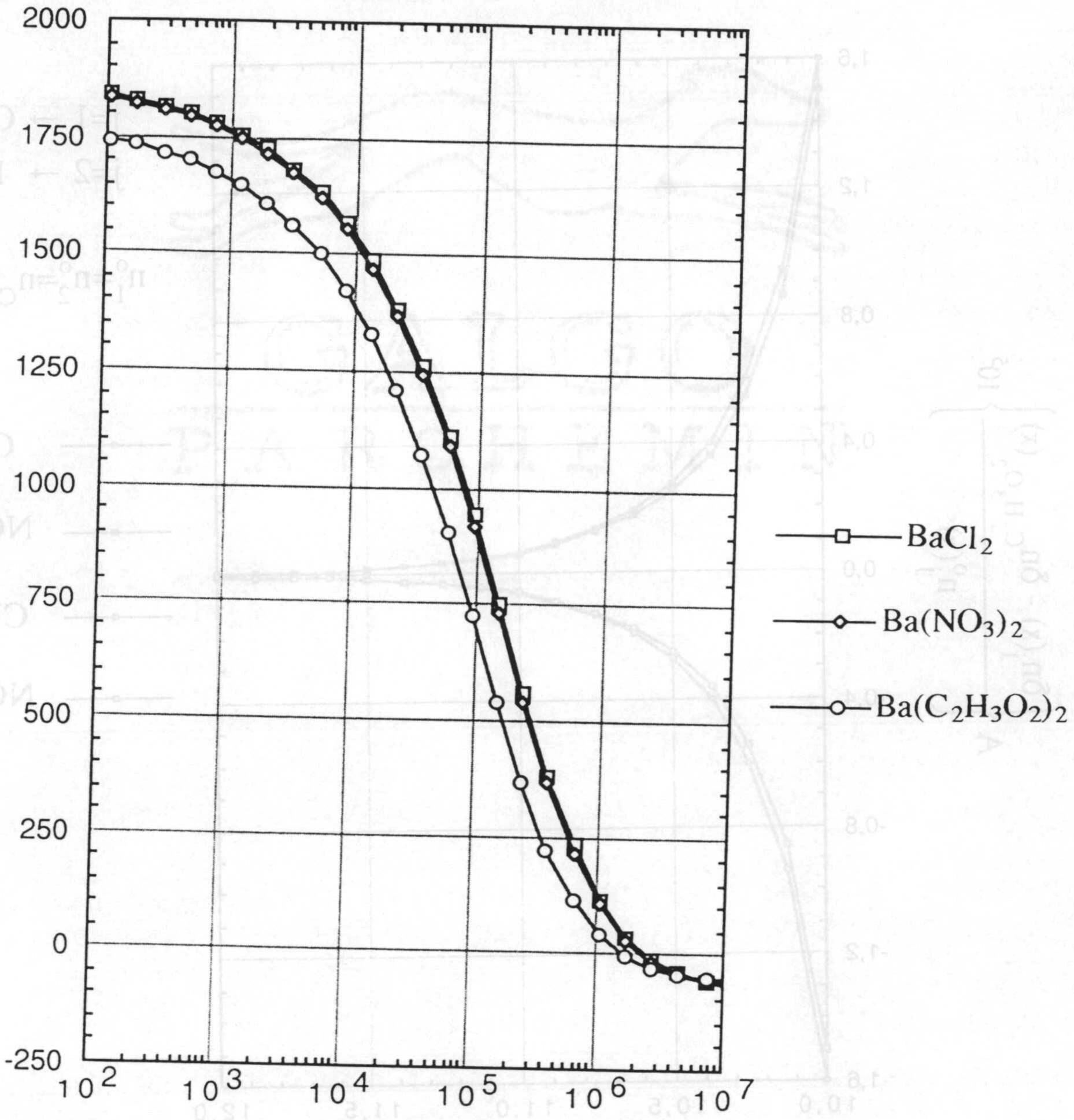
En la Fig.IV.2.17 apreciamos una respuesta en la magnitud $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ prácticamente similar para los coiones Cl^- y NO_3^- aunque ligeramente inferior para el segundo de ellos. Por otro lado, es marcadamente inferior la respuesta para el coion $C_2H_3O_2^-$. Si nos ayudamos de las curvas de las Figs.IV.2.17.a-b, podemos interpretar dichas respuestas. En la Fig.IV.2.17.a representamos para frecuencia nula la diferencia en densidades iónicas perturbadas, ahora respecto del valor que presenta para el coion $C_2H_3O_2^-$ (análoga a la ecuación [IV.2] pero para este coion), en función de la distancia a la superficie de la partícula para las direcciones a favor y en contra del campo aplicado (θ=0 y θ=π respectivamente). Es notable esta diferencia y muy similar para los coiones Cl^- y NO_3^- siendo ligeramente superior para el Cl^-. Por tanto, tendremos una mayor influencia sobre la



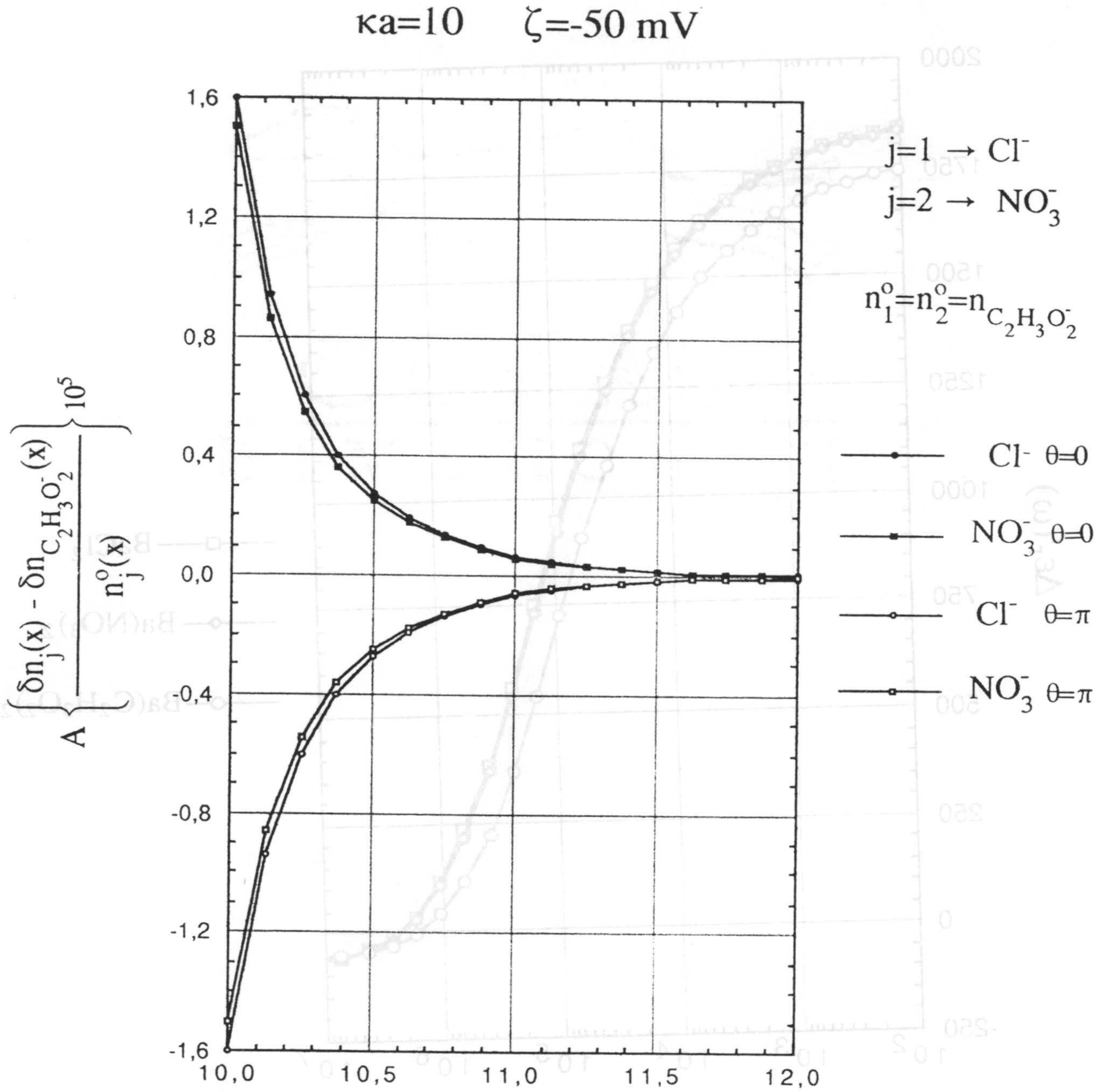
·Fig.IV.2.15. Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r''_{eff}$ para suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de la misma valencia con $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV.



•**Fig.IV.2.16.** Representación frente a la frecuencia de $\Delta K_{eff}/K^{\infty}$ para suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de la misma valencia con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.



·**Fig.IV.2.17.** Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r'$ para suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de la misma valencia con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.



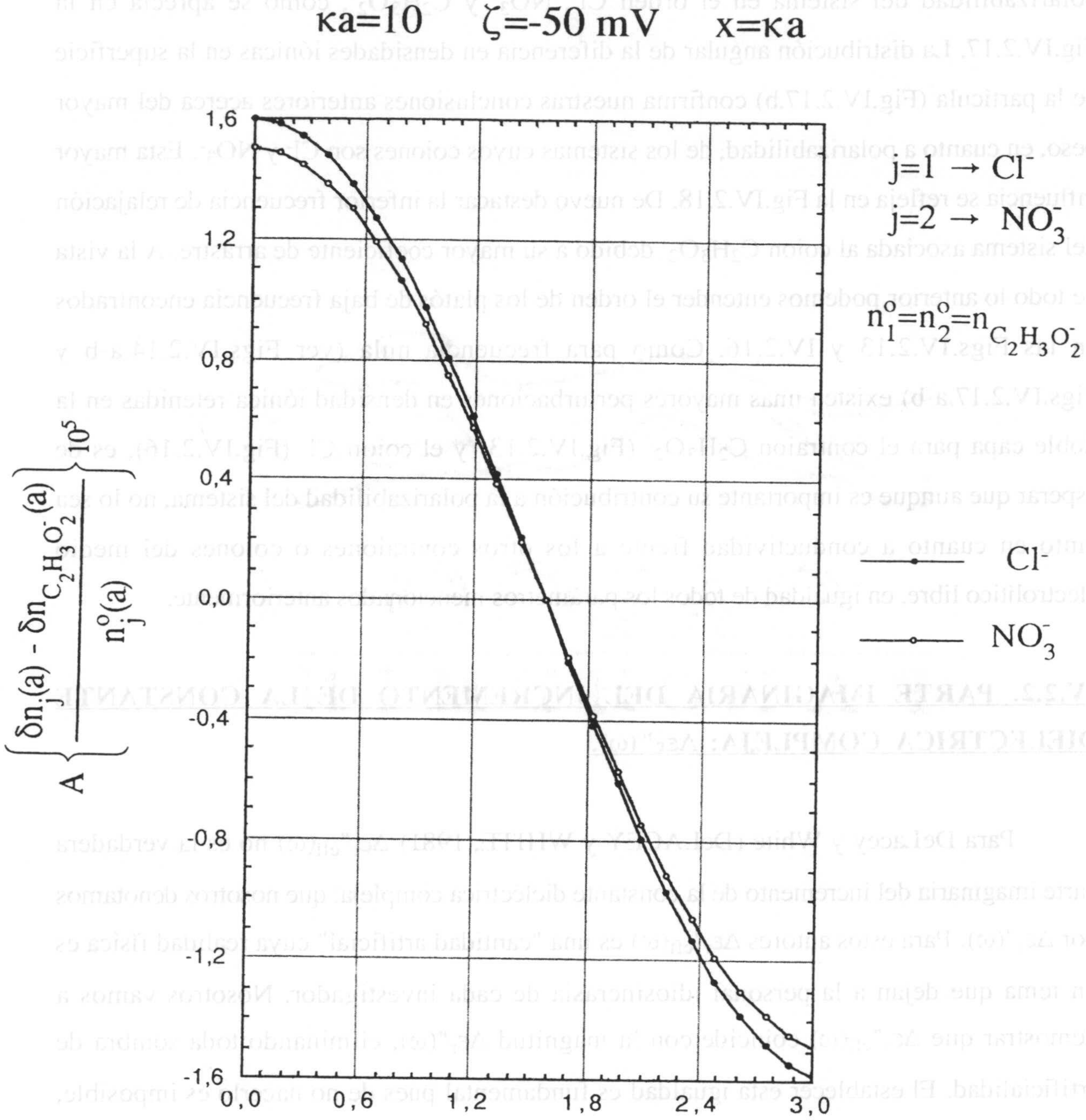
·Fig.IV.2.17.a. Diferencia entre las densidades iónicas perturbadas de los diferentes contraiones del sistema de la Fig.IV.2.17., referida a la densidad iónica perturbada del coion $C_2H_3O_2^-$, respecto del valor estático común de densidad iónica, frente a la distancia reducida $x=\kappa r$ a la superficie de la partícula, y para dirección y sentido a favor ($\theta=0$) y en contra ($\theta=\pi$) del campo aplicado para frecuencia nula.

polarizabilidad del sistema en el orden Cl^-, NO_3^- y $C_2H_3O_2^-$, como se aprecia en la Fig.IV.2.17. La distribución angular de la diferencia en densidades iónicas en la superficie de la partícula (Fig.IV.2.17.b) confirma nuestras conclusiones anteriores acerca del mayor peso, en cuanto a polarizabilidad, de los sistemas cuyos coiones son Cl^- y NO_3^-. Esta mayor influencia se refleja en la Fig.IV.2.18. De nuevo destacar la inferior frecuencia de relajación del sistema asociada al coion $C_2H_3O_2^-$ debido a su mayor coeficiente de arrastre. A la vista de todo lo anterior podemos entender el orden de los platós de baja frecuencia encontrados en las Figs.IV.2.13 y IV.2.16. Como para frecuencia nula (ver Figs.IV.2.14.a-b y Figs.IV.2.17.a-b) existen unas mayores perturbaciones en densidad iónica retenidas en la doble capa para el contraion $C_2H_3O_2^-$ (Fig.IV.2.13) y el coion Cl^- (Fig.IV.2.16), es de esperar que aunque es importante su contribución a la polarizabilidad del sistema, no lo sea tanto en cuanto a conductividad frente a los otros contraiones o coiones del medio electrolítico libre, en igualdad de todos los parámetros mencionados anteriormente.

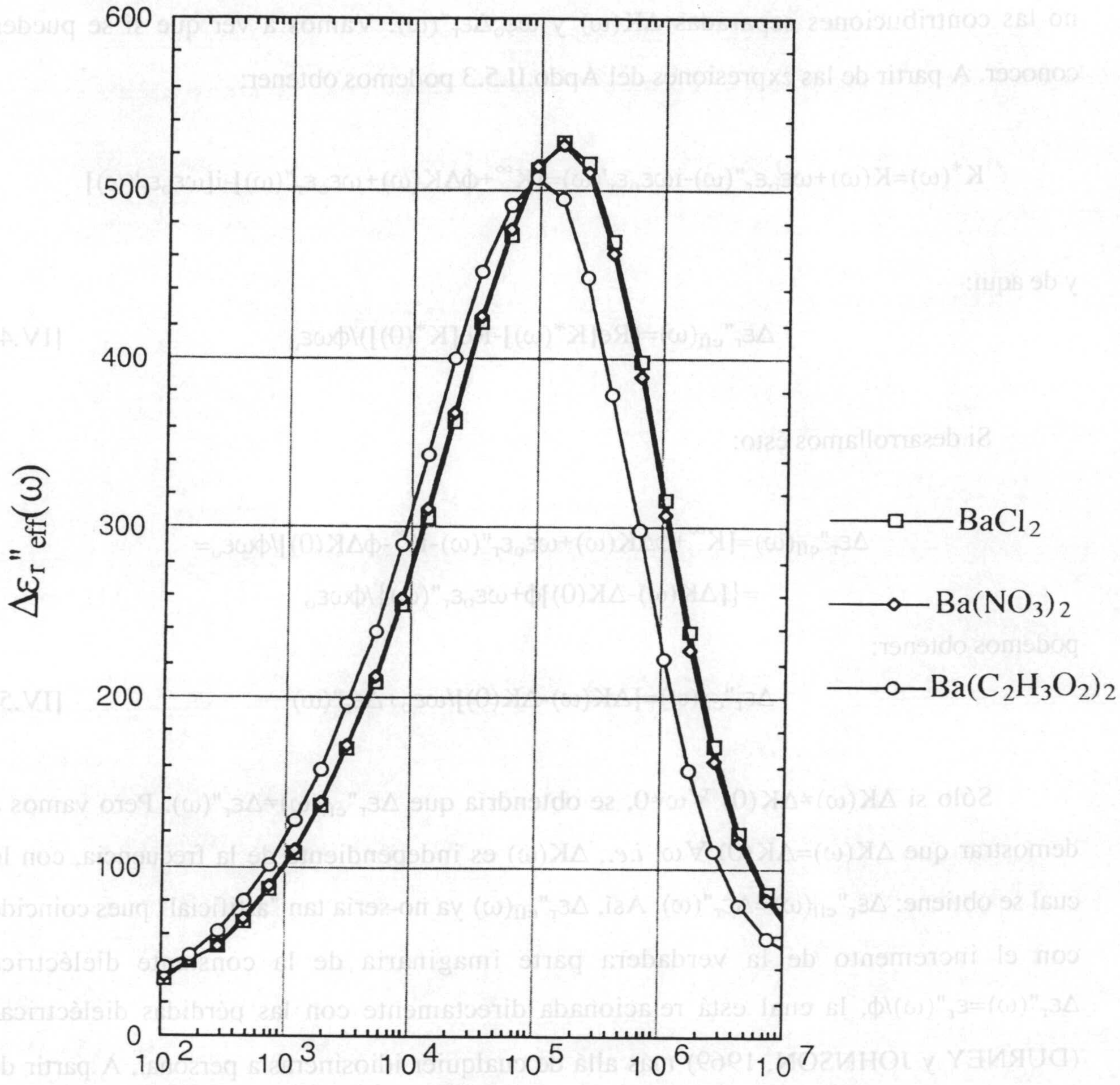
IV.2.2. PARTE IMAGINARIA DEL INCREMENTO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA: $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$.

Para DeLacey y White (DeLACEY y WHITE, 1981) $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ no es la verdadera parte imaginaria del incremento de la constante dieléctrica compleja, que nosotros denotamos por $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$. Para estos autores $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ es una "cantidad artificial" cuya realidad física es un tema que dejan a la personal idiosincrasia de cada investigador. Nosotros vamos a demostrar que $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ coincide con la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$, eliminando toda sombra de artificialidad. El establecer esta igualdad es fundamental pues de no hacerlo es imposible, como así aseguran DeLacey y White (DeLACEY y WHITE, 1981), separar las contribuciones a $Re[\Delta K^*(\omega)]$, *i.e.*, $\Delta K(\omega)$ y $\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)$. Como sabemos, la teoría DW proporciona las partes real e imaginaria de $\Delta K^*(\omega)$, representando esta magnitud la variación en la conductividad compleja debida a la presencia en el medio de una cierta fracción de volumen de partículas con sus dobles capas:

$$\Delta K^*(\omega)=\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)-i\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r'(\omega) \qquad [II.121]$$



•**Fig.IV.2.17.b.** Distribución con el ángulo θ de la diferencia en densidades iónicas perturbadas de la Fig.IV.2.17.a., alrededor de la partícula para x=κa y para el mismo sistema de la Fig.IV.2.17.



•**Fig.IV.2.18.** Representación frente a la frecuencia de $\Delta\varepsilon_r''_{eff}$ para suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de la misma valencia con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.

Según DeLacey y White podemos conocer la magnitud $Re[\Delta K^*(\omega)]$ completa pero no las contribuciones separadas $\Delta K(\omega)$ y $\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)$. Vamos a ver que sí se pueden conocer. A partir de las expresiones del Apdo.II.5.3 podemos obtener:

$$K^*(\omega)=K(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)-i\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega)=[K^\infty+\phi\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)]-i[\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega)]$$

y de aquí:

$$\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)=(Re[K^*(\omega)]-Re[K^*(0)])/\phi\omega\varepsilon_o \qquad [IV.4]$$

Si desarrollamos ésto:

$$\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)=[K^\infty+\phi\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)-K^\infty-\phi\Delta K(0)]/\phi\omega\varepsilon_o=$$
$$=\{[\Delta K(\omega)-\Delta K(0)]\phi+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)\}/\phi\omega\varepsilon_o$$

podemos obtener:

$$\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)=[\Delta K(\omega)-\Delta K(0)]/\omega\varepsilon_o+\Delta\varepsilon_r''(\omega) \qquad [IV.5]$$

Sólo si $\Delta K(\omega)\neq\Delta K(0)\ \forall\omega\neq0$, se obtendría que $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)\neq\Delta\varepsilon_r''(\omega)$. Pero vamos a demostrar que $\Delta K(\omega)=\Delta K(0)\ \forall\omega$, *i.e.*, $\Delta K(\omega)$ es independiente de la frecuencia, con lo cual se obtiene: $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)=\Delta\varepsilon_r''(\omega)$. Así, $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ ya no sería tan "artificial" pues coincide con el incremento de la verdadera parte imaginaria de la constante dieléctrica $\Delta\varepsilon_r''(\omega)=\varepsilon_r''(\omega)/\phi$, la cual está relacionada directamente con las pérdidas dieléctricas (DURNEY y JOHNSON, 1969) más allá de cualquier idiosincrasia personal. A partir de aquí las contribuciones al incremento de la parte real de la conductividad compleja pueden separarse fácilmente.

Todo el problema radica en que DeLacey y White han introducido una dependencia adicional a priori con la frecuencia en el término $\Delta K(\omega)$ de la conductividad de la suspensión: $K^\infty+\phi\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)$, dependencia no relacionada con las pérdidas dieléctricas ya que éstas se asignan al término $\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)$. No existe realmente dependencia con la frecuencia en nuestra zona de estudio en la magnitud $K(\omega)=K^\infty+\phi\Delta K(\omega)$, pues $\Delta K(\omega)$ es independiente de la misma por construcción. Veamos ésto:

La densidad de corriente total $\mathbf{J_t}=K^*(\omega)\mathbf{E}=\mathbf{J_c}+\mathbf{J_d}=K(\omega)\mathbf{E}+i\omega\varepsilon_o\varepsilon_r^*(\omega)\mathbf{E}$, donde el

campo aplicado es $\mathbf{E}(t)=\mathbf{E}e^{-i\omega t}$ y $\varepsilon_r^*(\omega)=\varepsilon_r'(\omega)+i\varepsilon_r''(\omega)$ con la notación de la teoría DW (ver Apdo.II.5.3), y $\mathbf{J_c}$ y $\mathbf{J_d}$ las densidades de corriente de conducción y desplazamiento respectivamente. A partir de aquí podemos expresar la densidad de corriente total $\mathbf{J_t}$ como $\mathbf{J_t}=\{[K(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)]-i\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega)\}\mathbf{E}$. $Re[\mathbf{J_t}]=K(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)=Re[K^*(\omega)]$ determina densidades de corriente que están en fase con el campo eléctrico. Esta expresión implicaría que el término de conductividad en la corriente de conducción variase con la frecuencia, pero la realidad es que en la teoría DW el fasor $K(\omega)$ asociado a la corriente de conducción es realmente independiente de la frecuencia como así aparece en su artículo (DeLACEY y WHITE, 1981, pág. 2021).

Es usual en la bibliografía utilizar como definición de $\varepsilon_r''(\omega)$ la dada por DeLacey y White para $\varepsilon_r''_{eff}(\omega)=\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)/\phi$ (ver ec.[II.124]) con $K(\omega)$ independiente de la frecuencia y por tanto coincidente con el valor de conductividad en continua $K(0)$. No es de extrañar que se produzca la igualdad entre $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ e $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ pues $K(\omega)$ es independiente de la frecuencia en el rango de aplicabilidad de la teoría.

Por otro lado, se puede obtener de forma independiente la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ y compararla con los valores de $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ para las mismas condiciones teóricas. Como vimos en el Apdo.II.3.6, existe una interrelación entre las componentes real e imaginaria de la permitividad compleja, dado que ambas tienen su orígen en un mecanismo común de polarización (JONSCHER, 1983). Las ecuaciones de Kramers-Krönig para $\varepsilon_r^*(\omega)$ nos expresan esta relación (ver Apdo.II.3.6). La ecuación [II.52] en términos de la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$, nos queda:

$$\Delta\varepsilon_r''(\omega)=-\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty\frac{\Delta\varepsilon_r'(\omega')-\Delta\varepsilon_\infty}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega' \qquad [IV.6]$$

con la definición usual de $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ vista en la ecuación [II.116], siendo $\Delta\varepsilon_\infty$ el valor que toma $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ en la zona de plató de alta frecuencia. Para evitar problemas de divergencia de la integral se optó por calcular $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ a través de un paso intermedio mediante el cálculo previo de la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ definida en el Apdo.II.3.3 y su relación con las magnitudes dieléctricas $\varepsilon_r'(\omega)$ y $\varepsilon_r''(\omega)$ (ver ecs.[II.34-36]). El cálculo se hizo de la siguiente forma: a partir de la ec.[II.50] que en términos de magnitudes independientes de la

fracción de volumen toma la expresión:

$$\phi(t)=\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\Delta\varepsilon_r'(\omega)-\Delta\varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty}\cos\omega t\, d\omega \qquad [IV.7]$$

siendo $\Delta\varepsilon_s$ el valor que toma $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ en la zona de plató de baja frecuencia, se calcula $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ según la ec.[II.49] o bien

$$\Delta\varepsilon_r''(\omega)=(\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty)\int_0^{\infty}\phi(t)\,\mathrm{sen}\omega t\, dt \qquad [IV.8]$$

En el Apéndice V se detallan los programas de obtención de $\phi(t)$ a partir de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y de $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ a partir de $\phi(t)$. Dado que:

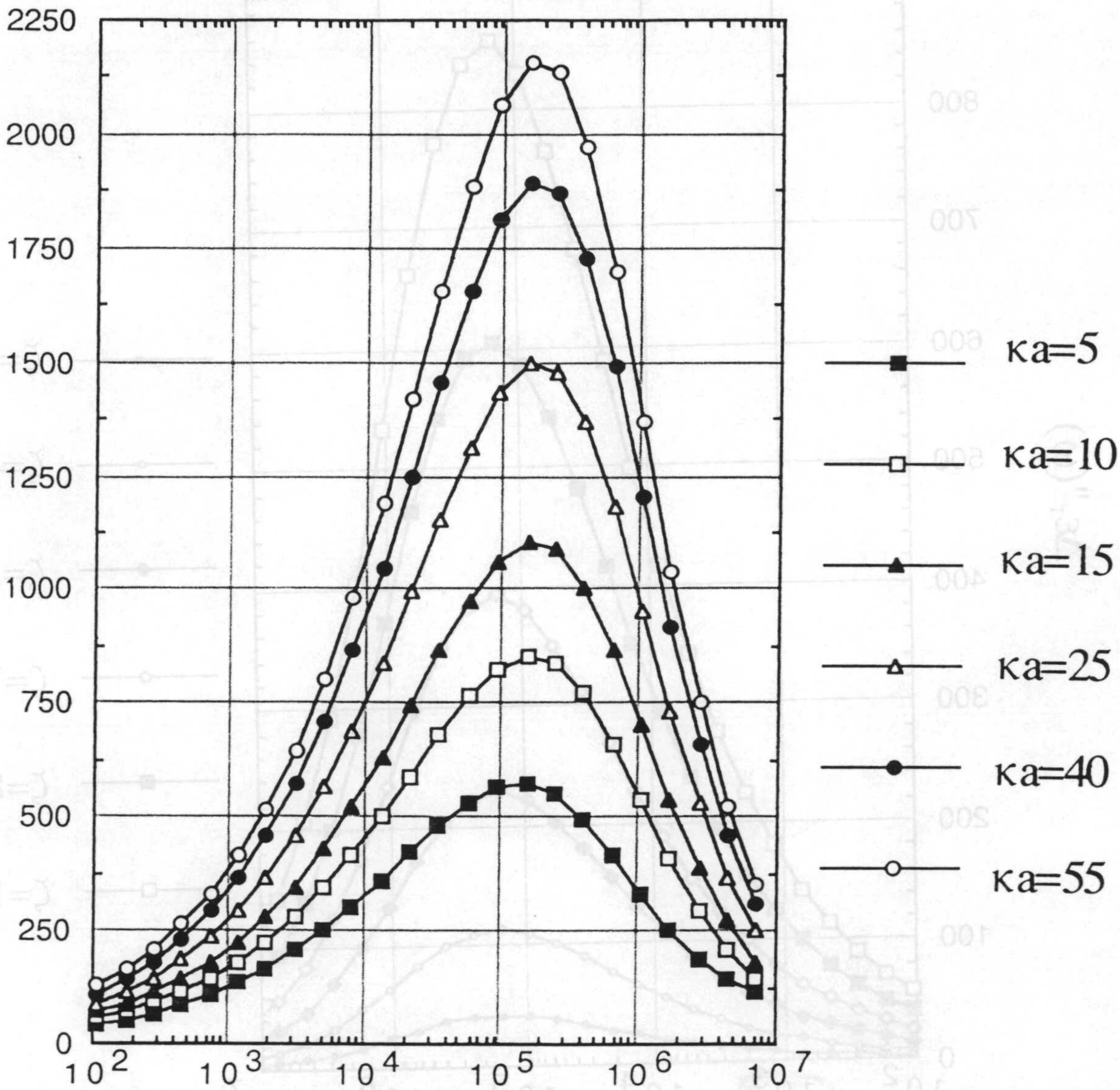
$$\Delta\varepsilon_r'(\omega)=\Delta\varepsilon_\infty+(\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty)\int_0^{\infty}\phi(t)\cos\omega t\, dt \qquad [IV.9]$$

también se detalla en el Apéndice V un programa de obtención de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ a partir de $\phi(t)$ previamente obtenido, para comprobar la reproducibilidad del espectro $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ de partida. Posteriormente veremos unas curvas de chequeo de estos programas en el Apéndice VI relativo a las corrientes de absorción (Apdo.II.3.4).

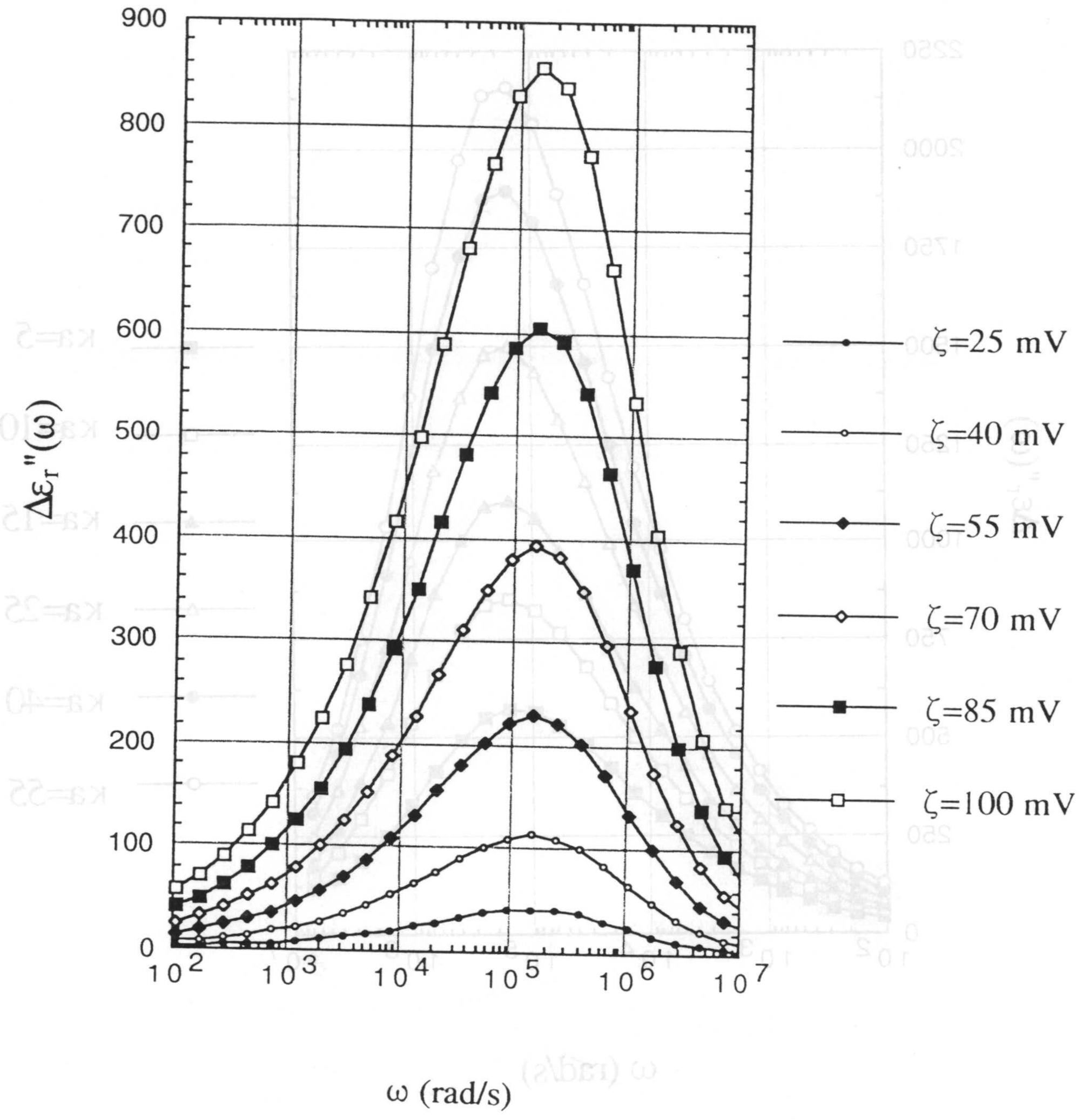
En las Figs.IV.2.19-21 representamos la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$, obtenida mediante el método anterior para las mismas condiciones ya analizadas en la magnitud $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$ (Figs.IV.2.3, 6 y 9). Como se ve el acuerdo es absoluto.

IV.2.3. DIAGRAMA DE COLE-COLE PARA EL INCREMENTO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA: $\Delta\varepsilon_r^*(\omega)$.

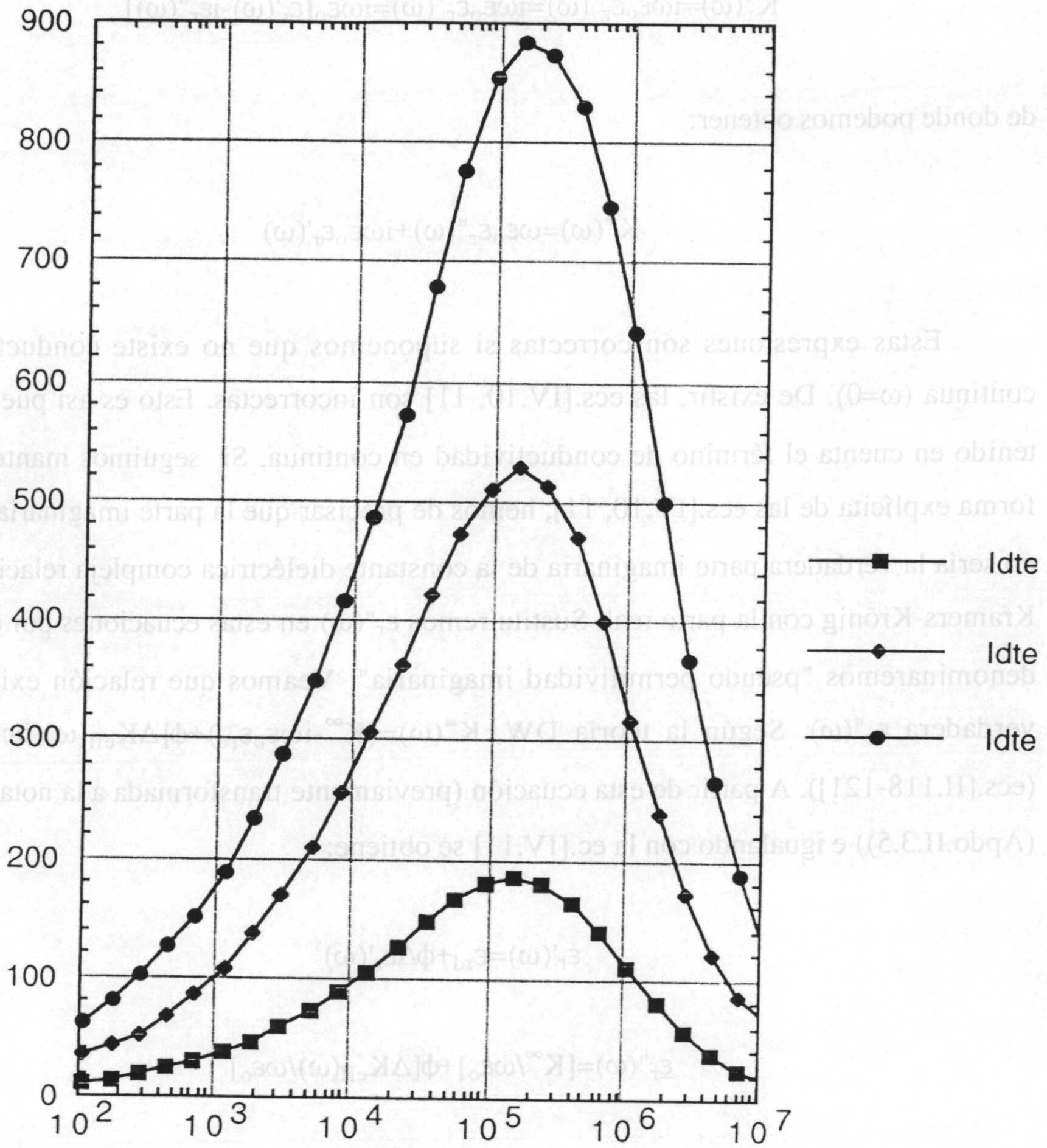
En numerosos textos aparece conectada la conductividad compleja $K^*(\omega)$ con la constante dieléctrica compleja $\varepsilon_r^*(\omega)$ mediante la expresión (notación usual en la bibliografía. Apdo.II.3.5):



·**Fig.IV.2.19.** Incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica de la suspensión en función de la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.



·Fig.IV.2.20. Incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica de la suspensión en función de la frecuencia para distintos valores de ζ con κa=10 y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.21.** Incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.

$$K^*(\omega)=i\omega\varepsilon_o\varepsilon_r^*(\omega)=i\omega\varepsilon_o\varepsilon_r^*(\omega)=i\omega\varepsilon_o[\varepsilon_r'(\omega)-i\varepsilon_r''(\omega)] \qquad [IV.10]$$

de donde podemos obtener:

$$K^*(\omega)=\omega\varepsilon_o\varepsilon_r''(\omega)+i\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega) \qquad [IV.11]$$

Estas expresiones son correctas si suponemos que no existe conductividad en continua (ω=0). De existir, las ecs.[IV.10, 11] son incorrectas. Esto es así pues no se ha tenido en cuenta el término de conductividad en continua. Si seguimos manteniendo la forma explícita de las ecs.[IV.10, 11], hemos de precisar que la parte imaginaria de $\varepsilon_r^*(\omega)$ no sería la verdadera parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja relacionada por Kramers-Krönig con la parte real. Sustituiremos $\varepsilon_r''(\omega)$ en estas ecuaciones por $\underline{\varepsilon}_r''(\omega)$ que denominaremos "pseudo permitividad imaginaria". Veamos que relación existe con la verdadera $\varepsilon_r''(\omega)$. Según la teoría DW, $K^*(\omega)=(K^\infty-i\omega\varepsilon_o\varepsilon_{rd})+\phi[\Delta K_{eff}(\omega)-i\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r'(\omega)]$ (ecs.[II.118-121]). A partir de esta ecuación (previamente transformada a la notación usual (Apdo.II.3.5)) e igualando con la ec.[IV.11] se obtiene:

$$\varepsilon_r'(\omega)=\varepsilon_{rd}+\phi\Delta\varepsilon_r'(\omega) \qquad [IV.12]$$

$$\underline{\varepsilon}_r''(\omega)=[K^\infty/\omega\varepsilon_o]+\phi[\Delta K_{eff}(\omega)/\omega\varepsilon_o] \qquad [IV.13]$$

Desarrollando la ec.[IV.13] según las ecuaciones [II.115, 117-121] llegamos a:

$$\underline{\varepsilon}_r''(\omega)=[K(\omega)/\omega\varepsilon_o]+\varepsilon_r''(\omega)$$

o haciendo $\Delta K(\omega)=\Delta K$ debido a su independencia con la frecuencia:

$$\underline{\varepsilon}_r''(\omega)=[K^\infty+\phi\Delta K]/\omega\varepsilon_o+\varepsilon_r''(\omega) \qquad [IV.14]$$

Como vemos, la existencia del término $K^\infty+\phi\Delta K$ de conductividad en continua,

introduce una diferencia fundamental entre pseudo y permitividad imaginarias. Desde un punto de vista experimental es imprescindible tener en cuenta este término si queremos conocer las verdaderas pérdidas dieléctricas.

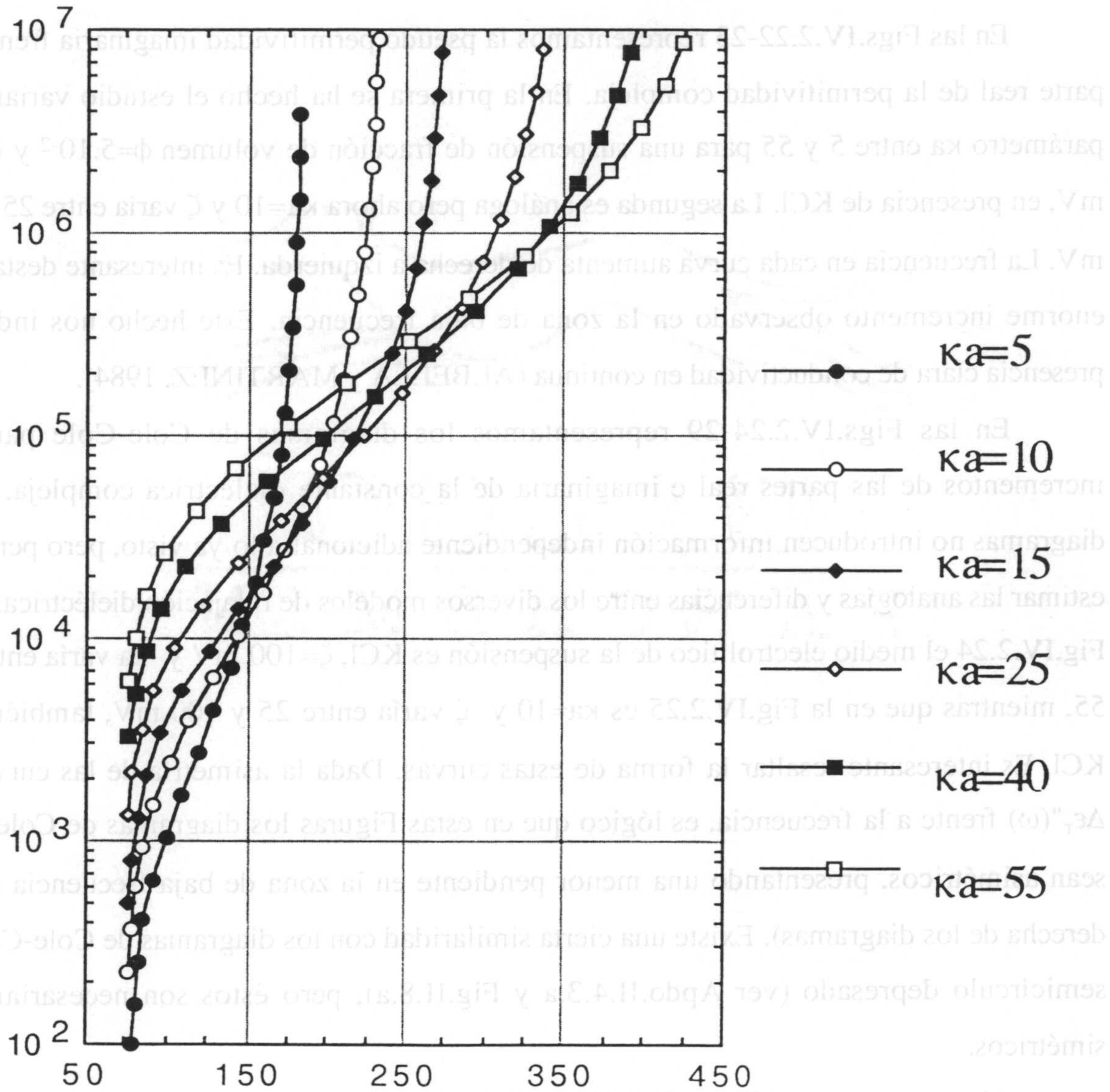
En las Figs.IV.2.22-23 representamos la pseudo permitividad imaginaria frente a la parte real de la permitividad compleja. En la primera se ha hecho el estudio variando el parámetro κa entre 5 y 55 para una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ y $\zeta=100$ mV, en presencia de KCl. La segunda es análoga pero ahora κa=10 y ζ varía entre 25 y 100 mV. La frecuencia en cada curva aumenta de derecha a izquierda. Es interesante destacar el enorme incremento observado en la zona de baja frecuencia. Este hecho nos indica la presencia clara de conductividad en continua (ALBELLA y MARTINEZ, 1984).

En las Figs.IV.2.24-29 representamos los diagramas de Cole-Cole para los incrementos de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja. Estos diagramas no introducen información independiente adicional a lo ya visto, pero permiten estimar las analogías y diferencias entre los diversos modelos de relajación dieléctrica. En la Fig.IV.2.24 el medio electrolítico de la suspensión es KCl, ζ=100 mV y κa varía entre 5 y 55, mientras que en la Fig.IV.2.25 es κa=10 y ζ varía entre 25 y 100 mV, también para KCl. Es interesante resaltar la forma de estas curvas. Dada la asimetría de las curvas de $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ frente a la frecuencia, es lógico que en estas Figuras los diagramas de Cole-Cole sean asimétricos, presentando una menor pendiente en la zona de baja frecuencia (parte derecha de los diagramas). Existe una cierta similaridad con los diagramas de Cole-Cole en semicírculo depresado (ver Apdo.II.4.3.a y Fig.II.8.a), pero éstos son necesariamente simétricos.

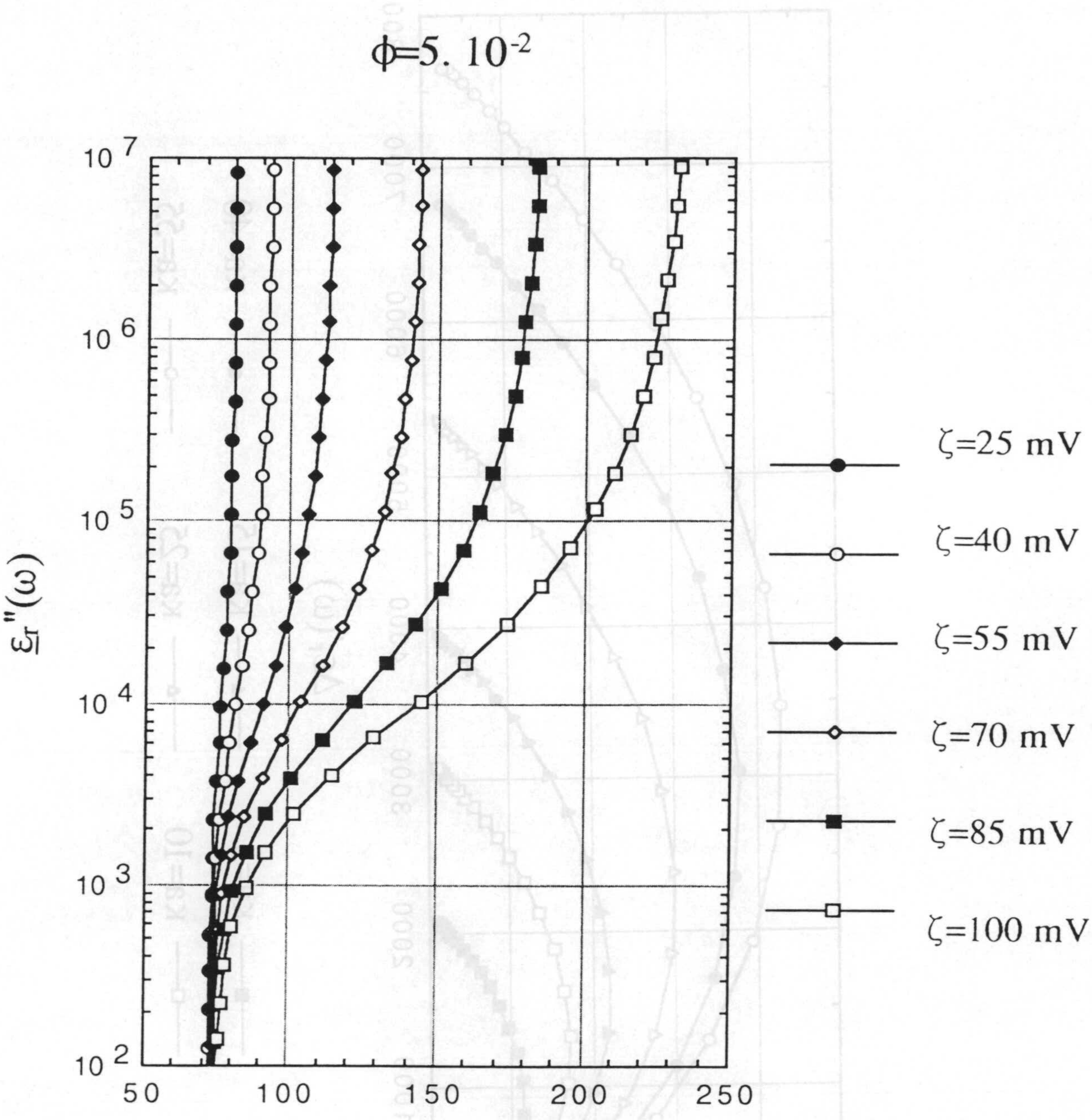
Algunos autores (LIM y FRANSES, 1986) han ajustado los resultados de las curvas $\varepsilon_r'(\omega)$ publicadas por DeLacey y White, a la ecuación empírica de Cole-Cole (ec.[II.63]). Esto es un error puesto que como vemos en nuestras Figuras IV.2.24-29 no sólo es necesario exigir el depresamiento en las curvas para adaptarse al modelo descrito por Cole-Cole, sino también la simetría de los diagramas $\varepsilon_r''(\omega)$ o $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ frente a la frecuencia o, si se quiere, de los diagramas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$, que no es realmente nuestro caso. Este intento de ajustar los resultados de la teoría DW al modelo de Cole-Cole no es por tanto acertado.

Por otro lado, la mayor parte de los resultados experimentales, entre ellos los nuestros, parecen adaptarse bien a los comportamientos descritos en las ecuaciones del

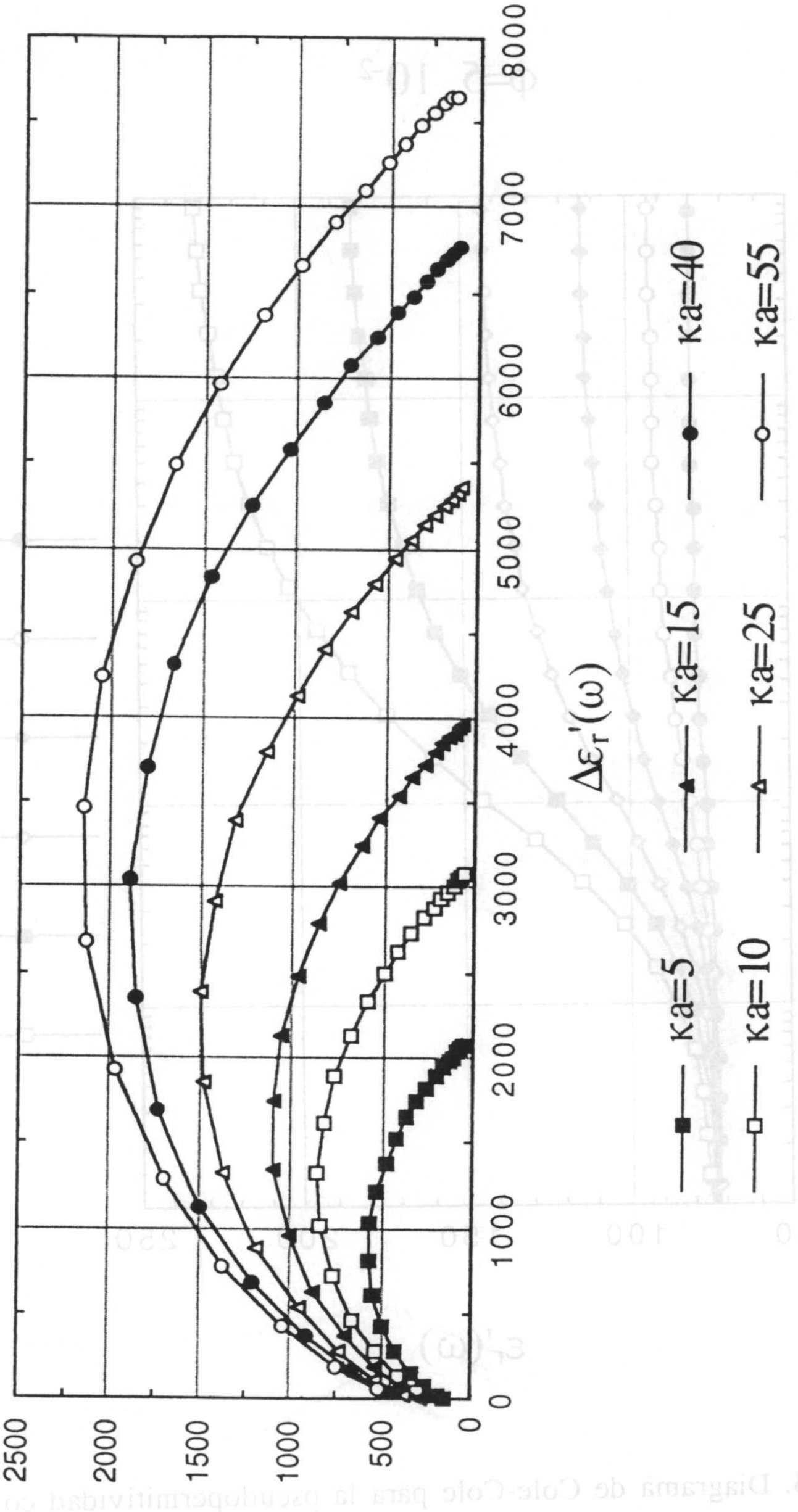
UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO



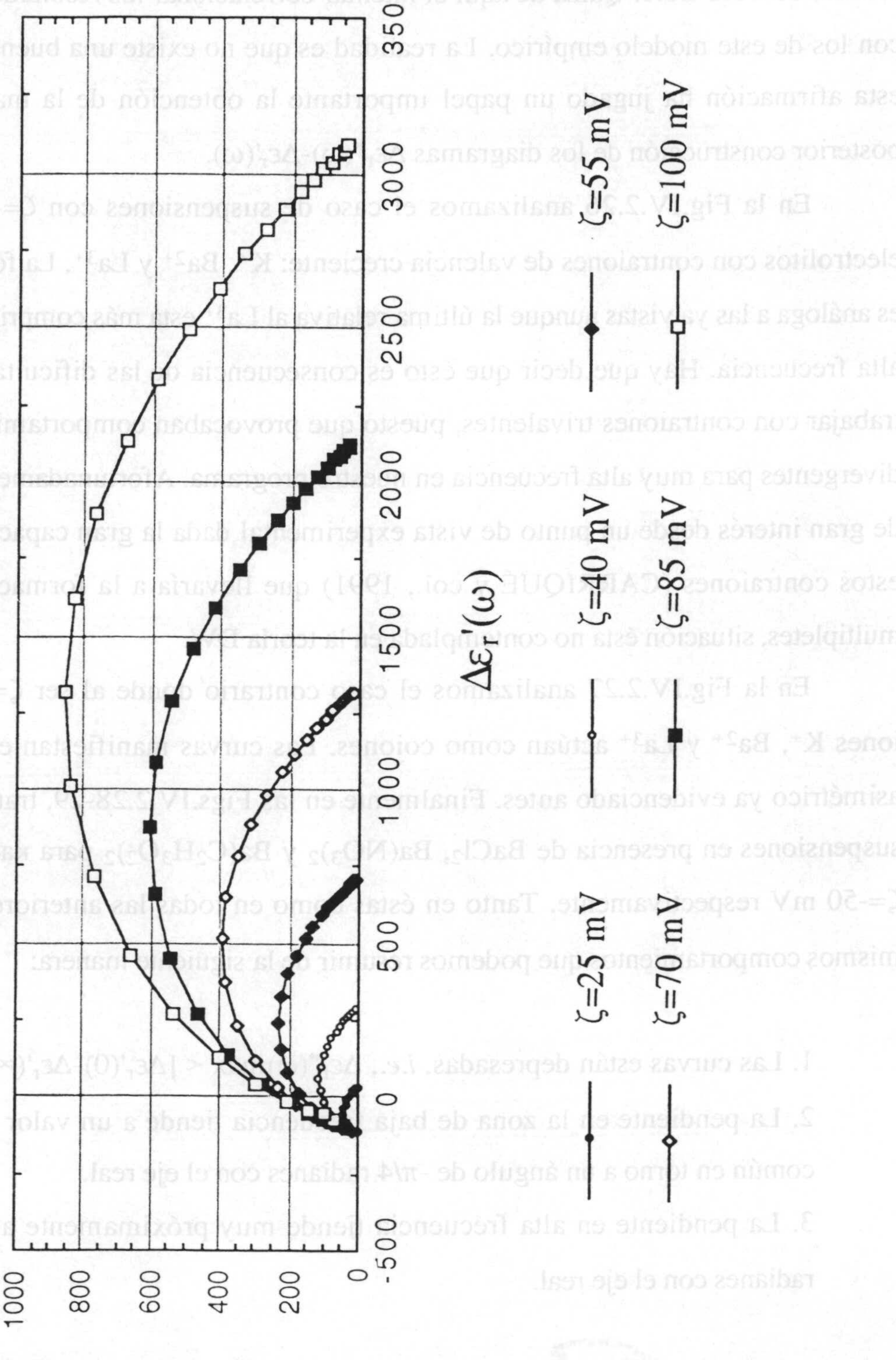
•**Fig.IV.2.22.** Diagrama de Cole-Cole para la pseudopermitividad compleja, para una suspensión de fracción de volumen ϕ=5.10-2 y diversos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.23.** Diagrama de Cole-Cole para la pseudopermitividad compleja, para una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ y diversos valores de ζ con κa =10 y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.24.** Diagrama de Cole-Cole para el incremento de la constante dieléctrica compleja para diversos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.25.** Diagrama de Cole-Cole para el incremento de la constante dieléctrica compleja para diversos valores de ζ con κa=10 y electrolito KCl.

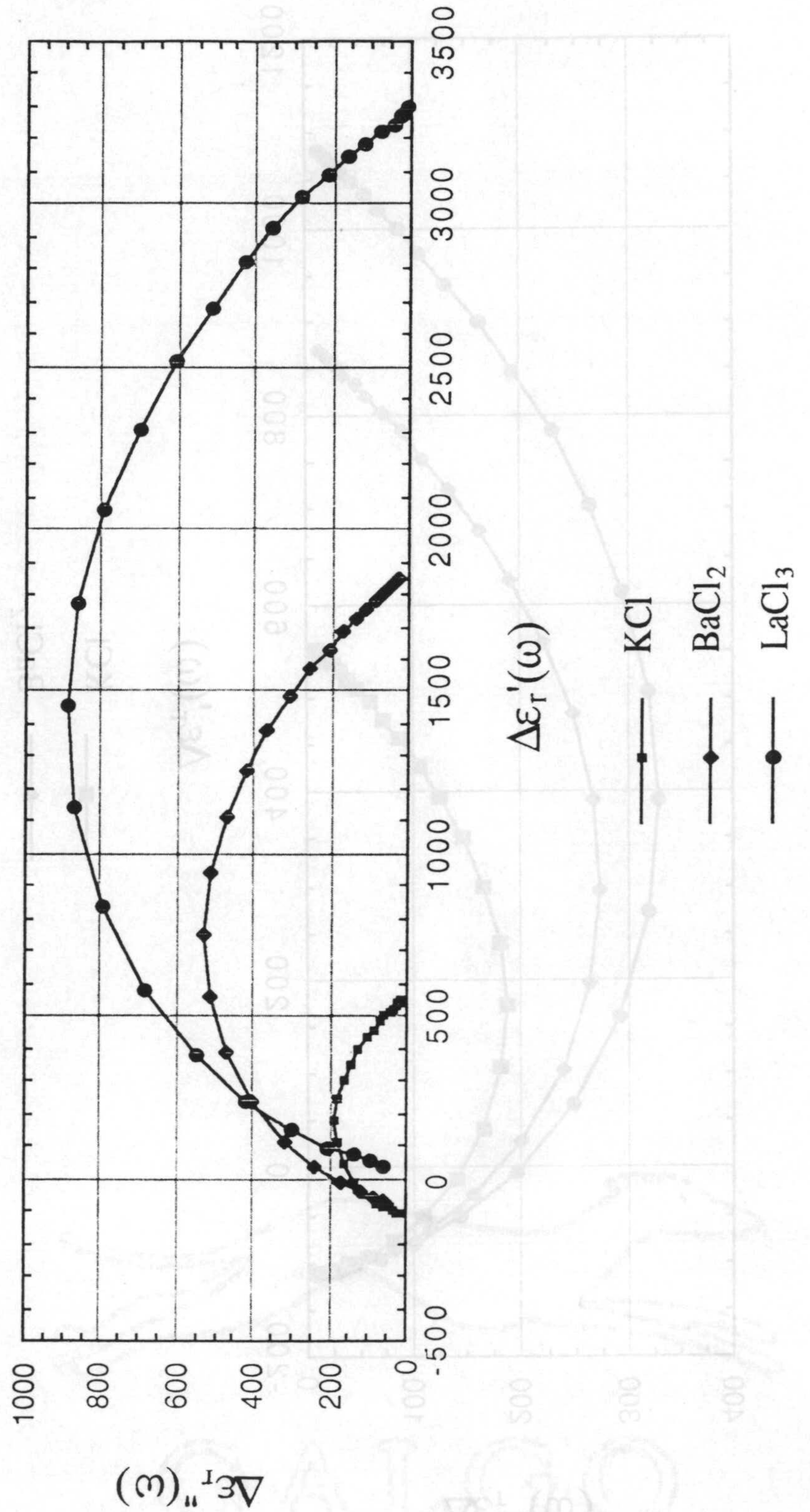
modelo de Cole-Cole. Quizá de aquí el intentar correlacionar los resultados de la teoría DW con los de este modelo empírico. La realidad es que no existe una buena adecuación y en esta afirmación ha jugado un papel importante la obtención de la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ y posterior construcción de los diagramas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$.

En la Fig.IV.2.26 analizamos el caso de suspensiones con ζ=-50 mV, κa=10 y electrolitos con contraiones de valencia creciente: K^+, Ba^{2+} y La^{3+}. La forma de las curvas es análoga a las ya vistas aunque la última relativa al La^{3+} está más comprimida en la zona de alta frecuencia. Hay que decir que ésto es consecuencia de las dificultades numéricas de trabajar con contraiones trivalentes, puesto que provocaban comportamientos oscilantes o divergentes para muy alta frecuencia en nuestro programa. Afortunadamente este caso no es de gran interés desde un punto de vista experimental dada la gran capacidad floculante de estos contraiones (CARRIQUE y col., 1991) que llevaría a la formación de dobletes o multipletes, situación ésta no contemplada en la teoría DW.

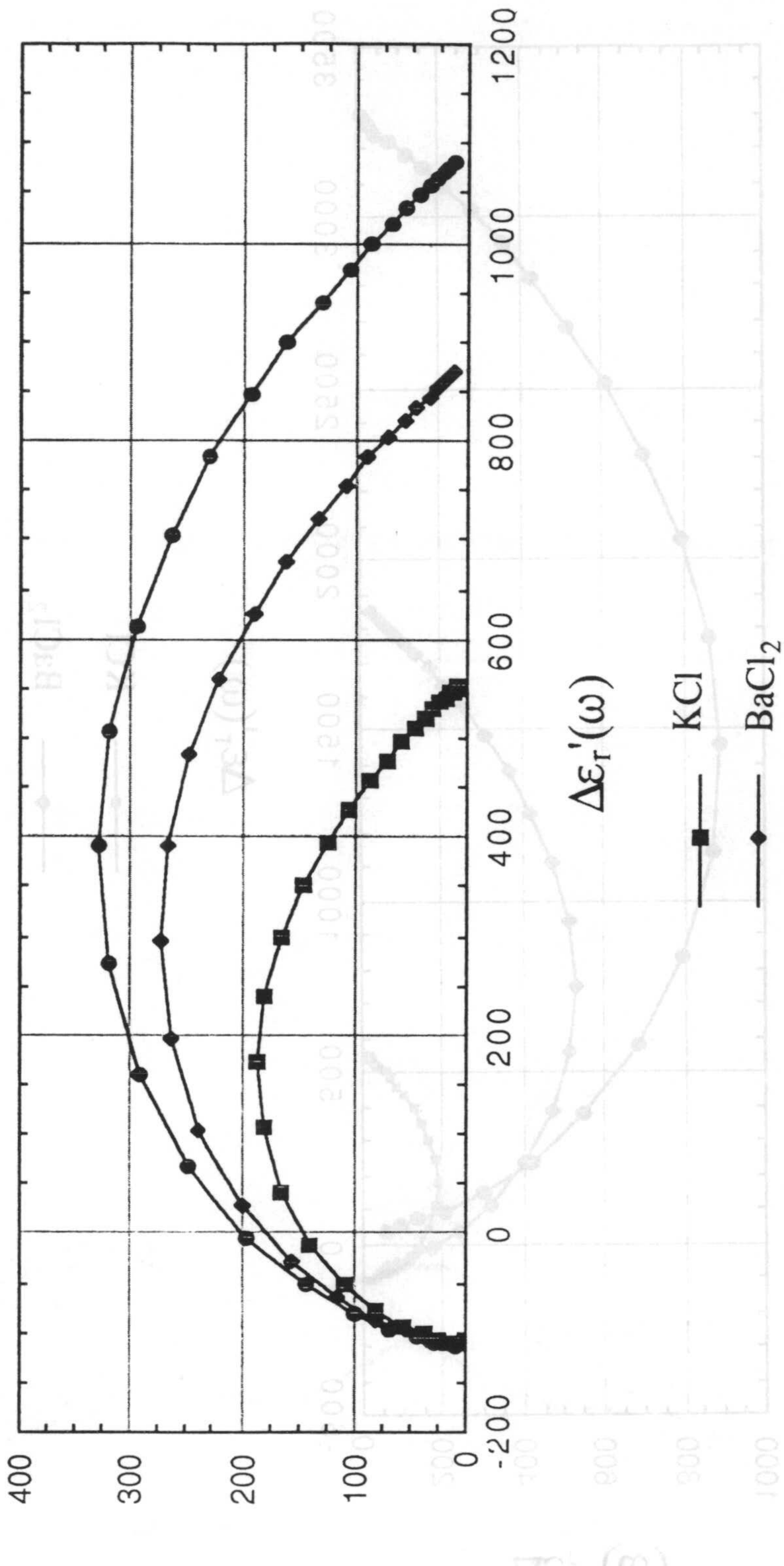
En la Fig.IV.2.27 analizamos el caso contrario donde al ser ζ=50 mV ahora los iones K^+, Ba^{2+} y La^{3+} actúan como coiones. Las curvas manifiestan el comportamiento asimétrico ya evidenciado antes. Finalmente en las Figs.IV.2.28-29, tratamos los casos de suspensiones en presencia de $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ y $Ba(C_2H_3O_2)_2$ para κa=10 y ζ=50 mV o ζ=-50 mV respectivamente. Tanto en éstas como en todas las anteriores observamos los mismos comportamientos que podemos resumir de la siguiente manera:

1. Las curvas están depresadas, *i.e.*, $\Delta\varepsilon_r''(\omega)máx < [\Delta\varepsilon_r'(0)-\Delta\varepsilon_r'(\infty)]/2=[\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty]/2$.
2. La pendiente en la zona de baja frecuencia tiende a un valor aproximadamente común en torno a un ángulo de $-\pi/4$ radianes con el eje real.
3. La pendiente en alta frecuencia tiende muy próximamente a un ángulo de $\pi/2$ radianes con el eje real.

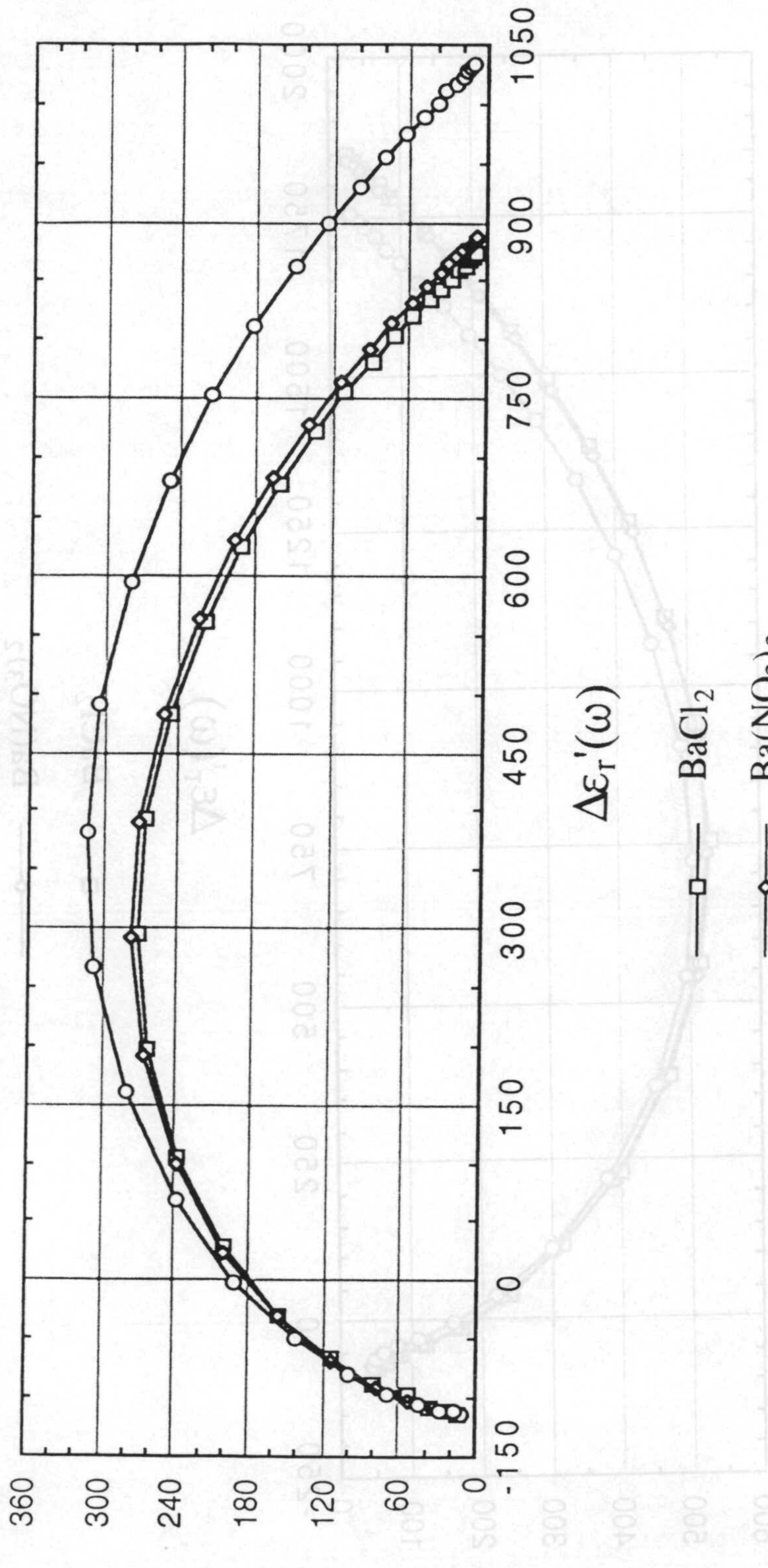
Las dos últimas afirmaciones pueden verse fielmente reflejadas en las curvas de las Figs.IV.2.30-35, donde representamos el ángulo que forma la tangente a las curvas de los diagramas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ (Figs.IV.2.24-29) con el eje real, en las condiciones especificadas en cada uno de ellos. Estas características se mantienen para cualesquiera variaciones de los parámetros y reflejan la asimetría de la que hablábamos. A la luz de estos



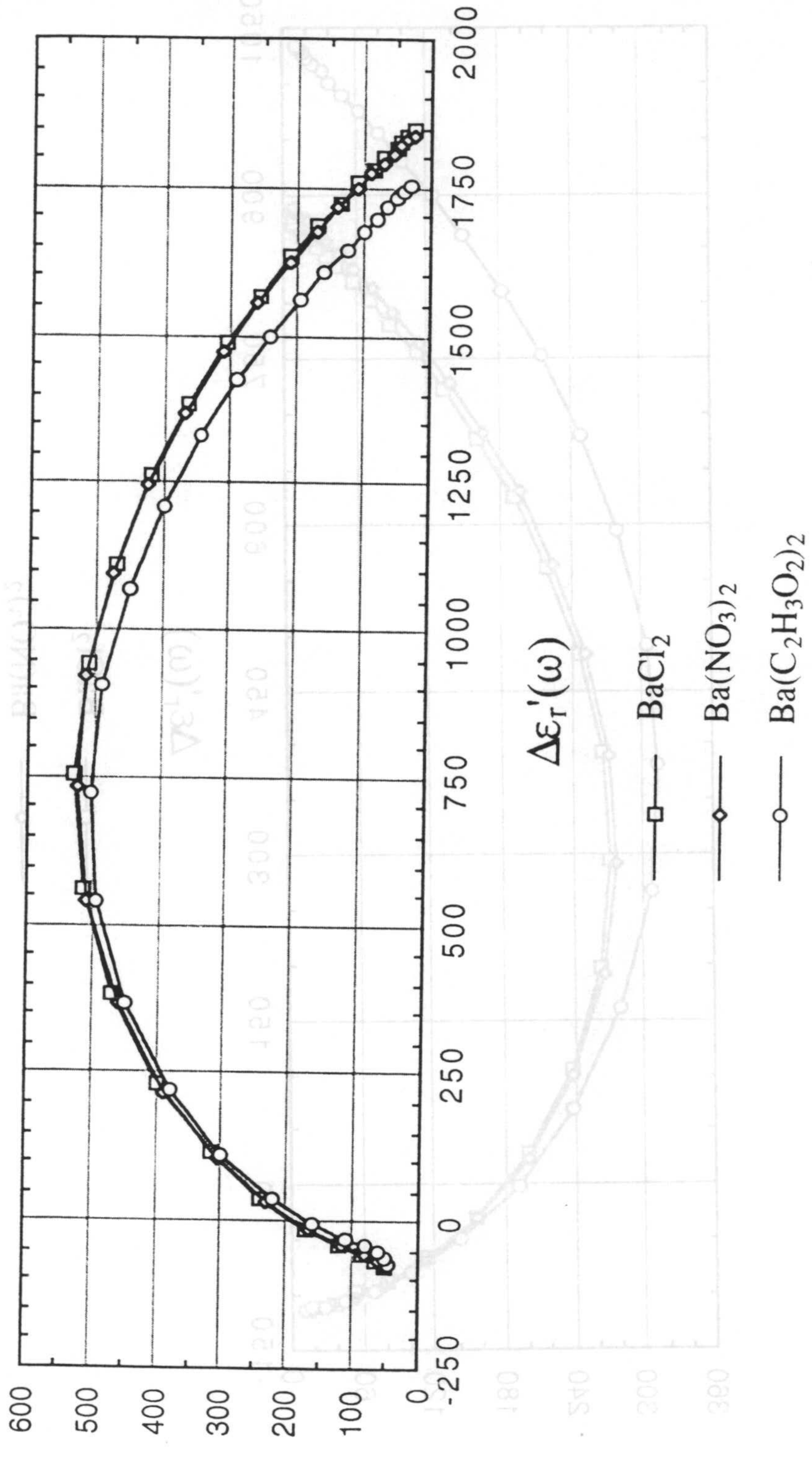
•**Fig.IV.2.26.** Diagrama de Cole-Cole para el incremento de la constante dieléctrica compleja para el caso de suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con ζ=-50 mV y κa=10.



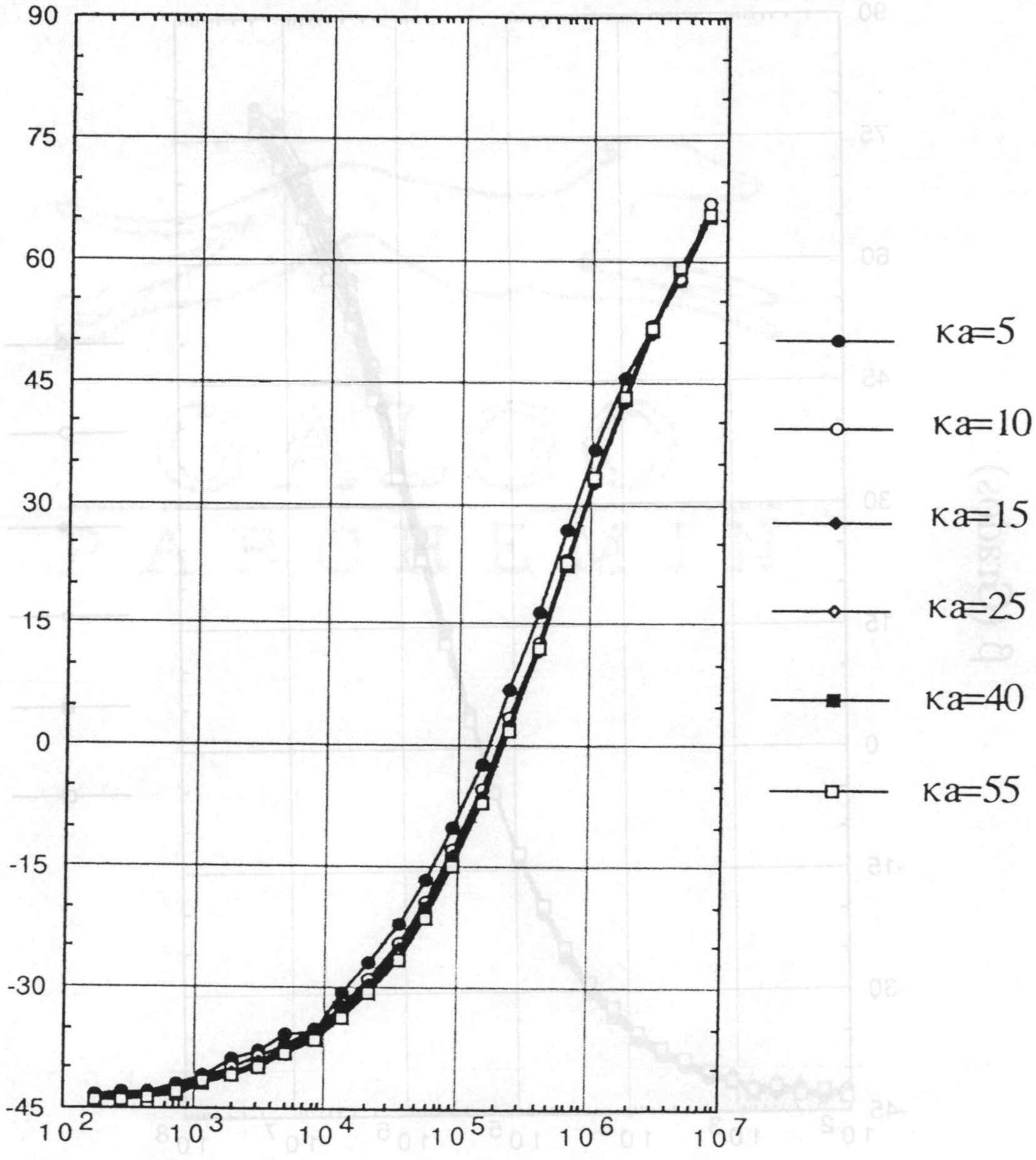
•**Fig.IV.2.27.** Diagrama de Cole-Cole para el incremento de la constante dieléctrica compleja para el caso de suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de valencia creciente, con ζ=50 mV y κa=10.



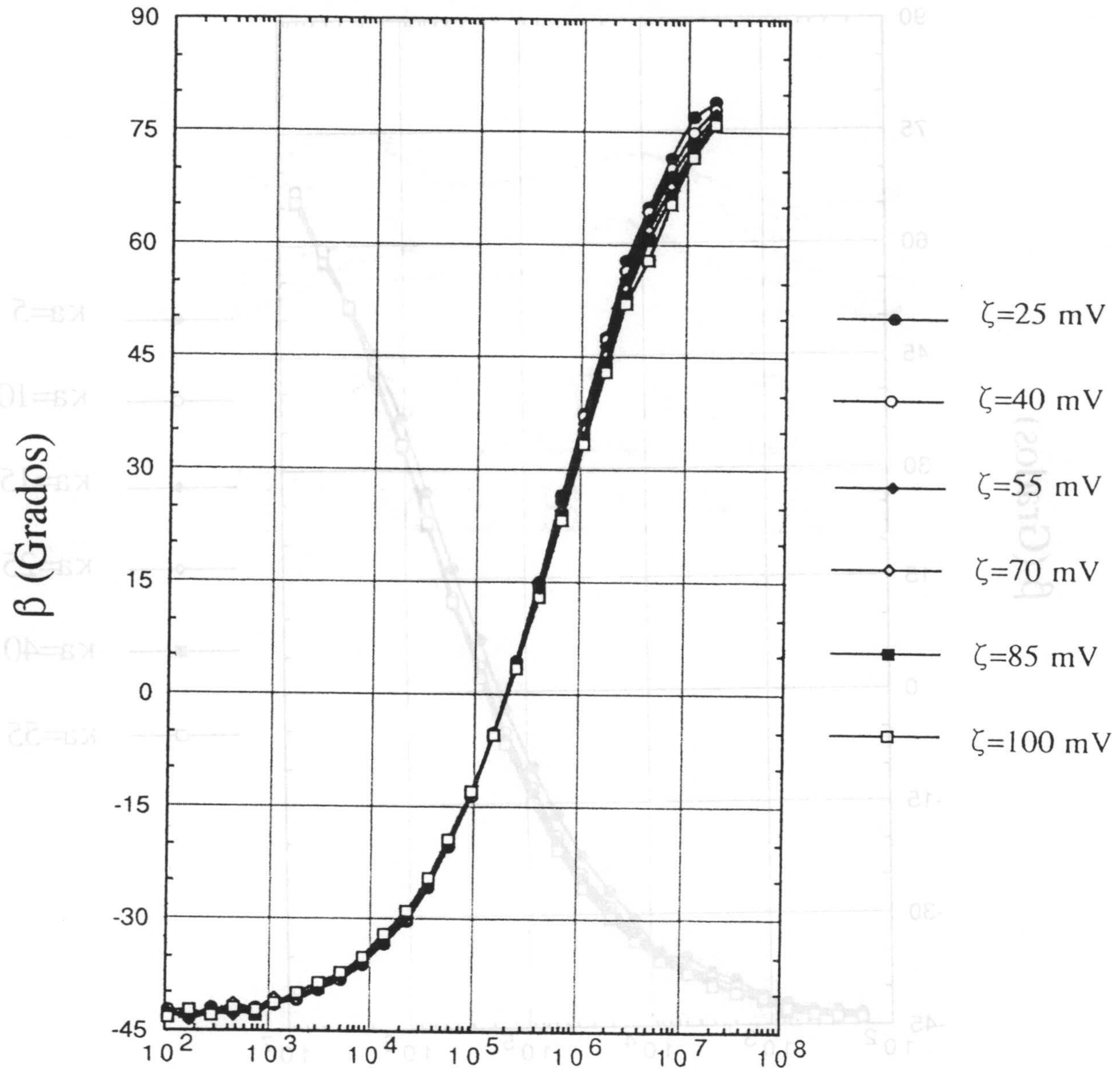
·Fig.IV.2.28. Diagrama de Cole-Cole para el incremento de la constante dieléctrica compleja para el caso de suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de la misma valencia , con ζ=50 mV y κa=10.



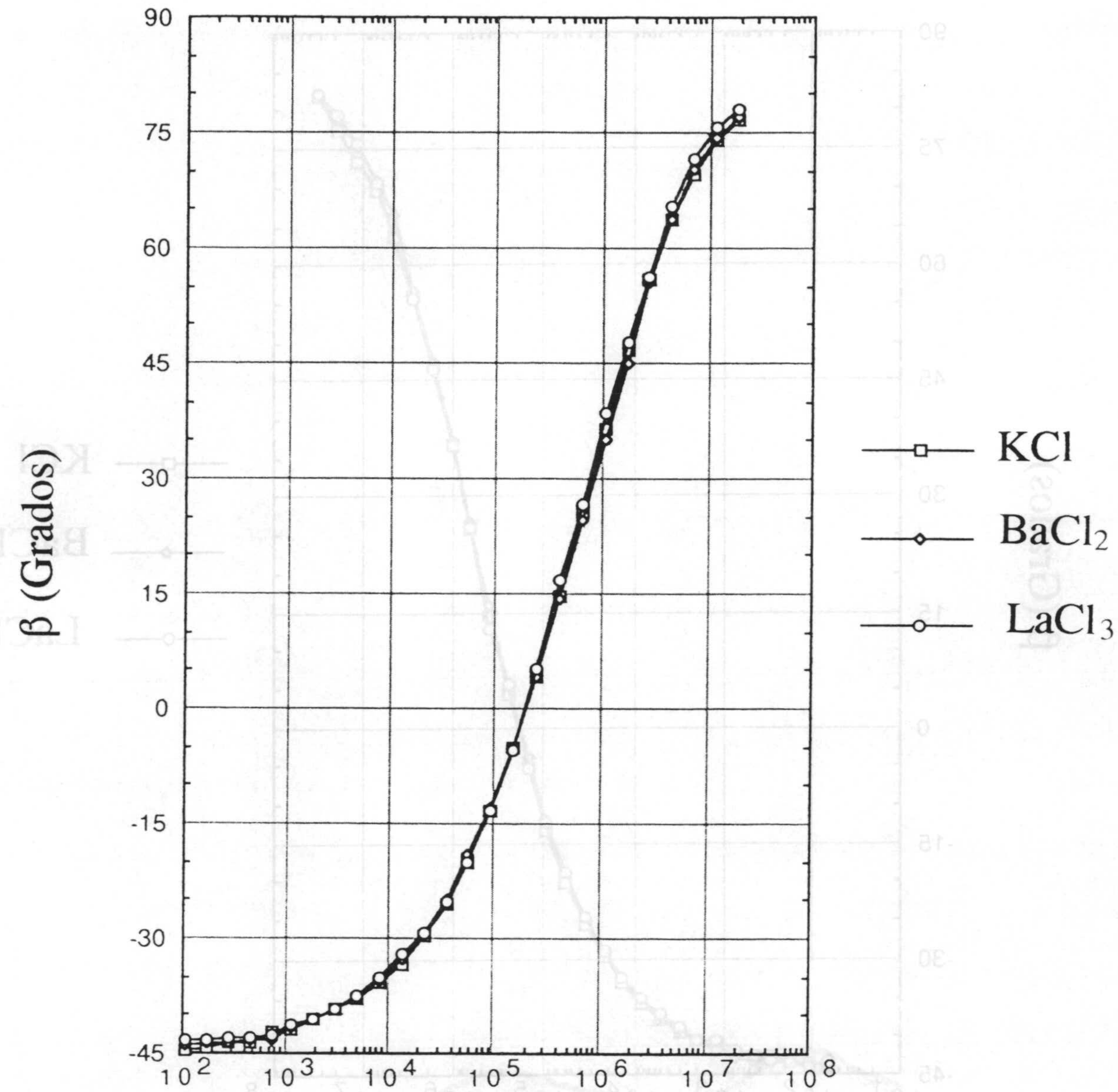
•Fig.IV.2.29. Diagrama de Cole-Cole para el incremento de la constante dieléctrica compleja para el caso de suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de la misma valencia, con ζ=-50 mV y κa=10.



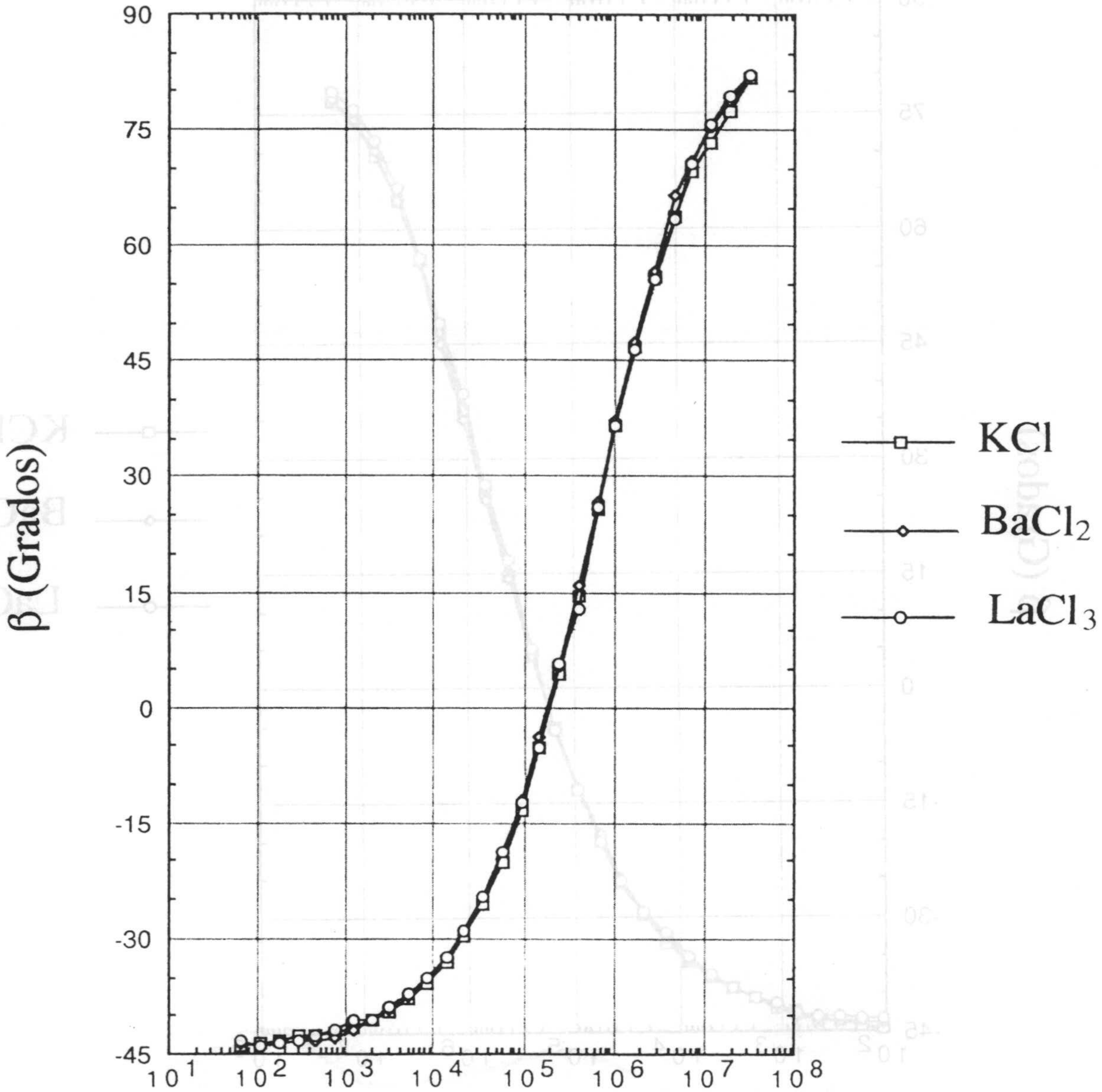
•**Fig.IV.2.30.** Angulo que forma la pendiente a las curvas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ de la suspensión frente a la frecuencia, para diferentes valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.



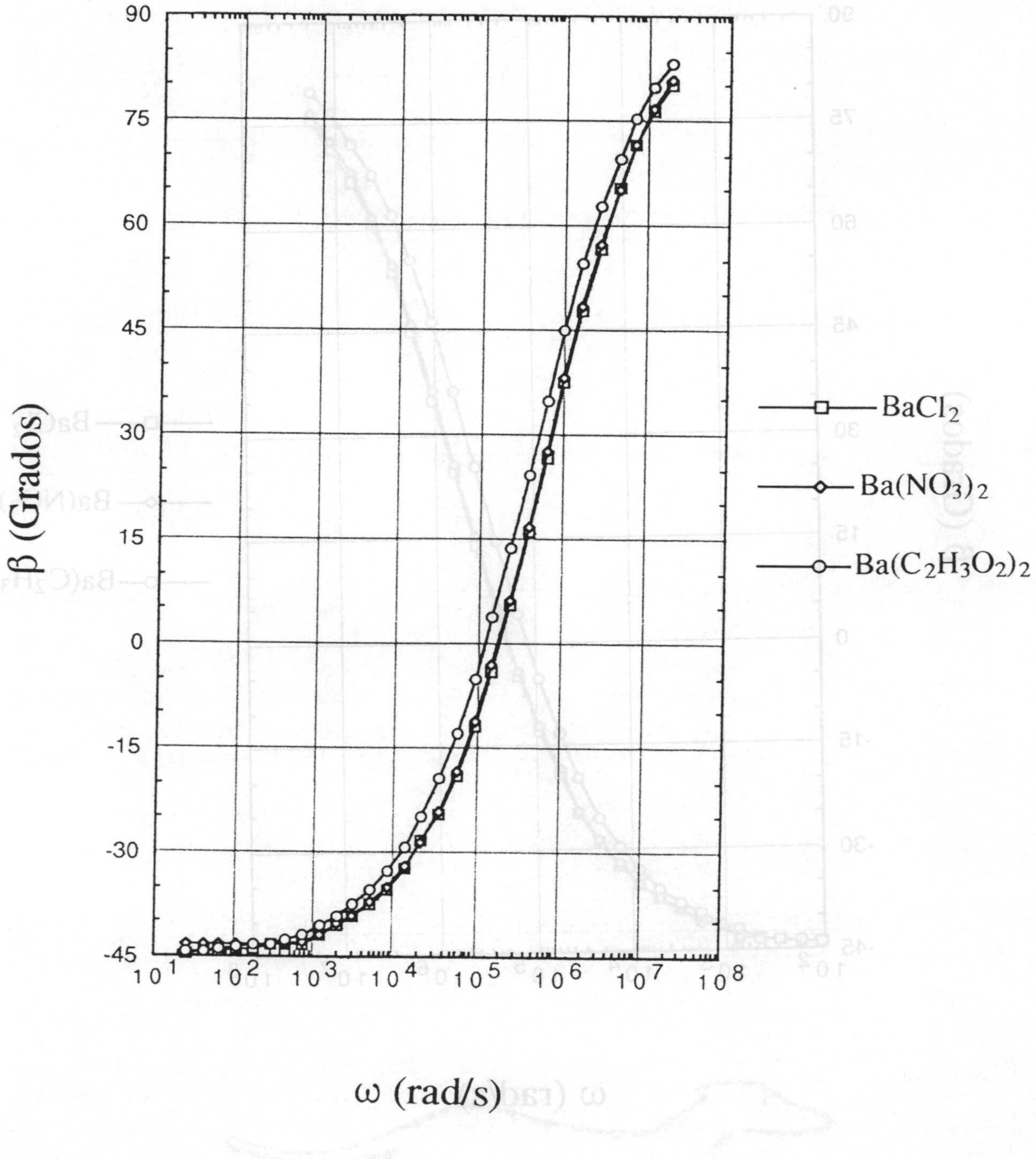
·Fig.IV.2.31. Angulo que forma la pendiente a las curvas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ de la suspensión frente a la frecuencia, para diferentes valores de ζ con κa =10 y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.32.** Angulo que forma la pendiente a las curvas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ frente a la frecuencia, para el caso de suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con ζ=-50 mV y κa=10.

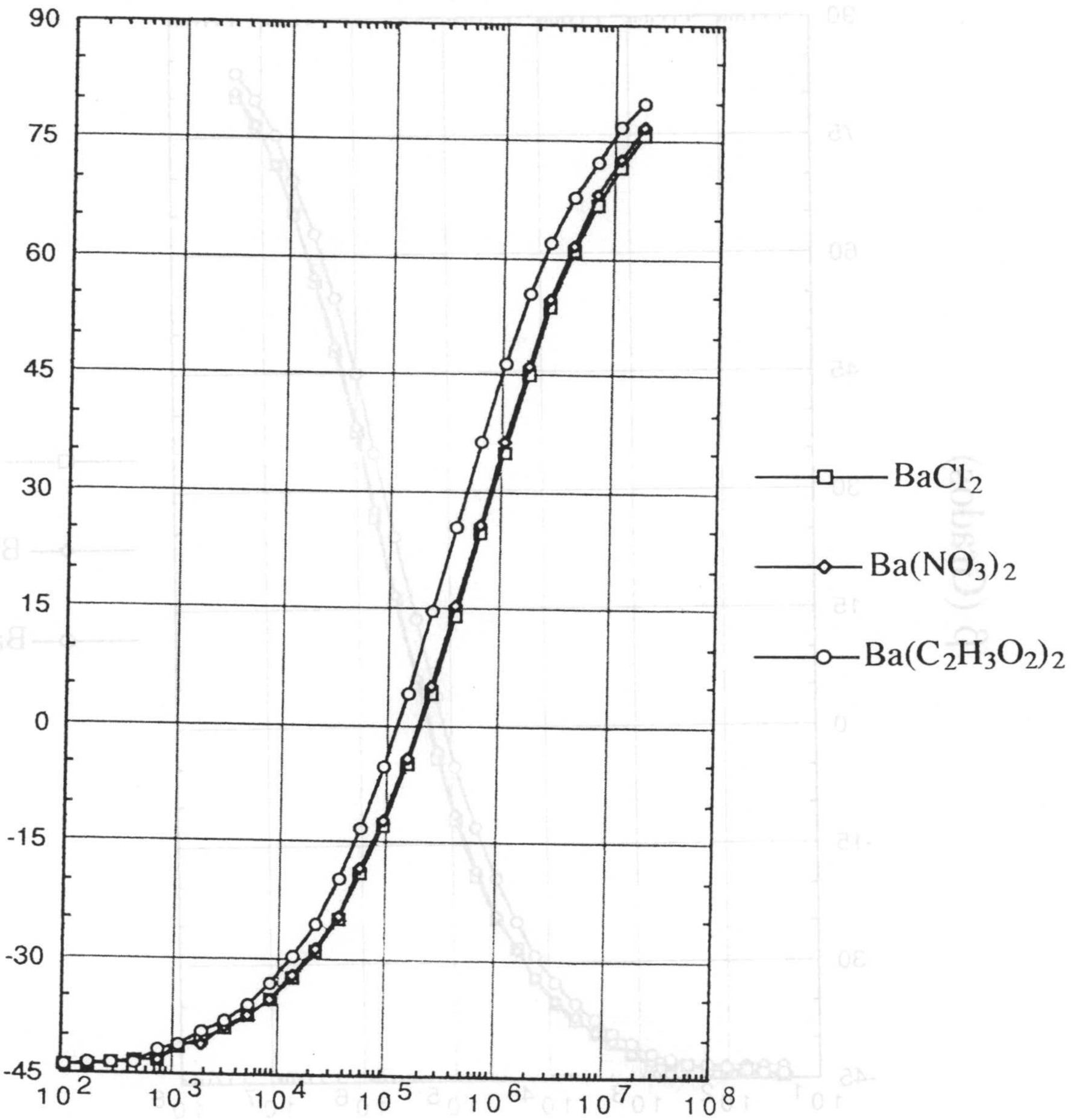


•**Fig.IV.2.33.** Angulo que forma la pendiente a las curvas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ frente a la frecuencia, para el caso de suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de valencia creciente, con ζ=50 mV y κa=10.



•**Fig.IV.2.34.** Angulo que forma la pendiente a las curvas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ frente a la frecuencia, para el caso de suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de la misma valencia, con ζ=50 mV y κa=10.

$\kappa a=10 \quad \zeta=-50$ mV



•**Fig.IV.2.35.** Angulo que forma la pendiente a las curvas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ frente a la frecuencia, para el caso de suspensiones con electrolitos de igual contraion y diferentes coiones de la misma valencia, con ζ=-50 mV y κa=10.

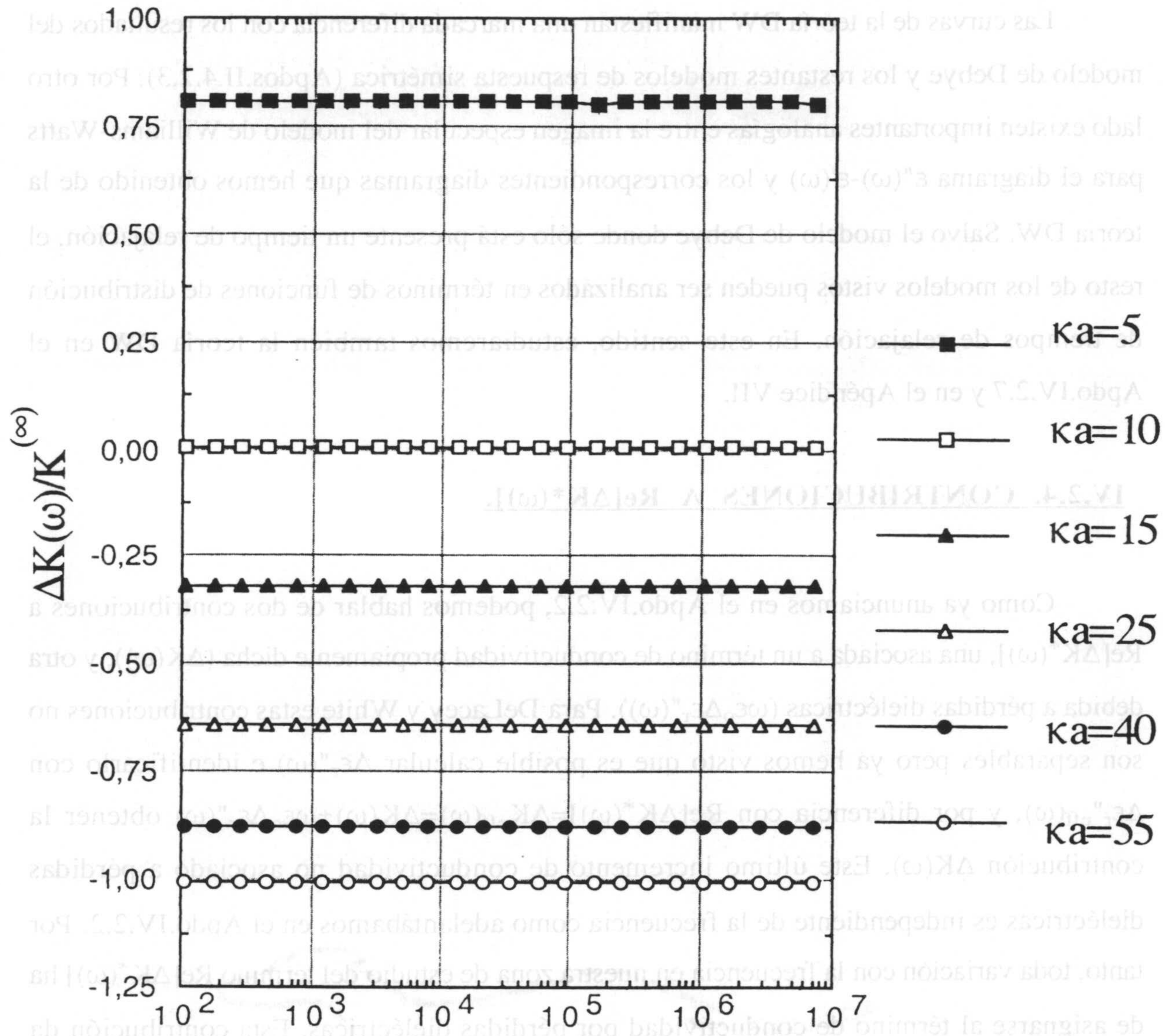
datos queda patente la errónea asignación de los semicírculos depresados simétricos de Cole-Cole para la teoría DW.

Las curvas de la teoría DW manifiestan una marcada diferencia con los resultados del modelo de Debye y los restantes modelos de respuesta simétrica (Apdos.II.4.2,3). Por otro lado existen importantes analogías entre la imagen especular del modelo de Williams-Watts para el diagrama $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ y los correspondientes diagramas que hemos obtenido de la teoría DW. Salvo el modelo de Debye donde sólo está presente un tiempo de relajación, el resto de los modelos vistos pueden ser analizados en términos de funciones de distribución de tiempos de relajación. En este sentido, estudiaremos también la teoría DW en el Apdo.IV.2.7 y en el Apéndice VII.

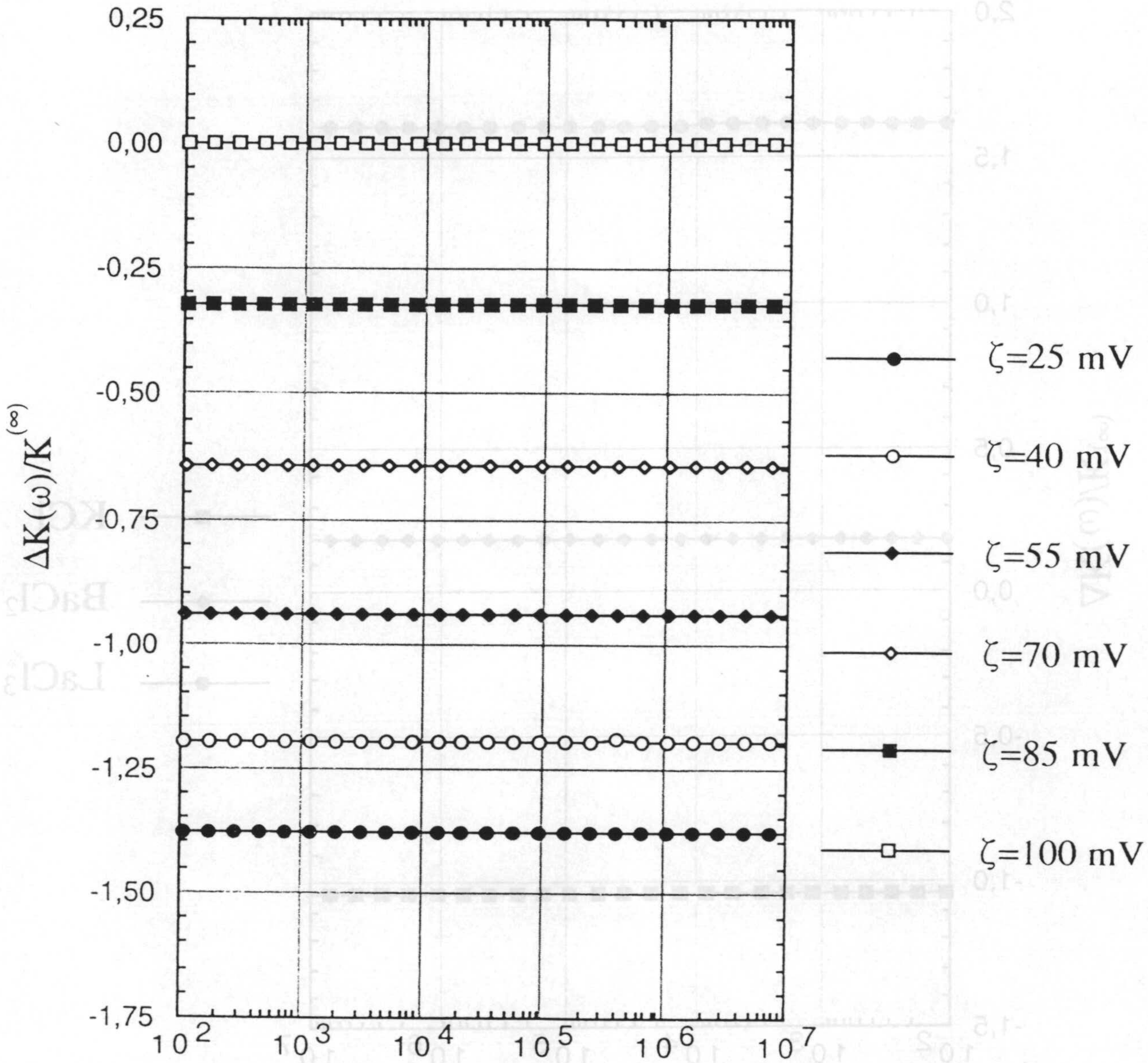
IV.2.4. CONTRIBUCIONES A Re[$\Delta K^*(\omega)$].

Como ya anunciamos en el Apdo.IV.2.2, podemos hablar de dos contribuciones a $Re[\Delta K^*(\omega)]$, una asociada a un término de conductividad propiamente dicha ($\Delta K(\omega)$), y otra debida a pérdidas dieléctricas ($\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)$). Para DeLacey y White estas contribuciones no son separables pero ya hemos visto que es posible calcular $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ e identificarlo con $\Delta\varepsilon_r''_{eff}(\omega)$, y por diferencia con $Re[\Delta K^*(\omega)]=\Delta K_{eff}(\omega)=\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ obtener la contribución $\Delta K(\omega)$. Este último incremento de conductividad no asociado a pérdidas dieléctricas es independiente de la frecuencia como adelantábamos en el Apdo.IV.2.2. Por tanto, toda variación con la frecuencia en nuestra zona de estudio del término $Re[\Delta K^*(\omega)]$ ha de asignarse al término de conductividad por pérdidas dieléctricas. Esta contribución da lugar a disipación en forma de calor y está relacionada con el retraso entre el campo de polarización debido a las partículas y sus dobles capas, y el campo eléctrico aplicado. La contribución restante ($\Delta K(\omega)$) del término $Re[\Delta K^*(\omega)]$ se corresponde con el término de conductividad usual de continua, y es obviamente independiente de la frecuencia ($\Delta K(\omega)=\Delta K$). Esto es completamente válido en el rango de aplicabilidad de la teoría DW, pues el medio acuoso soporte de las suspensiones no presenta relajación de sus magnitudes dieléctricas hasta frecuencias muy superiorres (del orden de las microondas) a las ensayadas).

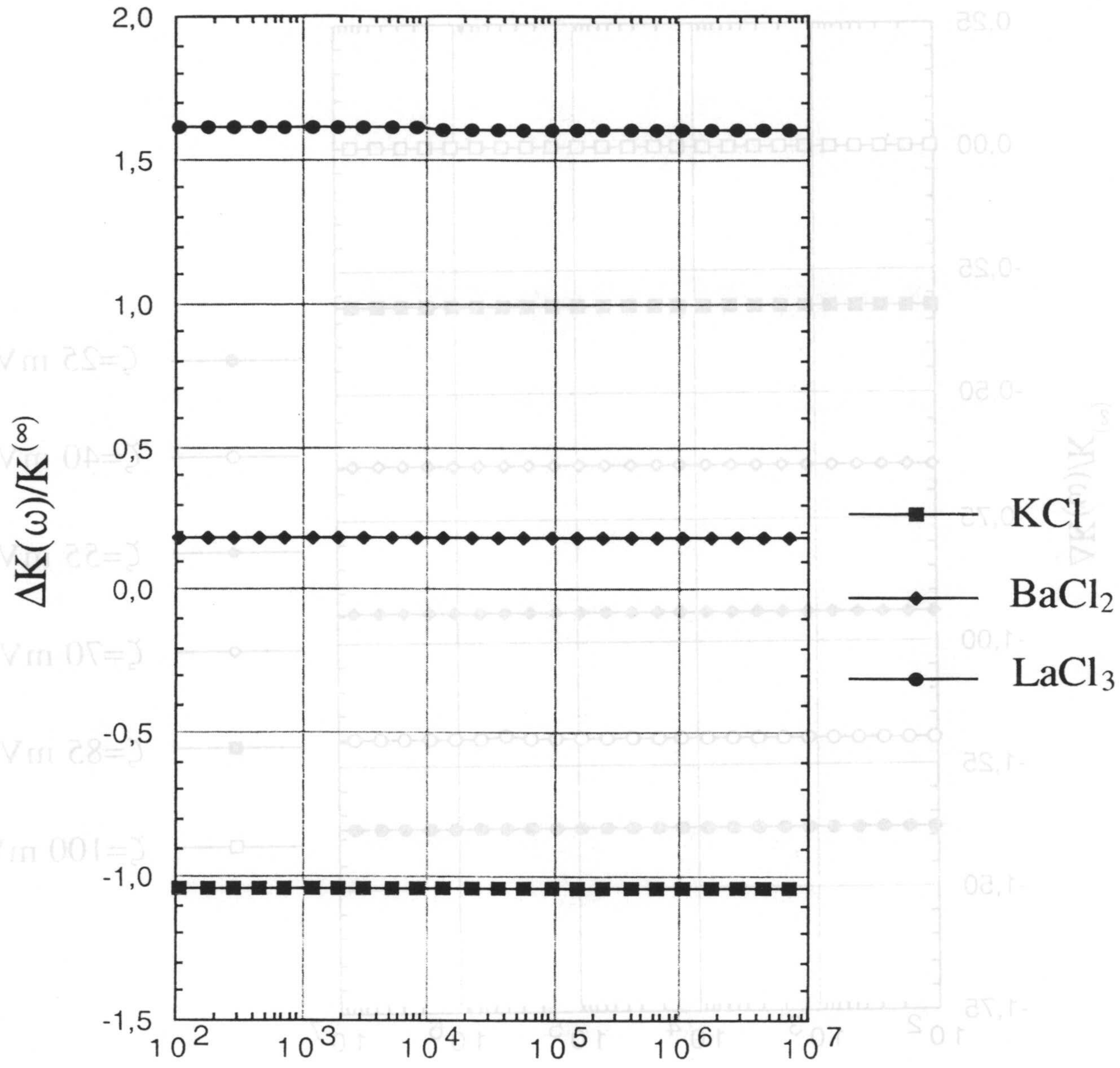
En las Figs.IV.2.36-38 vemos unos ejemplos de la contribución $\Delta K(\omega)$ normalizada



•**Fig.IV.2.36.** Incremento de conductividad de la suspensión no debido a pérdidas dieléctricas normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones (KCl), en función de la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV.



•**Fig.IV.2.37.** Incremento de conductividad de la suspensión no debido a pérdidas dieléctricas normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones (KCl), en función de la frecuencia para diferentes valores de ζ con $\kappa a = 10$.



•**Fig.IV.2.38.** Incremento de conductividad no debido a pérdidas dieléctricas normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones, en función de la frecuencia para el caso de suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con ζ=-50 mV y κa=10.

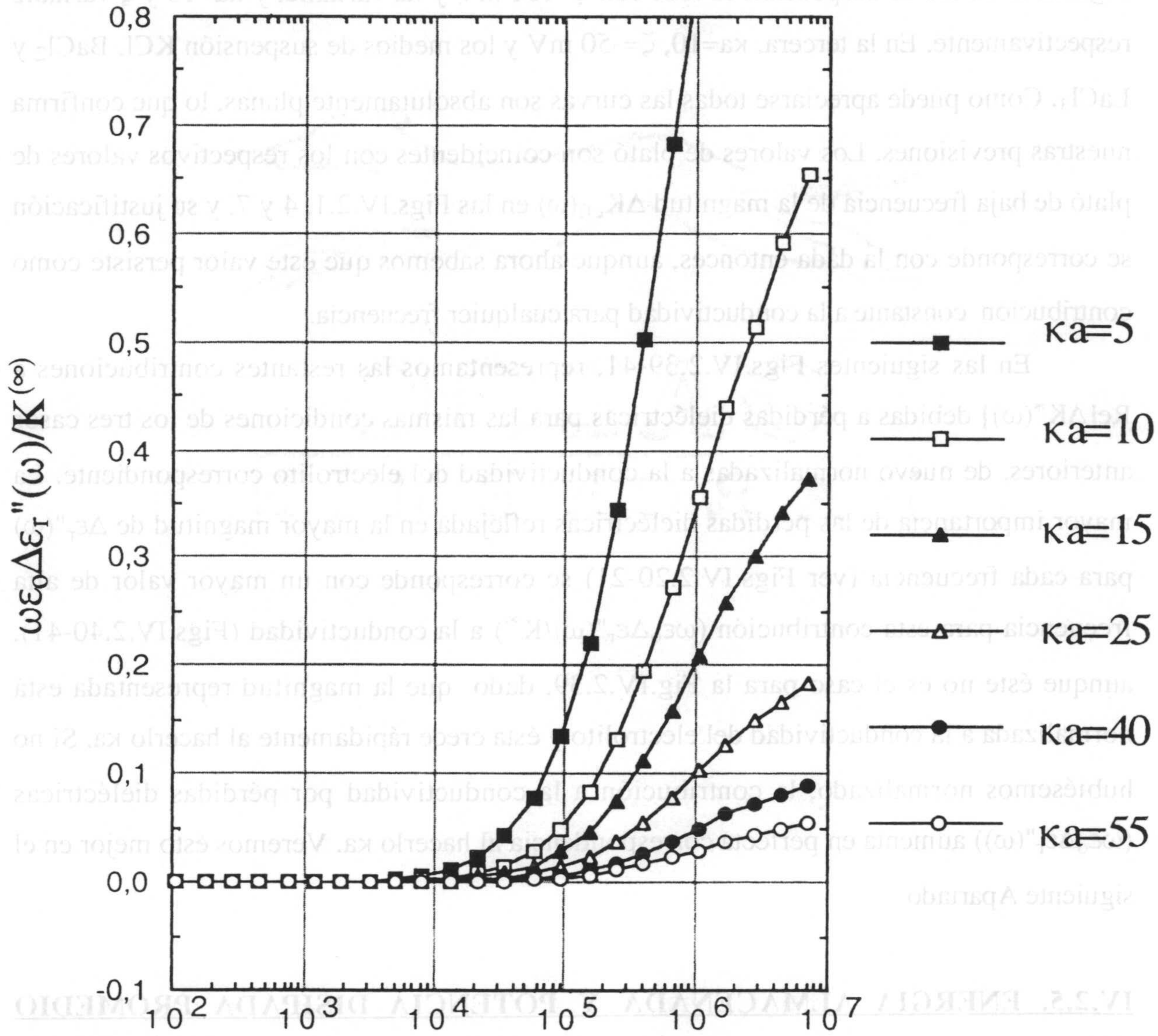
a la conductividad del electrolito K^{∞} calculada mediante la obtención previa de la magnitud $\Delta\varepsilon_r"(\omega)$ por Kramers-Krönig como se indicó en el Apdo.IV.2.2. En las dos primeras Figuras el medio de suspensión es KCl con ζ=100 mV y κa variable, y κa=10 y ζ variable respectivamente. En la tercera, κa=10, ζ=-50 mV y los medios de suspensión KCl, $BaCl_2$ y $LaCl_3$. Como puede apreciarse todas las curvas son absolutamente planas, lo que confirma nuestras previsiones. Los valores de plató son coincidentes con los respectivos valores de plató de baja frecuencia de la magnitud $\Delta K_{eff}(\omega)$ en las Figs.IV.2.1, 4 y 7, y su justificación se corresponde con la dada entonces, aunque ahora sabemos que este valor persiste como contribución constante a la conductividad para cualquier frecuencia.

En las siguientes Figs.IV.2.39-41, representamos las restantes contribuciones a $Re[\Delta K^*(\omega)]$ debidas a pérdidas dieléctricas para las mismas condiciones de los tres casos anteriores, de nuevo normalizadas a la conductividad del electrolito correspondiente. La mayor importancia de las pérdidas dieléctricas reflejada en la mayor magnitud de $\Delta\varepsilon_r"(\omega)$ para cada frecuencia (ver Figs.IV.2.20-21) se corresponde con un mayor valor de alta frecuencia para esta contribución ($\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r"(\omega)/K^{\infty}$) a la conductividad (Figs.IV.2.40-41), aunque éste no es el caso para la Fig.IV.2.39, dado que la magnitud representada está normalizada a la conductividad del electrolito y ésta crece rápidamente al hacerlo κa. Si no hubiésemos normalizado, la contribución a la conductividad por pérdidas dieléctricas ($\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r"(\omega)$) aumenta en perfecta correspondencia al hacerlo κa. Veremos ésto mejor en el siguiente Apartado.

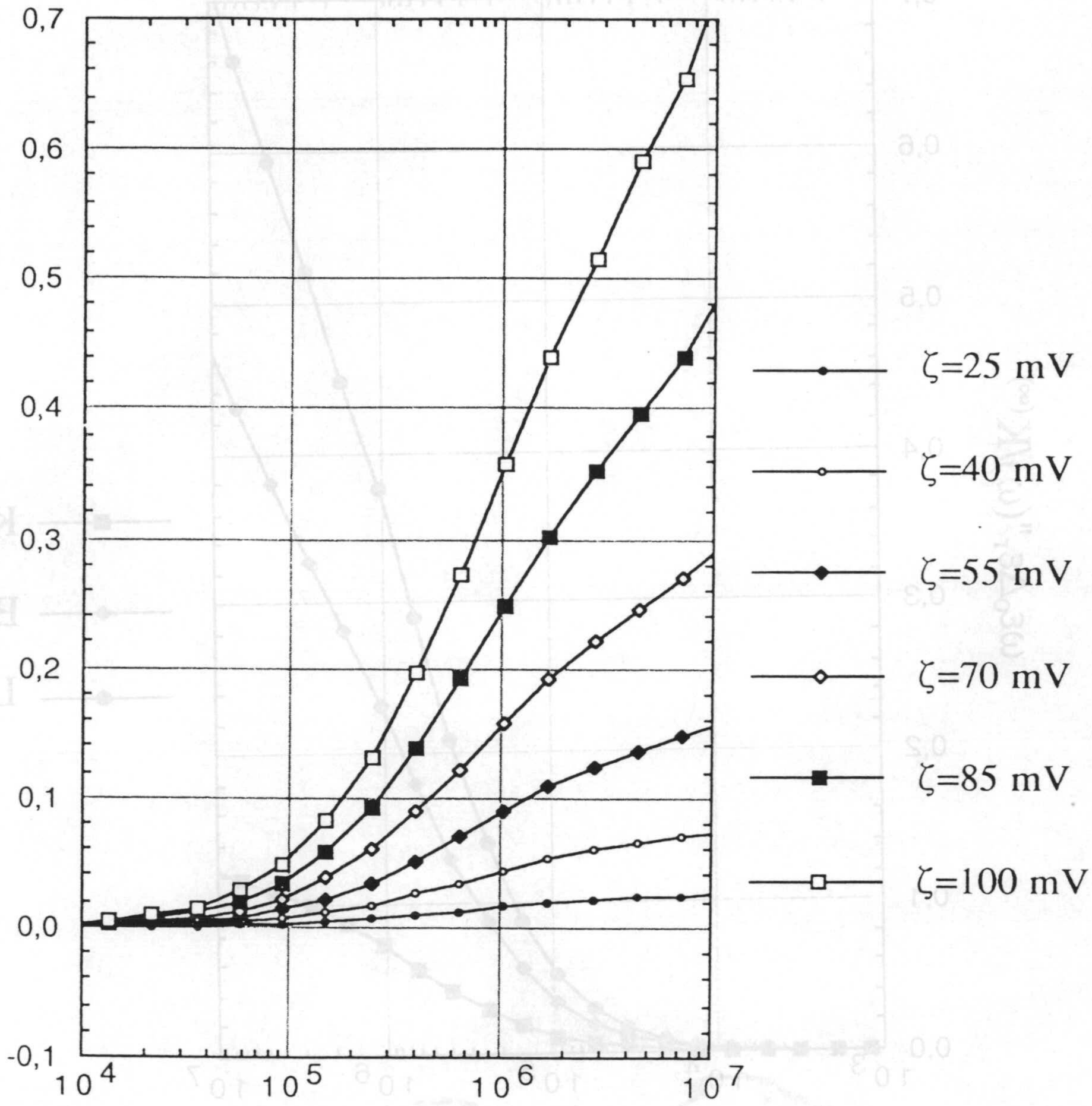
IV.2.5. ENERGIA ALMACENADA Y POTENCIA DISIPADA PROMEDIO EN LAS SUSPENSIONES. PERDIDAS DIELECTRICAS. TANGENTE DE PERDIDAS.

Como las funciones de salida de la teoría DW son independientes de la fracción de volumen de la suspensión, vamos a construir algunas magnitudes energéticas independientes de la fracción de volumen ϕ, desarrollando hasta primer orden en ϕ los parámetros energéticos a los que se refiere este Apartado.

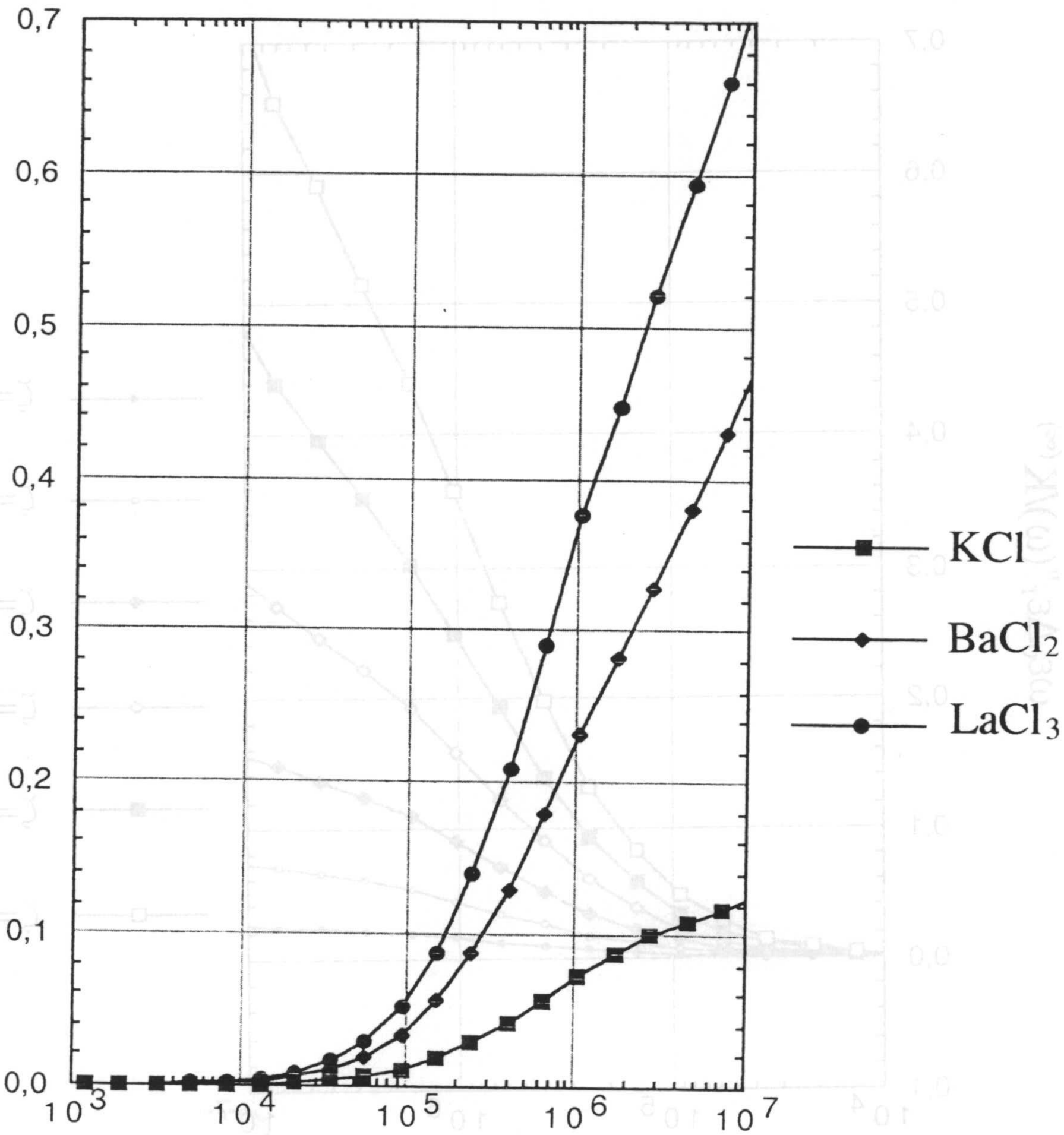
La energía almacenada promedio por unidad de volumen de la suspensión $W_a(\omega)$, viene expresada por la ec.[II.43]. Desarrollando hasta primer orden en ϕ tendríamos:



·Fig.IV.2.39. Incremento de conductividad de la suspensión debido a pérdidas dieléctricas normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones (KCl), en función de la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV.



•**Fig.IV.2.40.** Incremento de conductividad de la suspensión debido a pérdidas dieléctricas normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones (KCl), en función de la frecuencia para diferentes valores de ζ con κa =10.



•**Fig.IV.2.41.** Incremento de conductividad debido a pérdidas dieléctricas normalizado a la conductividad K^{∞} de las soluciones, en función de la frecuencia para el caso de suspensiones con electrolitos de igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con ζ=-50 mV y κa=10.

$$W_a(\omega)=W_{ae}+\phi\Delta W_a(\omega)+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.15]$$

Teniendo en cuenta la ec.[II.116] y reagrupando términos en ϕ nos queda:

$$W_a(\omega)=(1/4)\varepsilon_o\varepsilon_{rd}E_o{}^2+\phi[(1/4)\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r'(\omega)E_o{}^2]+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.16]$$

con lo que igualando con la ec.[IV.15] se obtiene:

$$W_{ae}=(1/4)\varepsilon_o\varepsilon_{rd}E_o{}^2 \qquad [IV.17]$$

$$\Delta W_a(\omega)=(1/4)\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r'(\omega)E_o{}^2 \qquad [IV.18]$$

W_{ae} es la energía promedio almacenada en el sistema electrolítico en ausencia de partículas, E_o es la amplitud del campo eléctrico aplicado (se tomará como 10 V/m en los cálculos donde se necesite). La potencia disipada promedio por unidad de volumen $W_d(\omega)$ en la suspensión, debido exclusivamente a pérdidas dieléctricas, viene dada por la ec.[II.45].

Si hacemos el desarrollo:

$$W_d(\omega)=W_{de}+\phi\Delta W_d(\omega)+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.19]$$

y teniendo en cuenta la ec.[II.117] nos queda:

$$W_d(\omega)=\phi[(1/2)\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)E_o{}^2]+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.20]$$

ya que la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica del electrolito es cero en el rango de frecuencias en que nos movemos y por tanto la potencia disipada en ausencia de partículas en el electrolito debido a pérdidas dieléctricas es nula, *i.e.*, $W_{de}=0$. Así, nos queda:

$$\Delta W_d(\omega)=(1/2)\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)E_o{}^2 \qquad [IV.21]$$

La potencia disipada promedio total $W_{dt}(\omega)$ viene definida por la ec.[II.46]. Nos interesa un desarrollo de la forma:

$$W_{dt}(\omega)=W_{dte}+\phi\Delta W_{dt}(\omega)+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.22]$$

y, a partir de las ecs.[II.115, 117], $W_{dt}(\omega)$ puede expresarse como:

$$W_{dt}(\omega)=(1/2)K^{\infty}E_o^{\,2}+\phi(1/2)[\Delta K+\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)]E_o^{\,2}+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.23]$$

de donde igualando término a término del desarrollo en ϕ con la ec.[IV.22] nos queda:

$$W_{dte}=(1/2)K^{\infty}E_o^{\,2} \qquad [IV.24]$$

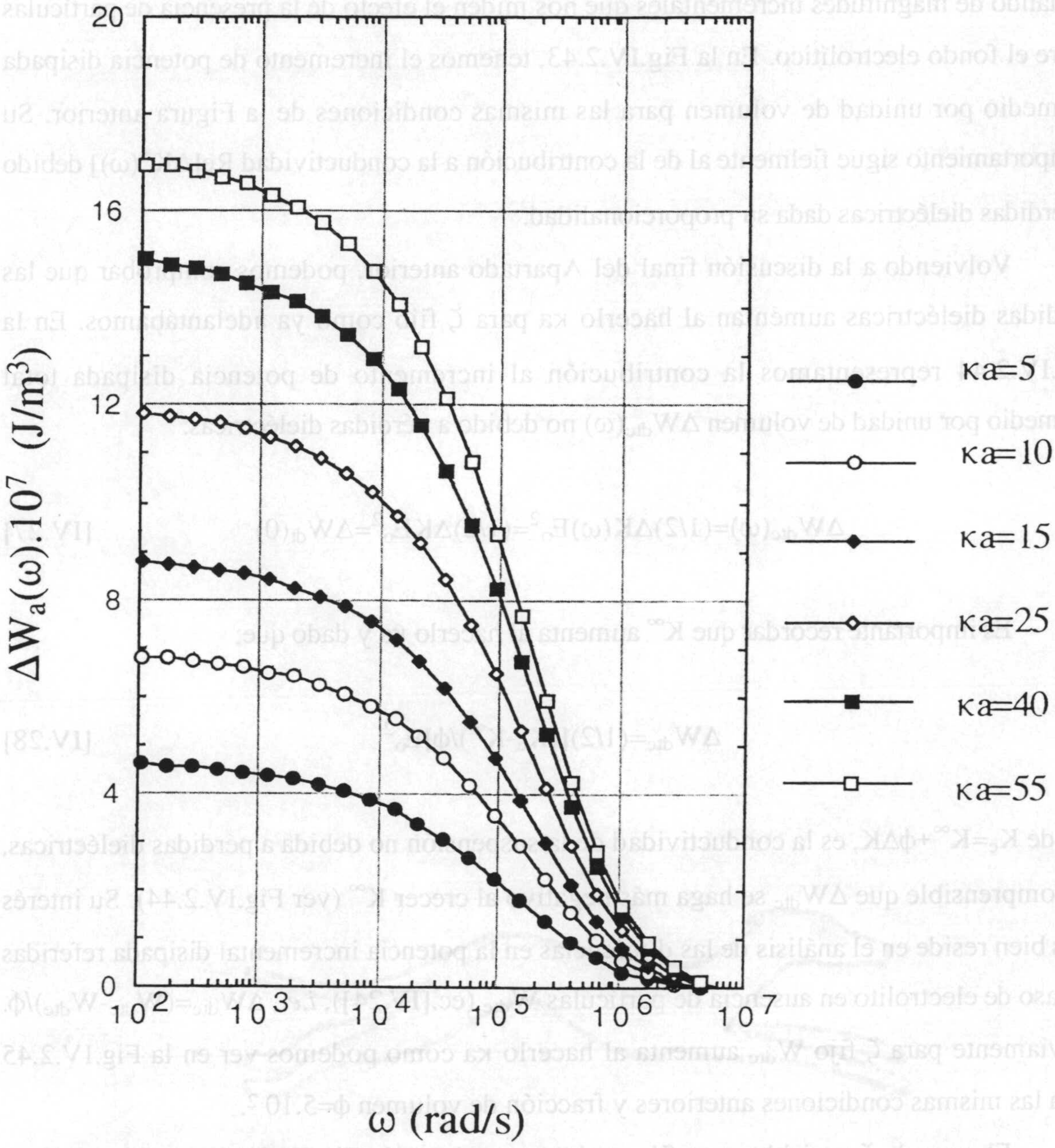
$$\Delta W_{dt}(\omega)=(1/2)[\Delta K+\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)]E_o^{\,2}=(1/2)\Delta K_{eff}(\omega)E_o^{\,2} \qquad [IV.25]$$

En continua (ω=0):

$$W_{dt}(0)=(1/2)K^{\infty}E_o^{\,2}+\phi(1/2)\Delta KE_o^{\,2}+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.26]$$

de donde podemos ver que existe un término que contribuye a la potencia disipada total no debido a pérdidas dieléctricas, relacionado con los movimientos de carga libre del sistema y a su vez con la presencia de una cierta fracción de volumen de partículas, que estará presente a cualquier frecuencia con un valor constante. Llamaremos a este término $\Delta W_{dt}(0)$ y toma la forma $\Delta W_{dt}(0)=(1/2)\Delta KE_o^{\,2}$. Al no depender ΔK de la frecuencia, en la ec.[II.25] toda la contribución al incremento de potencia disipada promedio que depende de la frecuencia está directamente relacionada con los fenómenos disipativos relativos a los procesos de desfase entre polarización y campo.

Como ilustración de estas magnitudes y su dependencia con la frecuencia representamos en la Fig.IV.2.42 el incremento de energía promedio almacenada en la suspensión por unidad de volumen para KCl, ζ=100 mV y κa variable. Podemos observar que la energía almacenada también sufre un comportamiento de relajación con la frecuencia



·Fig.IV.2.42. Incremento de energía promedio almacenada en la suspensión por unidad de volumen en función de la frecuencia para para distintos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.

ya que es directamente proporcional a la magnitud $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$. Destaquemos que estamos hablando de magnitudes incrementales que nos miden el efecto de la presencia de partículas sobre el fondo electrolítico. En la Fig.IV.2.43, tenemos el incremento de potencia disipada promedio por unidad de volumen para las mismas condiciones de la Figura anterior. Su comportamiento sigue fielmente al de la contribución a la conductividad $Re[\Delta K^*(\omega)]$ debido a pérdidas dieléctricas dada su proporcionalidad.

Volviendo a la discusión final del Apartado anterior, podemos comprobar que las pérdidas dieléctricas aumentan al hacerlo κa para ζ fijo como ya adelantábamos. En la Fig.IV.2.44 representamos la contribución al incremento de potencia disipada total promedio por unidad de volumen $\Delta W_{dtc}(\omega)$ no debido a pérdidas dieléctricas:

$$\Delta W_{dtc}(\omega)=(1/2)\Delta K(\omega)E_o^2=(1/2)\Delta K E_o^2=\Delta W_{dt}(0) \qquad [IV.27]$$

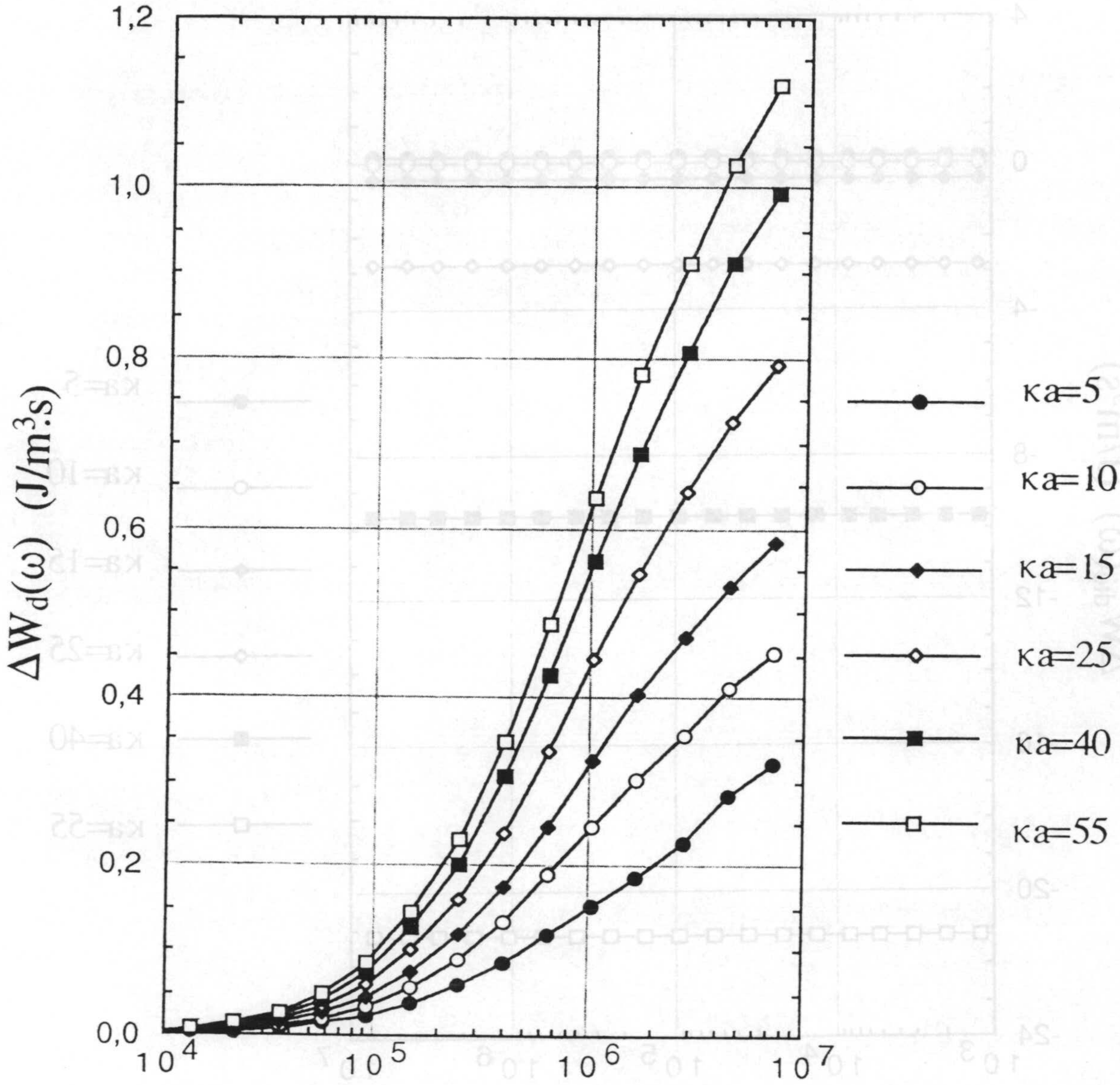
Es importante recordar que K^∞ aumenta al hacerlo κa y dado que:

$$\Delta W_{dtc}=(1/2)[(K_c-K^\infty)/\phi]E_o^2 \qquad [IV.28]$$

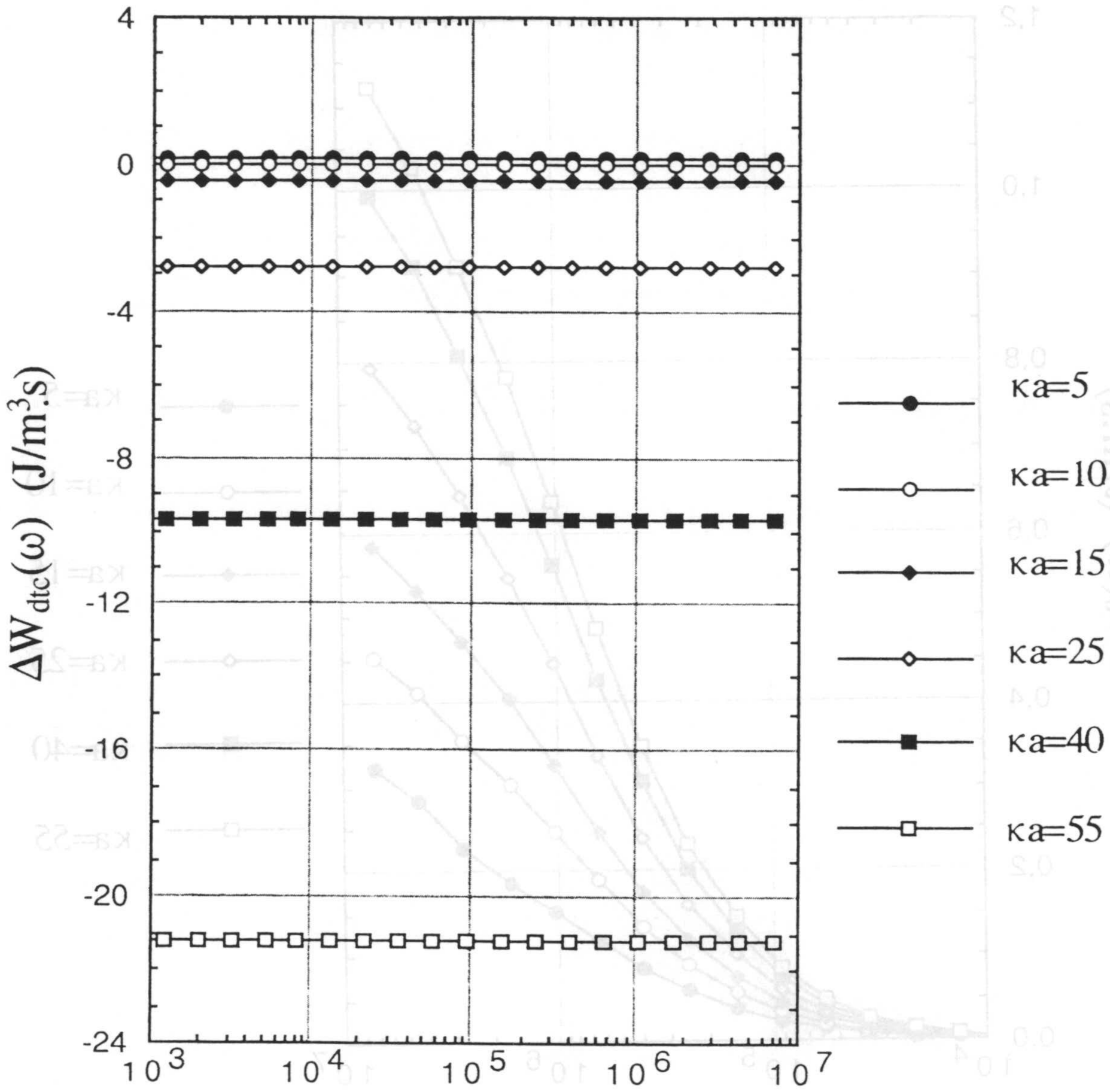
donde $K_c=K^\infty+\phi\Delta K$, es la conductividad de la suspensión no debida a pérdidas dieléctricas, es comprensible que ΔW_{dtc} se haga más negativo al crecer K^∞ (ver Fig.IV.2.44). Su interés más bien reside en el análisis de las diferencias en la potencia incremental disipada referidas al caso de electrolito en ausencia de partículas W_{dte} (ec.[IV.24]), *i.e.*, $\Delta W_{dtc}=(W_{dtc}-W_{dte})/\phi$. Obviamente para ζ fijo W_{dtc} aumenta al hacerlo κa como podemos ver en la Fig.IV.2.45 para las mismas condiciones anteriores y fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$.

El caso de ζ variable y κa fijo podemos verlo en la Fig.IV.2.46 para la magnitud ΔW_{dtc}. Ahora dado que K^∞ coincide para todas las curvas, observamos un incremento de la magnitud representada al hacerlo ζ, asociado al aumento con ζ de ΔK (ver Fig.IV.2.37).

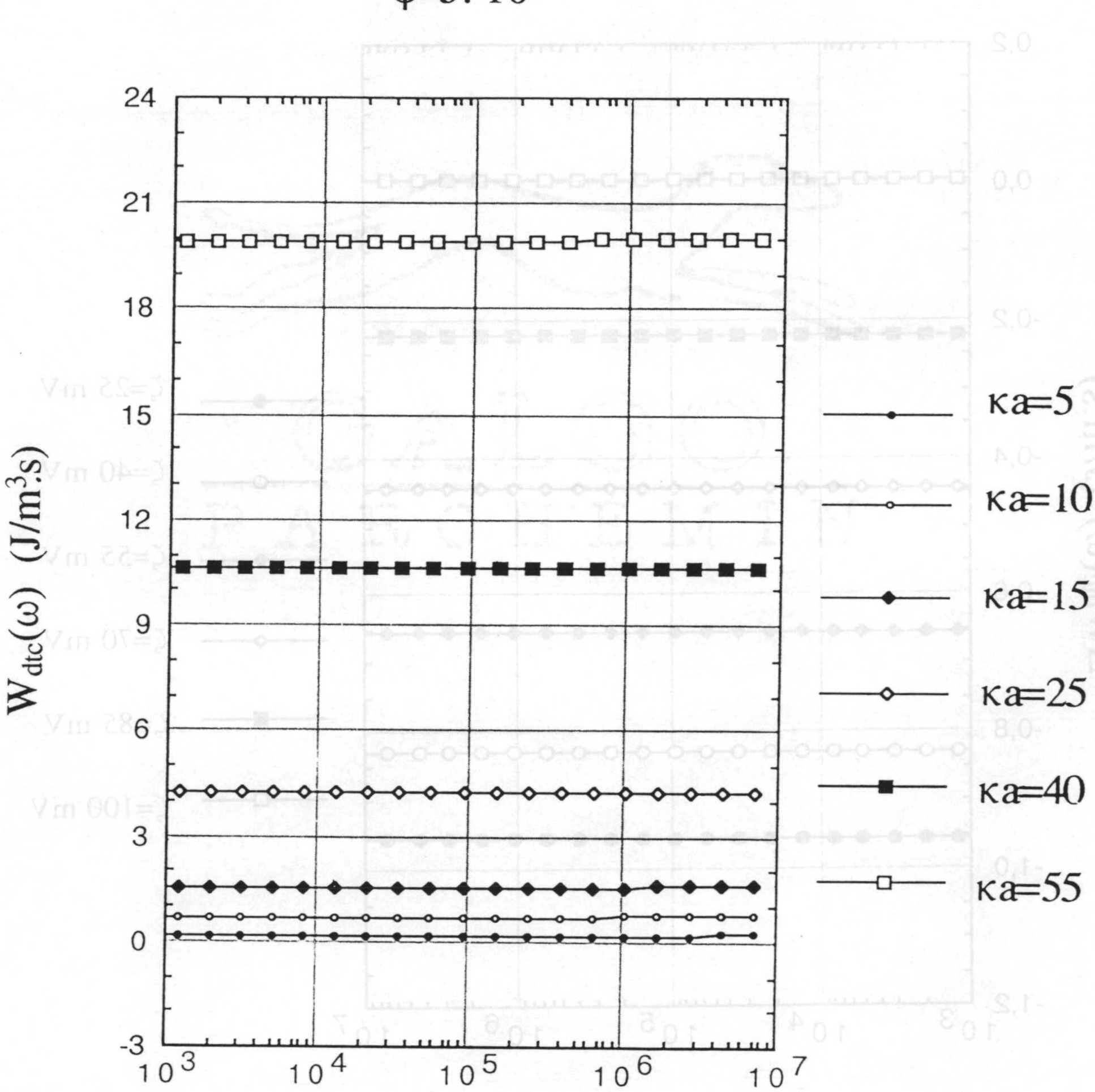
En las Figs.IV.2.47-49 representamos la variación con la frecuencia de ΔW_{dt} para los casos de ka variable y ζ=100 mV, κa=10 y ζ variable, ambos para KCl, y κa=10 y ζ=-50 mV para diferentes contraiones de valencia creciente K^+, Ba^{2+} y La^{3+} ,respectivamente. Dado que podemos expresar ΔW_{dt} como:



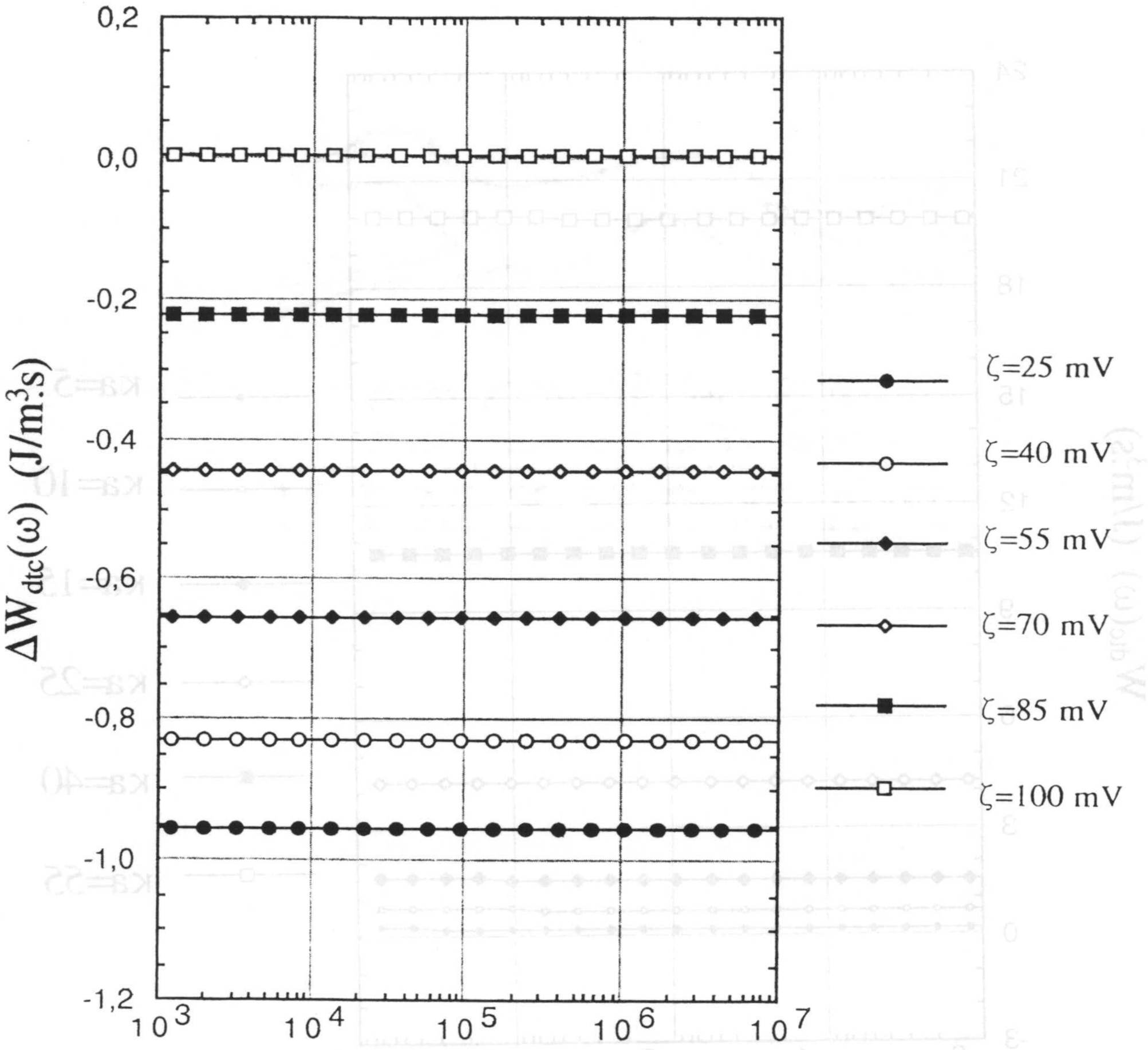
·**Fig.IV.2.43.** Incremento de potencia promedio disipada en la suspensión debido a pérdidas dieléctricas por unidad de volumen en función de la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.



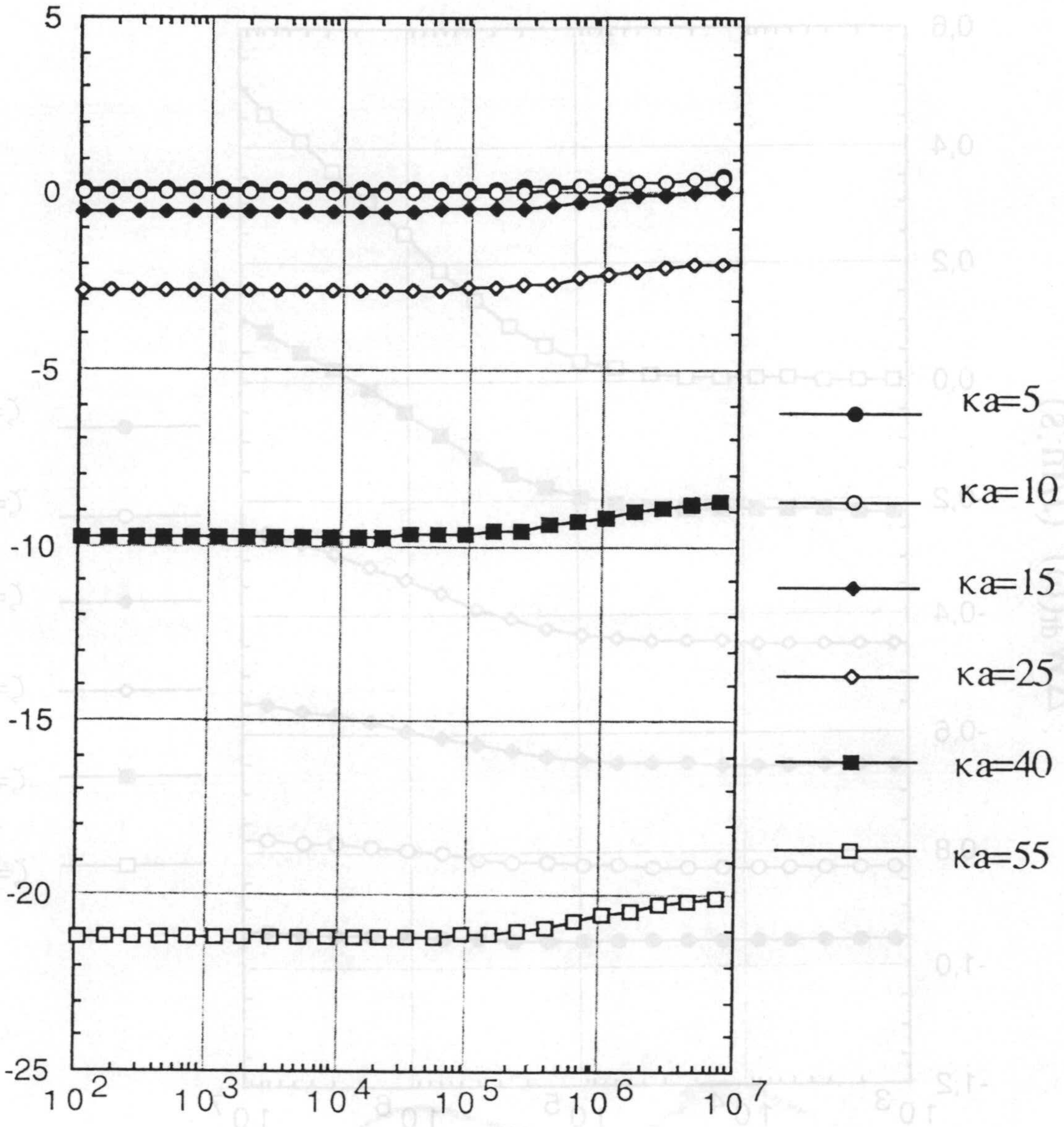
•**Fig.IV.2.44.** Contribución no debida a pérdidas dieléctricas, al incremento de potencia disipada total promedio por unidad de volumen de la suspensión, frente a la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.



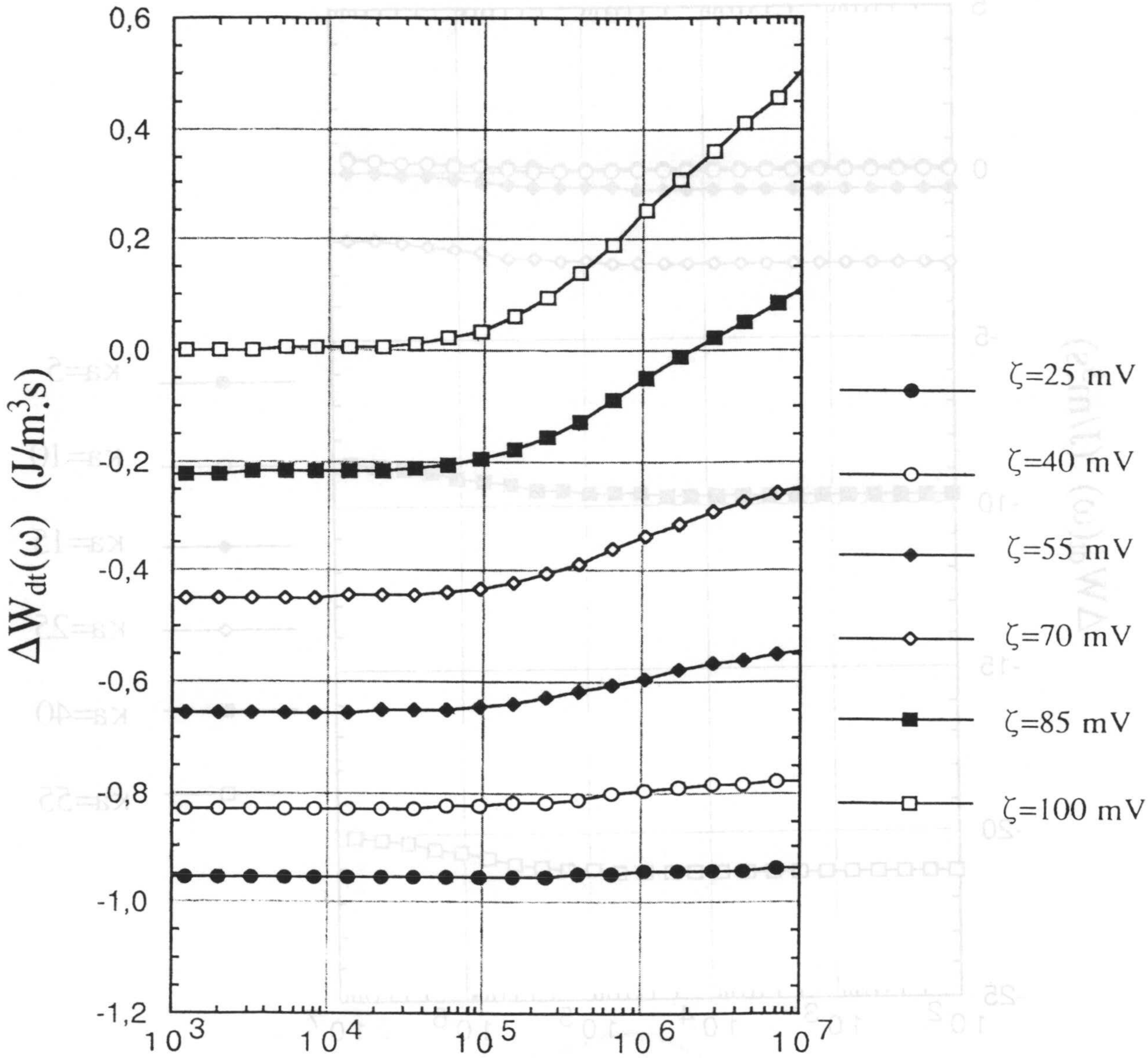
•**Fig.IV.2.45.** Potencia disipada promedio total no debida a pérdidas dieléctricas, por unidad de volumen de suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$, frente a la frecuencia para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV y electrolito KCl.



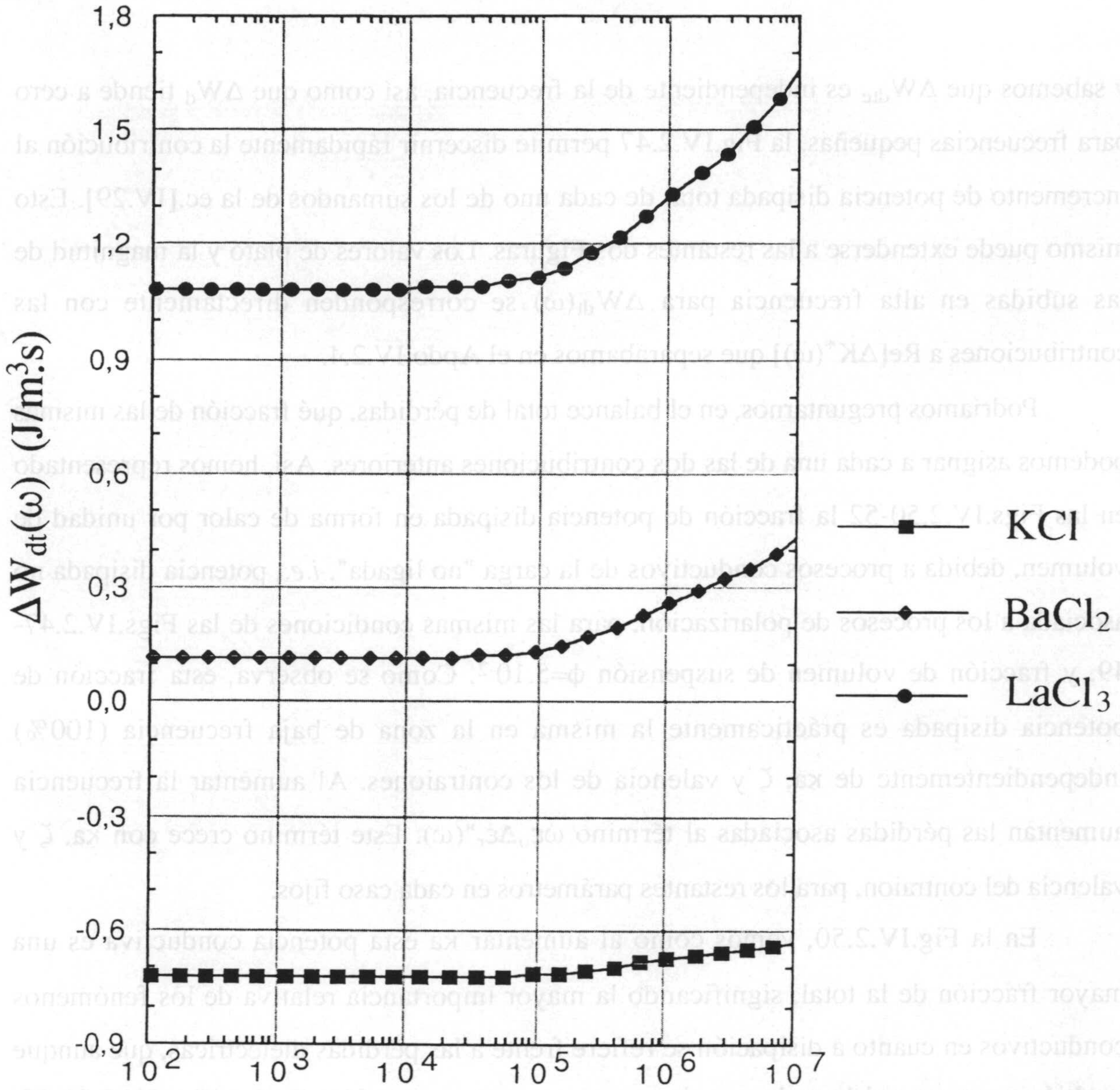
•**Fig.IV.2.46.** Contribución no debida a pérdidas dieléctricas, al incremento de potencia disipada total promedio por unidad de volumen de la suspensión, frente a la frecuencia para diferentes valores de ζ con κa =10 y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.47.** Incremento de potencia disipada total promedio por unidad de volumen de suspensión, frente a la frecuencia para distintos valores de κa con ζ=100 mV y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.48.** Incremento de potencia disipada total promedio por unidad de volumen de suspensión, frente a la frecuencia para diferentes valores de ζ con κa =10 y electrolito KCl.



•**Fig.IV.2.49.** Incremento de potencia disipada total promedio por unidad de volumen de suspensión, frente a la frecuencia para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con κa =10 y ζ=-50 mV.

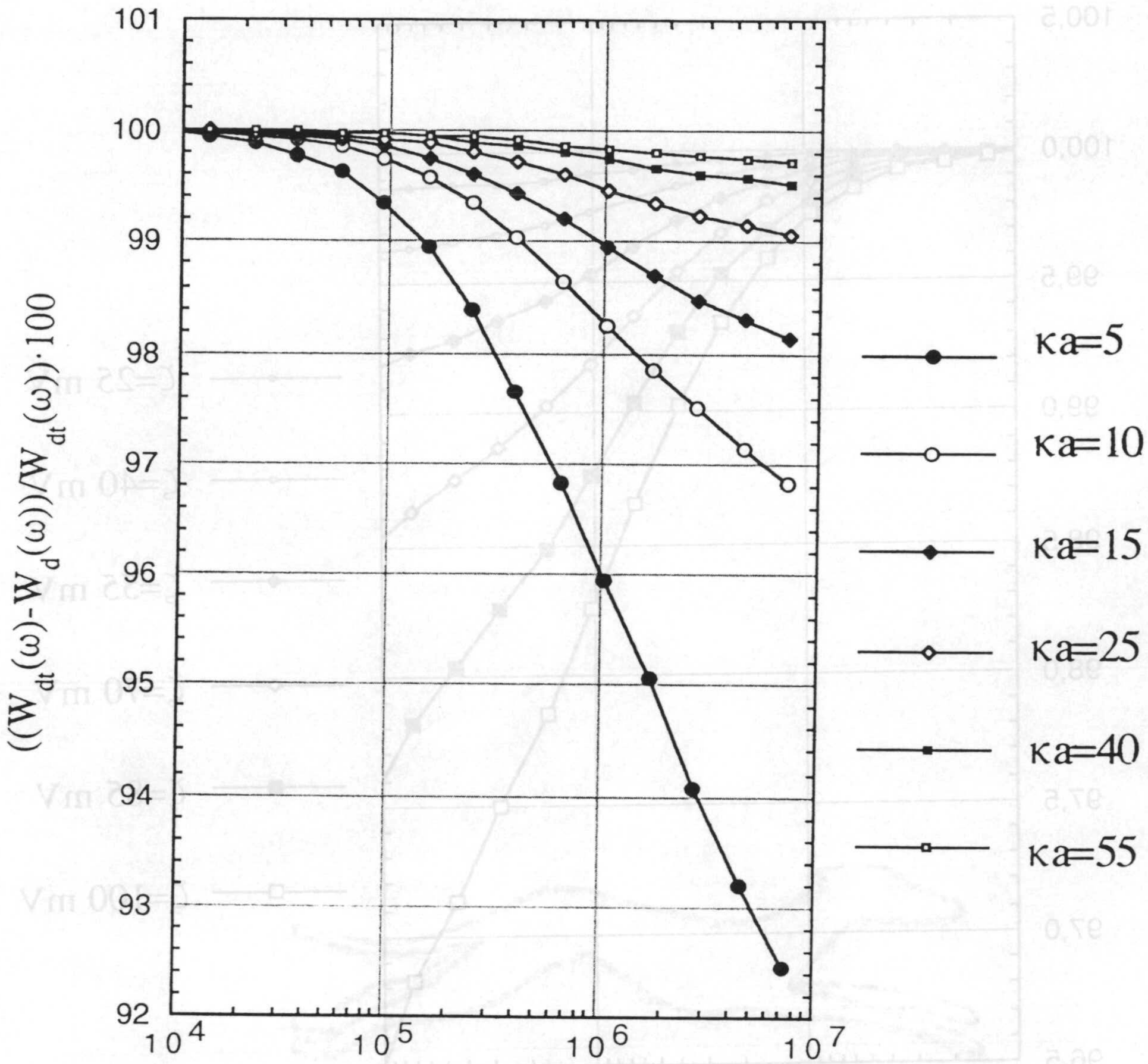
$$\Delta W_{dt}=\Delta W_{dtc}+\Delta W_{d} \qquad [IV.29]$$

y sabemos que ΔW_{dtc} es independiente de la frecuencia, así como que ΔW_{d} tiende a cero para frecuencias pequeñas, la Fig.IV.2.47 permite discernir rápidamente la contribución al incremento de potencia disipada total de cada uno de los sumandos de la ec.[IV.29]. Esto mismo puede extenderse a las restantes dos Figuras. Los valores de plató y la magnitud de las subidas en alta frecuencia para $\Delta W_{dt}(\omega)$ se corresponden directamente con las contribuciones a $Re[\Delta K^{*}(\omega)]$ que separábamos en el Apdo.IV.2.4.

Podríamos preguntarnos, en el balance total de pérdidas, qué fracción de las mismas podemos asignar a cada una de las dos contribuciones anteriores. Así, hemos representado en las Figs.IV.2.50-52 la fracción de potencia disipada en forma de calor por unidad de volumen, debida a procesos conductivos de la carga "no ligada", *i.e.*, potencia disipada no asociada a los procesos de polarización, para las mismas condiciones de las Figs.IV.2.47-49, y fracción de volumen de suspensión $\phi=5.10^{-2}$. Como se observa, esta fracción de potencia disipada es prácticamente la misma en la zona de baja frecuencia (100%) independientemente de κa, ζ y valencia de los contraiones. Al aumentar la frecuencia aumentan las pérdidas asociadas al término $\omega\varepsilon_{o}\Delta\varepsilon_{r}"(\omega)$. Este término crece con κa, ζ y valencia del contraion, para los restantes parámetros en cada caso fijos.

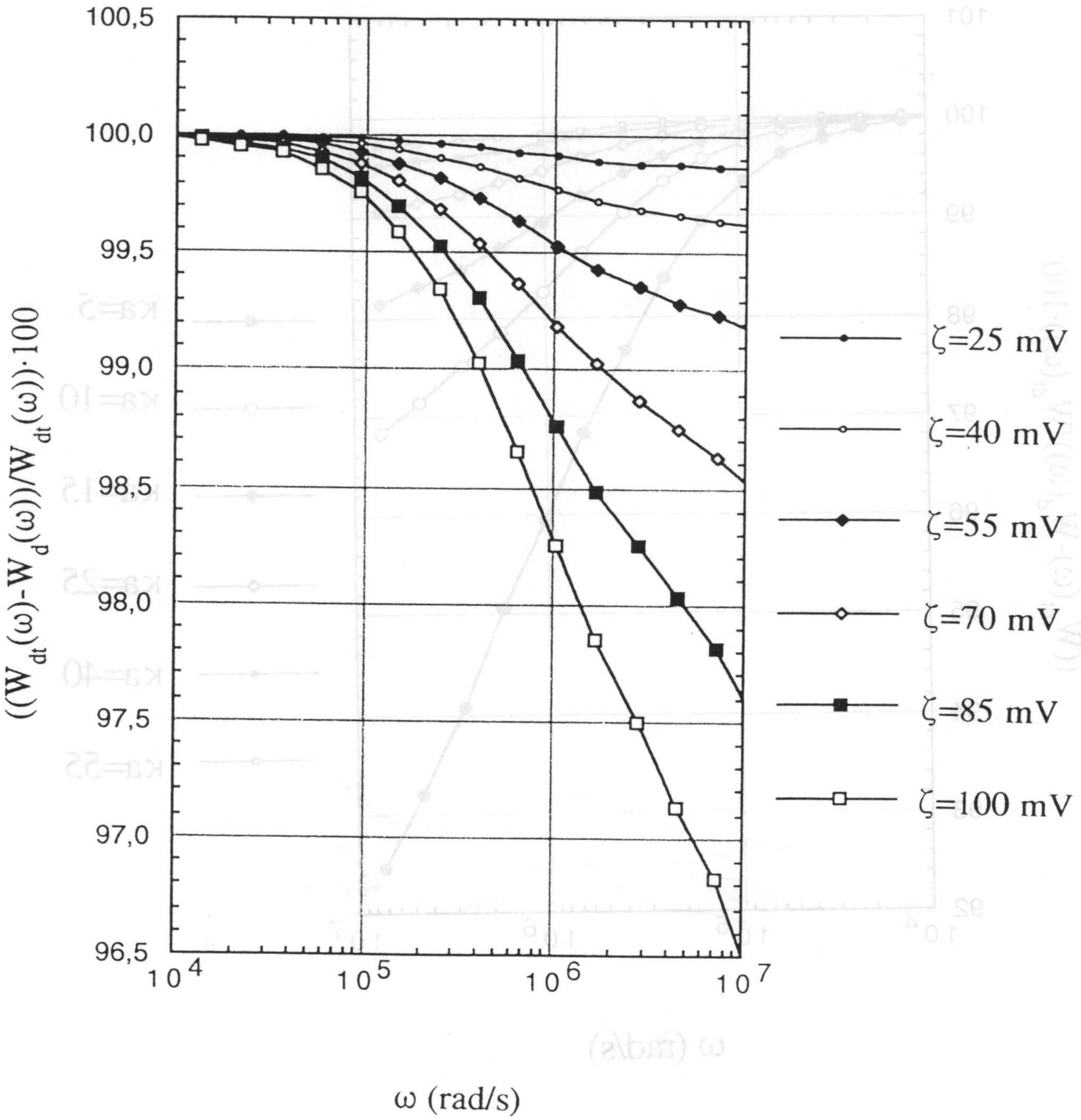
En la Fig.IV.2.50, vemos como al aumentar κa esta potencia conductiva es una mayor fracción de la total, significando la mayor importancia relativa de los fenómenos conductivos en cuanto a disipación se refiere frente a las pérdidas dieléctricas, que aunque también aumentan al hacerlo κa, siguen una menor proporción. En las Figs.IV.2.51-52, podemos ver cómo el aumento del término de pérdidas $\omega\varepsilon_{o}\Delta\varepsilon_{r}"(\omega)$ al crecer ζ o la valencia del contraión para los restantes parámetros fijos, implica una mayor influencia relativa de los procesos disipativos dieléctricos al aumentar la frecuencia, aunque como es evidente en estas tres últimas Figuras, la casi totalidad de la potencia disipada está referida al electrolito solución de las suspensiones a través de los términos conductivos. De este modo y para la teoría DW, podemos ver la importancia cuantitativa que en cuanto a energía disipada se refiere tiene la solución electrolítica soporte de las suspensiones.

Desde un punto de vista experimental es costumbre caracterizar las pérdidas dieléctricas mediante la tangente de pérdidas o tangente del ángulo de desfase entre los



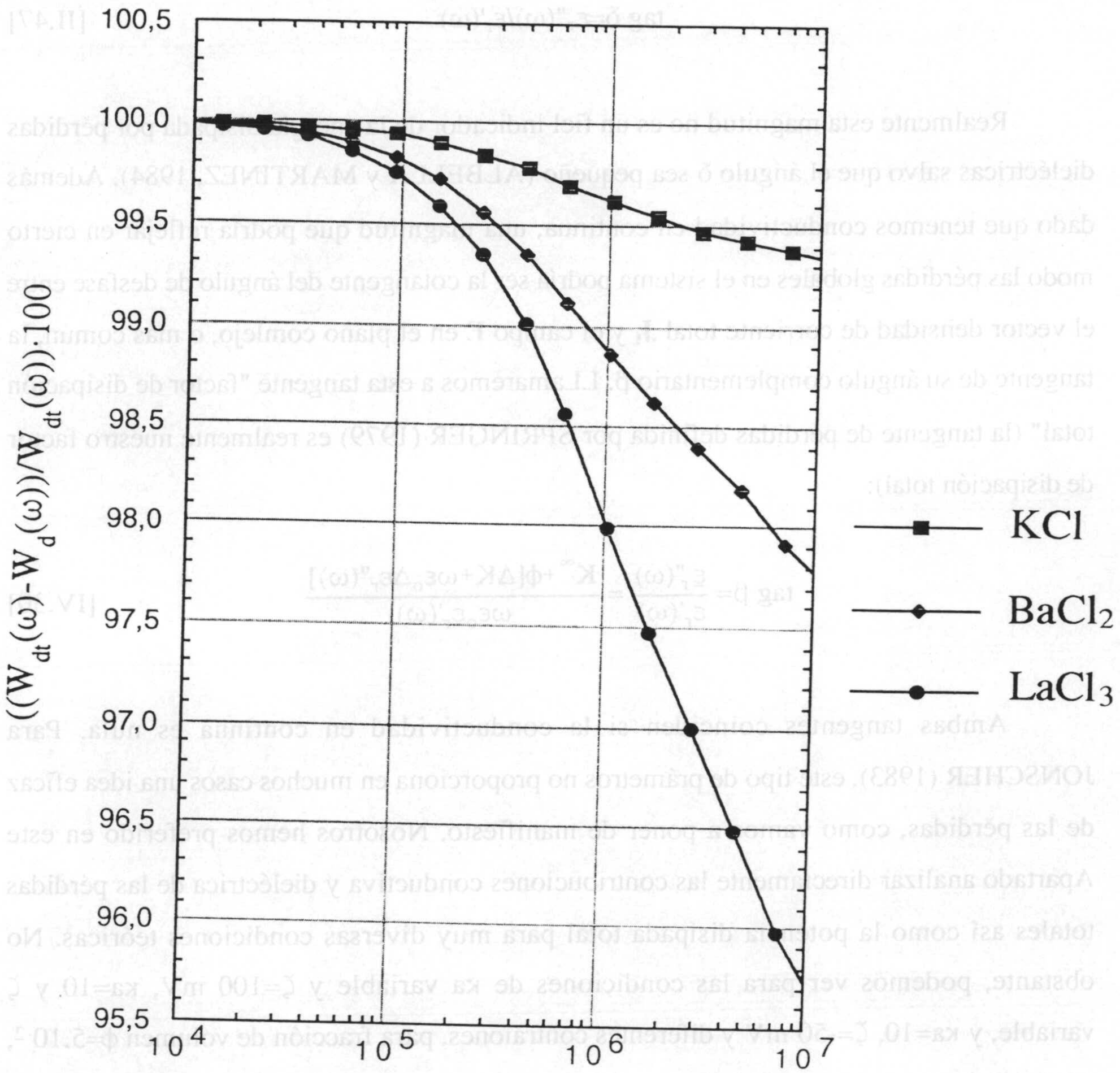
•**Fig.IV.2.50.** Fracción de la potencia disipada total promedio por unidad de volumen de la suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl, no debida a pérdidas dieléctricas, frente a la frecuencia para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV.

$\phi=5.10^{-2}$



·Fig.IV.2.51. Fracción de la potencia disipada total promedio por unidad de volumen de la suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl no debida a pérdidas dieléctricas, frente a la frecuencia para distintos valores de ζ con $\kappa a=10$.

$\phi=5.\ 10^{-2}$



•**Fig.IV.2.52.** Fracción de la potencia disipada total promedio por unidad de volumen de la suspensión con $\phi=5.10^{-2}$, no debida a pérdidas dieléctricas, frente a la frecuencia para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.

vectores **D** y **E** en el plano complejo:

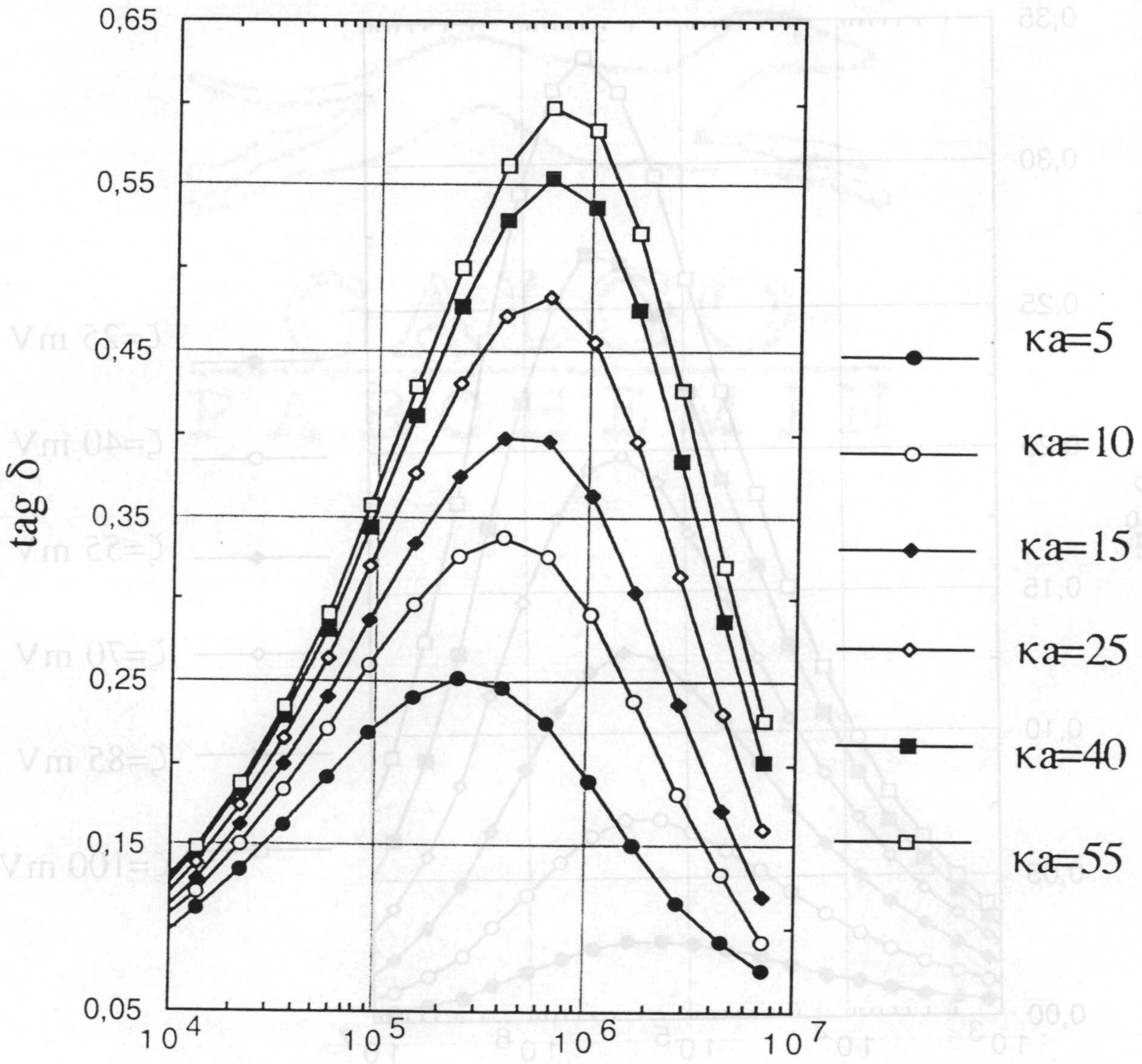
$$\text{tag } \delta = \varepsilon_r''(\omega)/\varepsilon_r'(\omega) \qquad \text{[II.47]}$$

Realmente esta magnitud no es un fiel indicador de la energía disipada por pérdidas dieléctricas salvo que el ángulo δ sea pequeño (ALBELLA y MARTINEZ, 1984). Además dado que tenemos conductividad en continua, una magnitud que podría reflejar en cierto modo las pérdidas globales en el sistema podría ser la cotangente del ángulo de desfase entre el vector densidad de corriente total $\mathbf{J_t}$ y el campo **E** en el plano comlejo, o más común, la tangente de su ángulo complementario β. LLamaremos a esta tangente "factor de disipación total" (la tangente de pérdidas definida por SPRINGER (1979) es realmente nuestro factor de disipación total):

$$\text{tag } \beta = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)} = \frac{K^{\infty} + \phi[\Delta K + \omega\varepsilon_o \Delta\varepsilon_r''(\omega)]}{\omega\varepsilon_o\varepsilon_r'(\omega)} \qquad \text{[IV.30]}$$

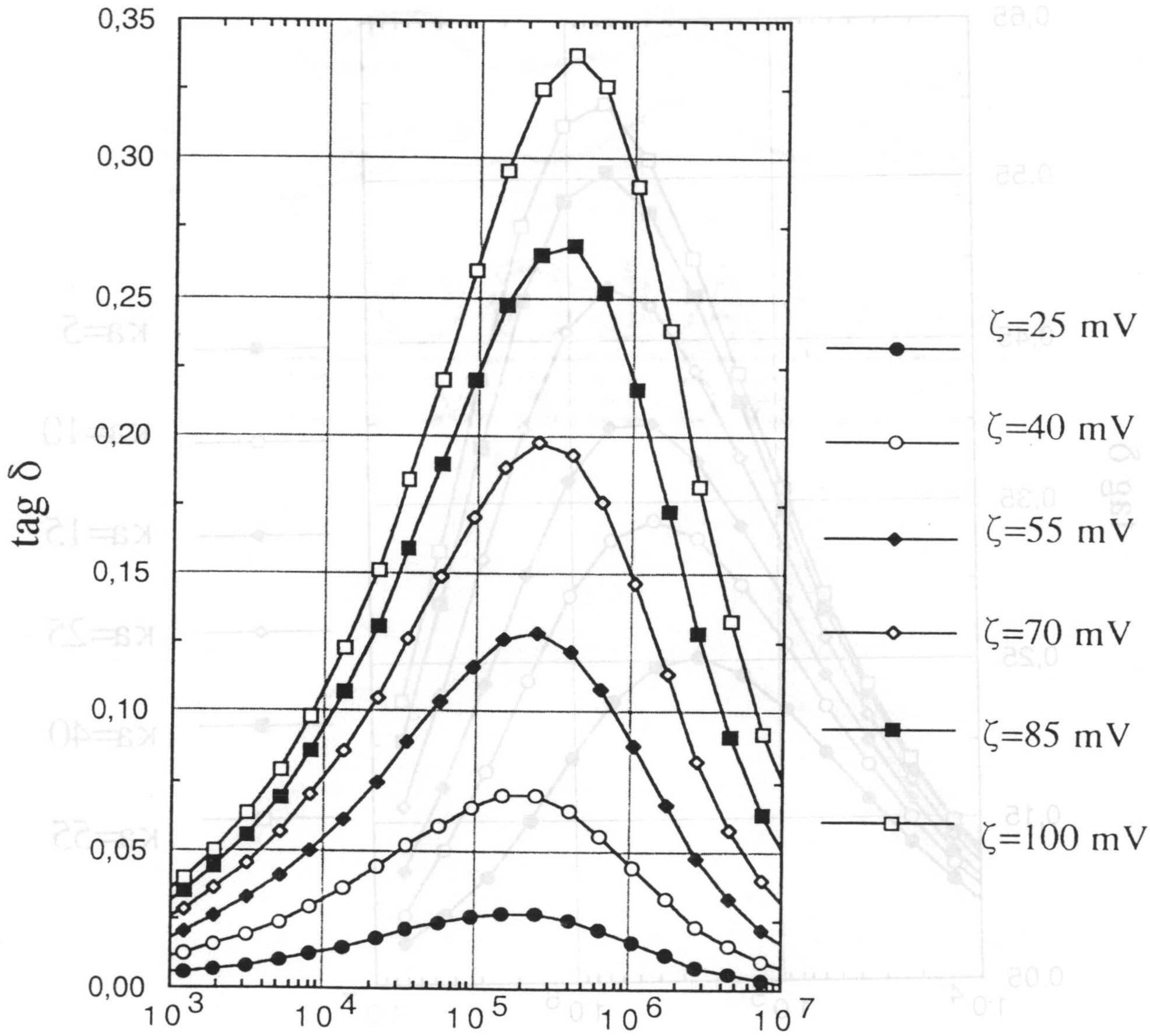
Ambas tangentes coinciden si la conductividad en continua es nula. Para JONSCHER (1983), este tipo de prámetros no proporciona en muchos casos una idea eficaz de las pérdidas, como vamos a poner de manifiesto. Nosotros hemos preferido en este Apartado analizar directamente las contribuciones conductiva y dieléctrica de las pérdidas totales así como la potencia disipada total para muy diversas condiciones teóricas. No obstante, podemos ver para las condiciones de κa variable y ζ=100 mV, κa=10 y ζ variable, y κa=10, ζ=-50 mV y diferentes contraiones, para fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$, los resultados de la tangente de pérdidas y del factor de disipación total en las Figs.IV.2.53-55 y IV.2.56-58, respectivamente. En las tres primeras observamos un aumento de los valores de tag δ para cada frecuencia al crecer κa, ζ y la valencia del contraion respectivamente, para el resto de los parámetros fijos en cada caso. Existe por tanto una correlación correcta con el término de pérdidas dieléctricas relacionado con la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ (ver ec.[IV.20] y Figs.IV.2.19-21). En las tres últimas Figuras, analizamos el factor de disipación total para las mismas condiciones de las tres anteriores. Mientras que la Fig.IV.2.56 manifiesta una correcta correlación con las pérdidas totales calculadas en la

$\phi=5.\ 10^{-2}$

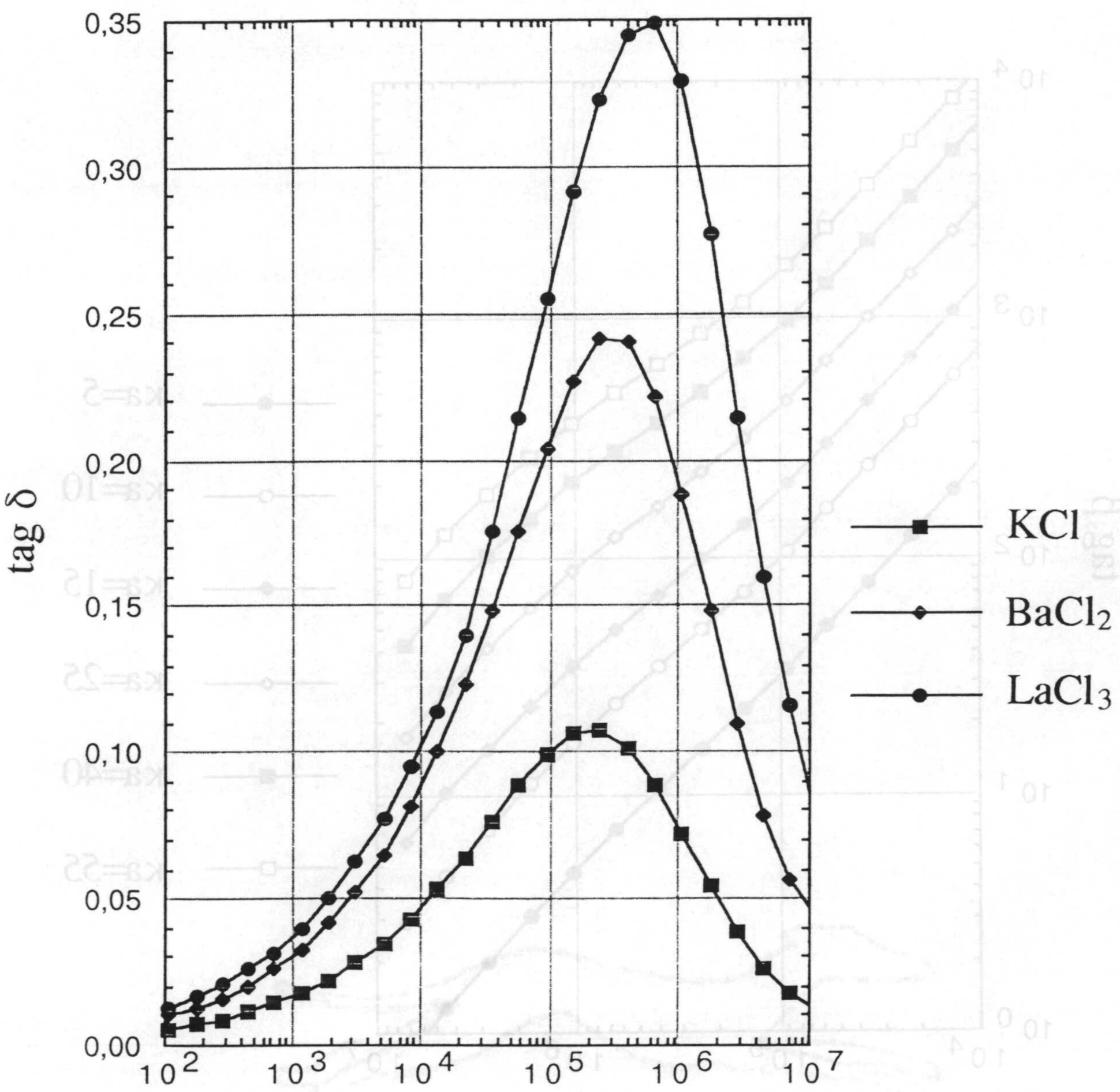


•**Fig.IV.2.53.** Tangente de pérdidas para una suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl frente a la frecuencia para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV.

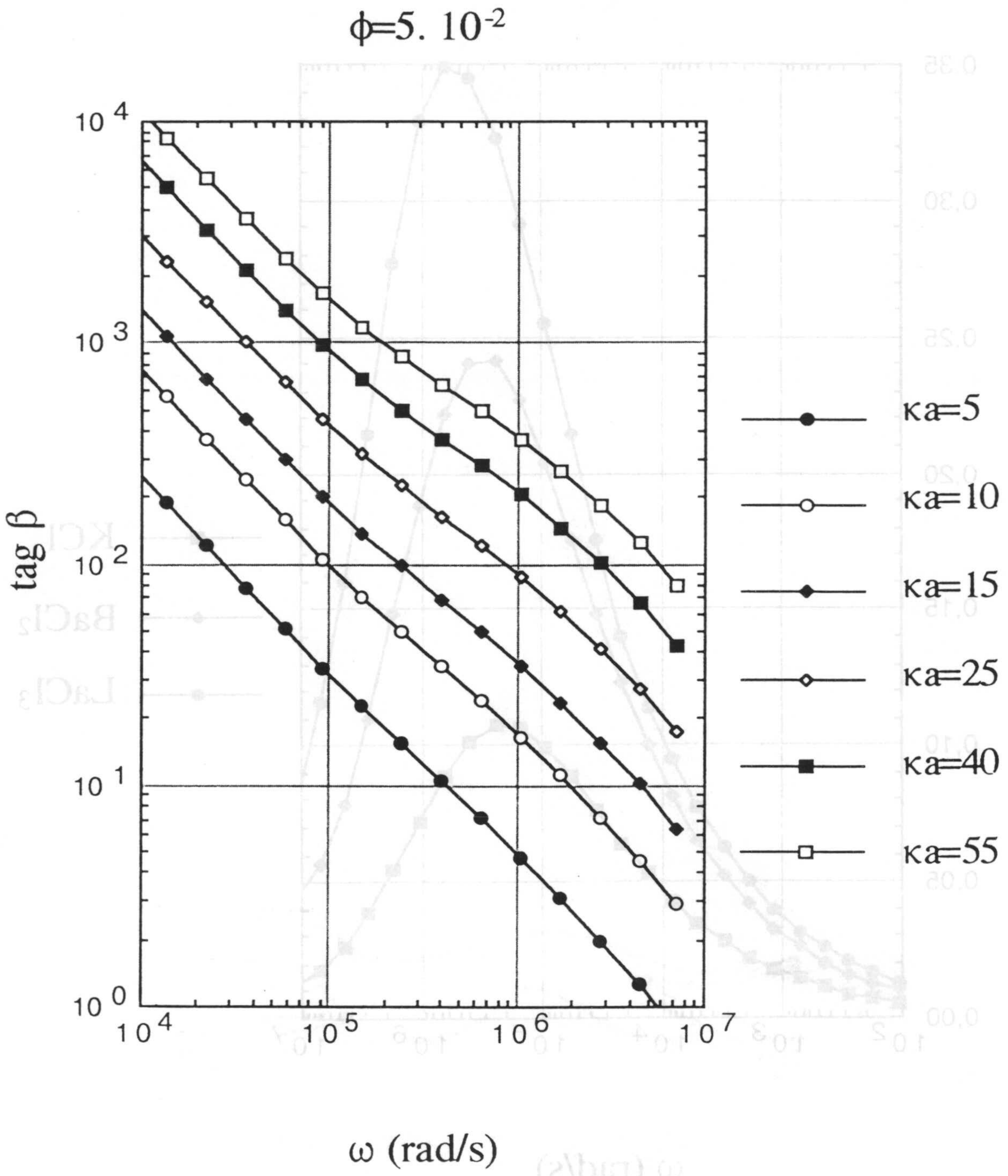
$\phi=5.\ 10^{-2}$



•**Fig.IV.2.54.** Tangente de pérdidas para una suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl frente a la frecuencia para distintos valores de ζ con $\kappa a = 10$.

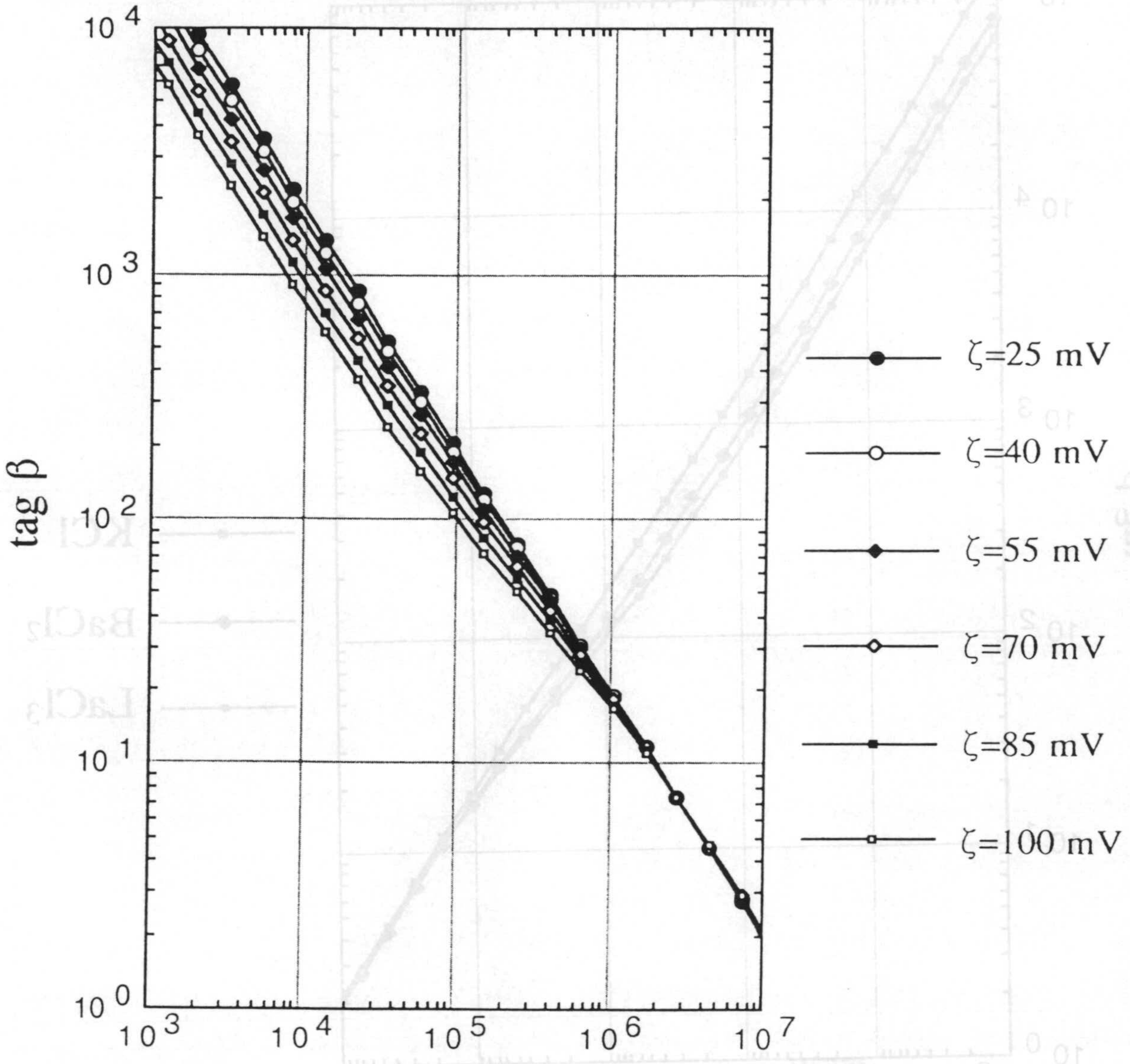


•**Fig.IV.2.55.** Tangente de pérdidas para una suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ frente a la frecuencia para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con $\kappa a = 10$ y $\zeta = -50$ mV.



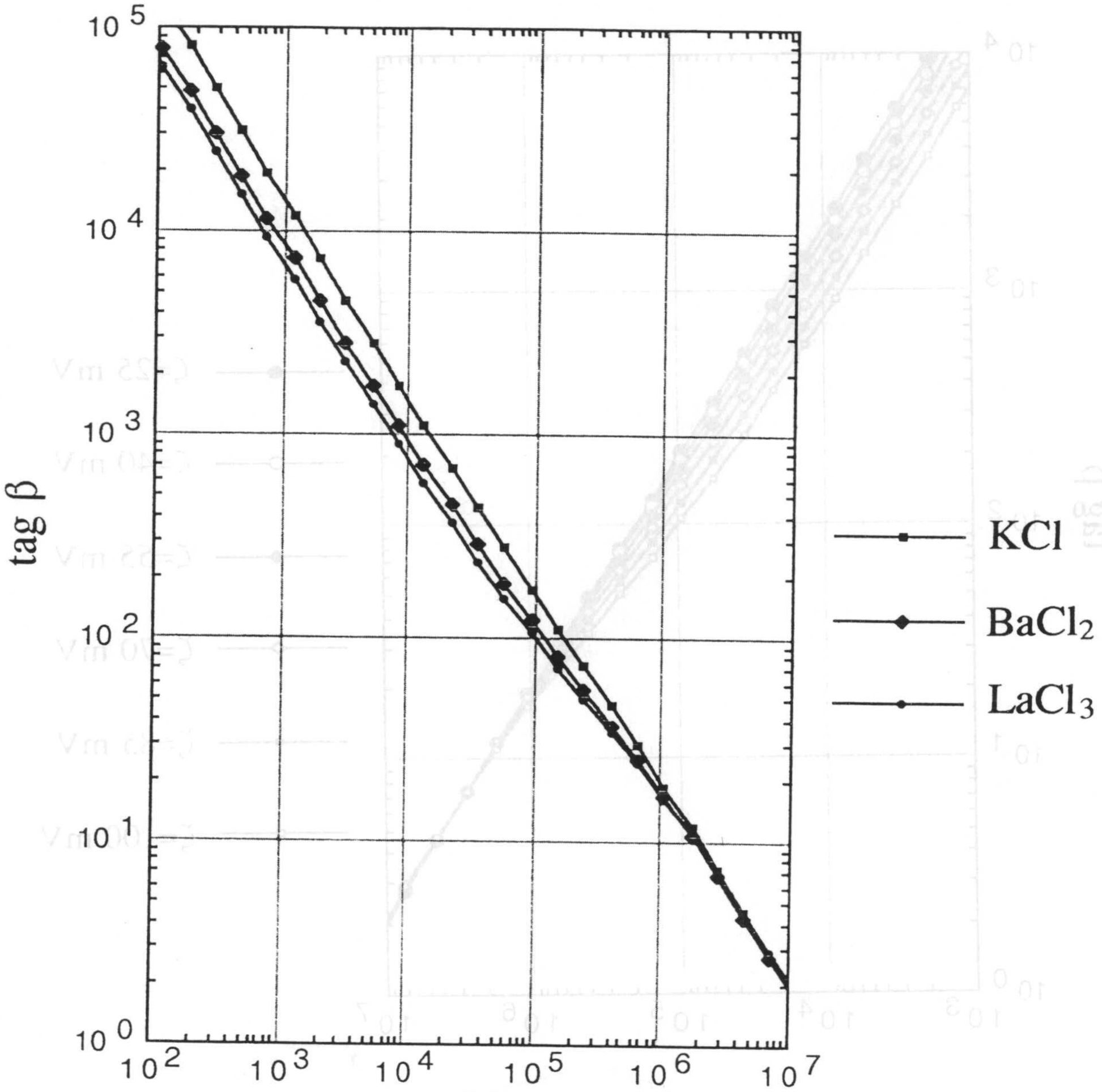
•**Fig.IV.2.56.** Factor de disipación total para una suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl frente a la frecuencia para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV.

$\phi=5.\ 10^{-2}$



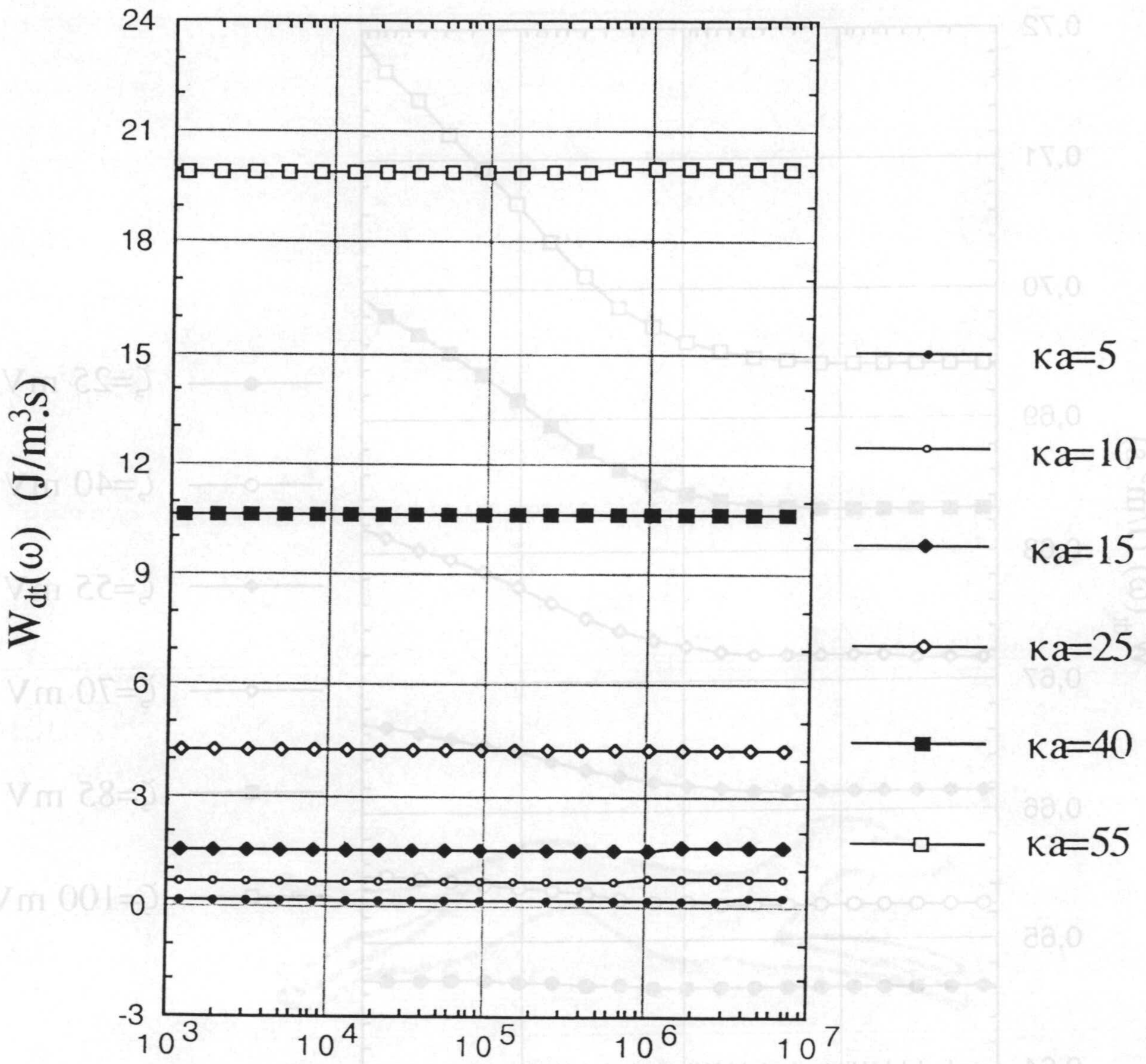
•**Fig.IV.2.57.** Factor de disipación total para una suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl frente a la frecuencia para distintos valores de ζ con $\kappa a = 10$.

$\phi=5.\ 10^{-2}$



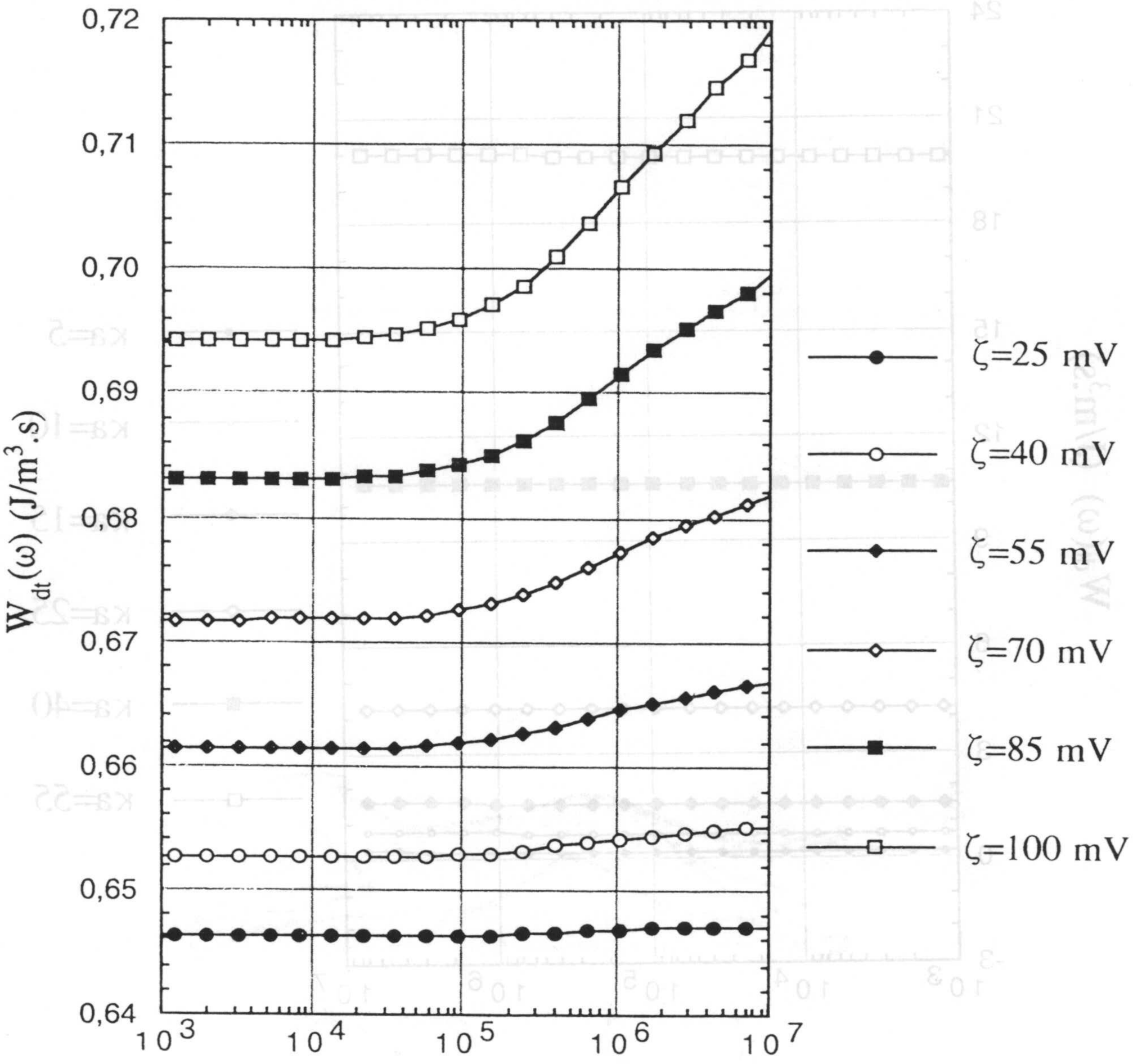
•**Fig.IV.2.58.** Factor de disipación total para una suspensión con $\phi=5.10^{-2}$ frente a la frecuencia para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con $\kappa a = 10$ y $\zeta=-50$ mV.

$\phi=5.\ 10^{-2}$

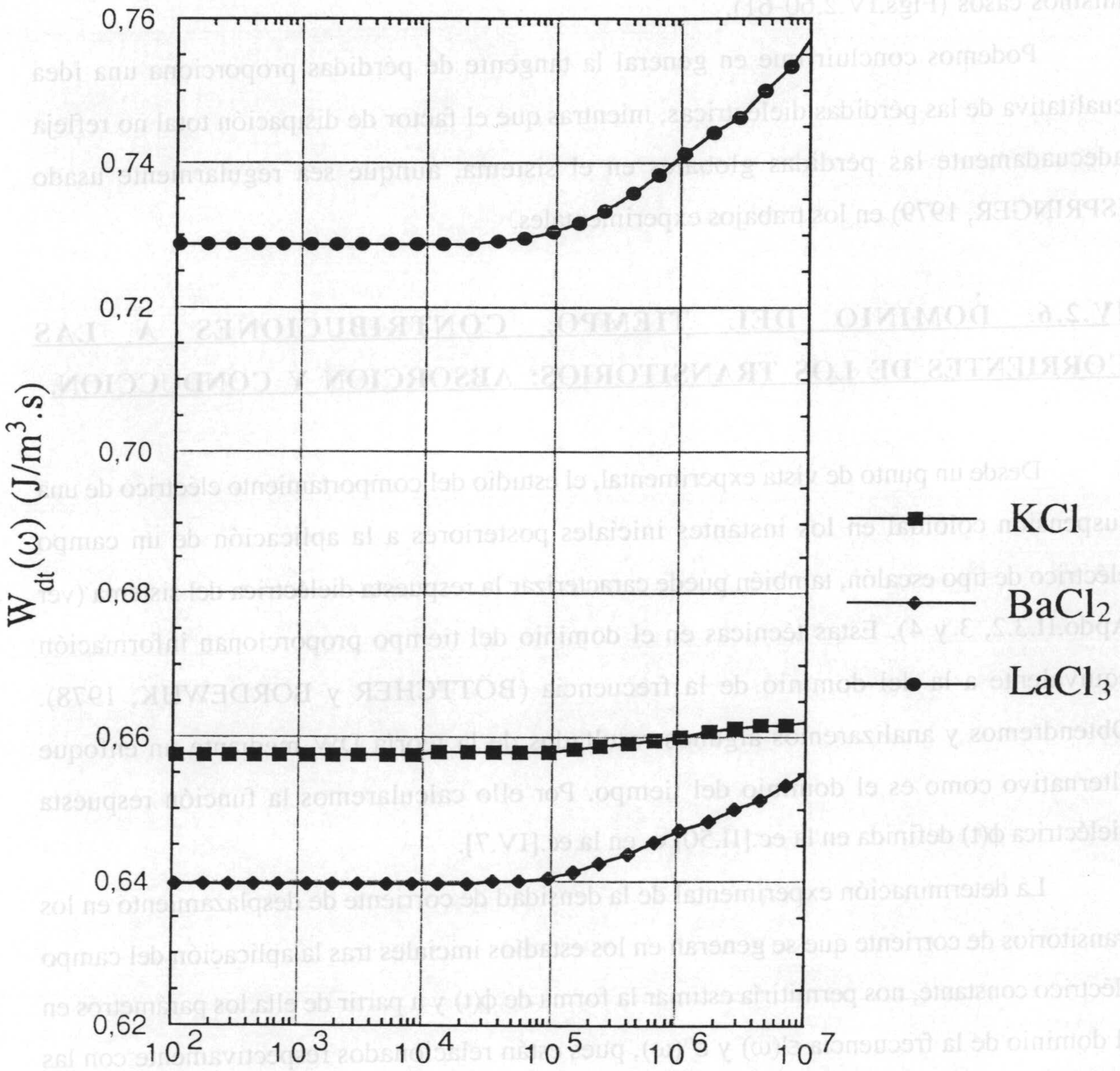


•**Fig.IV.2.59.** Potencia disipada promedio total, por unidad de volumen de suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl frente a la frecuencia para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV.

$$\phi=5.10^{-2}$$



•**Fig.IV.2.60.** Potencia disipada promedio total, por unidad de volumen de suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ y electrolito KCl frente a la frecuencia para distintos valores de ζ con $\kappa a = 10$.



•**Fig.IV.2.61.** Potencia disipada promedio total, por unidad de volumen de suspensión de fracción de volumen ϕ=5.10^{-2}, frente a la frecuencia para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con κa =10 y ζ=-50 mV.

magnitud $W_{dt}(\omega)$ al crecer κa (ver Fig.IV.2.59), no ocurre así con las Figs.IV.2.57-58 como queda patente si las comparamos con las curvas de pérdidas totales $W_{dt}(\omega)$ en esos mismos casos (Figs.IV.2.60-61).

Podemos concluir que en general la tangente de pérdidas proporciona una idea cualitativa de las pérdidas dieléctricas, mientras que el factor de disipación total no refleja adecuadamente las pérdidas globales en el sistema, aunque sea regularmente usado (SPRINGER, 1979) en los trabajos experimentales.

IV.2.6. DOMINIO DEL TIEMPO. CONTRIBUCIONES A LAS CORRIENTES DE LOS TRANSITORIOS: ABSORCION Y CONDUCCION.

Desde un punto de vista experimental, el estudio del comportamiento eléctrico de una suspensión coloidal en los instantes iniciales posteriores a la aplicación de un campo eléctrico de tipo escalón, también puede caracterizar la respuesta dieléctrica del sistema (ver Apdo.II.3.2, 3 y 4). Estas técnicas en el dominio del tiempo proporcionan información equivalente a la del dominio de la frecuencia (BÖTTCHER y BORDEWIJK, 1978). Obtendremos y analizaremos algunos resultados de la teoría DW mediante un enfoque alternativo como es el dominio del tiempo. Por ello calcularemos la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ definida en la ec.[II.50] o en la ec.[IV.7].

La determinación experimental de la densidad de corriente de desplazamiento en los transitorios de corriente que se generan en los estadíos iniciales tras la aplicación del campo eléctrico constante, nos permitiría estimar la forma de $\phi(t)$ y a partir de ella los parámetros en el dominio de la frecuencia $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$, pues están relacionados respectivamente con las Transformadas de Fourier coseno y seno de la función respuesta dieléctrica, respectivamente (ver ecs.[II.48,49]). Vamos a estimar $\phi(t)$ traduciendo algunos resultados de la teoría DW del dominio de la frecuencia al dominio del tiempo. A partir de aquí calcularemos las corrientes en los transitorios y, en particular, la contribución por procesos de polarización o corrientes de "absorción" (ver Apdo.II.3.4.a, ec.[II.28]). Esta magnitud está relacionada con la cantidad de partículas polarizables o dipolos presentes en el sistema por unidad de volumen, disminuye con el tiempo y se anula para un tiempo largo de polarización. Es entonces cuando se ponen de manifiesto las llamadas corrientes de "conducción"

(ec.[II.15]), cuyo valor coincide con el valor estacionario de la corriente total (ec.[II.29]) (ALBELLA y MARTINEZ , 1984).

Antes de proceder al cálculo de la respuesta en el dominio del tiempo, vamos a definir algunas magnitudes independientes de la fracción de volumen. En primer lugar, como vimos en el Apdo.IV.2.2 (ec.[IV.7]), la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ es independiente de la fracción de volumen ϕ. Vamos a buscar ahora desarrollos hasta primer orden en ϕ de las densidades de corriente. Así, tendremos:

$$\mathbf{J_a}(t)=\mathbf{J_{ae}}(t)+\phi\Delta\mathbf{J_a}(t)+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.31]$$

$$\mathbf{J_c}(t)=\mathbf{J_{ce}}(t)+\phi\Delta\mathbf{J_c}(t)+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.32]$$

$$\mathbf{J_t}(t)=\mathbf{J_{te}}(t)+\phi\Delta\mathbf{J_t}(t)+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.33]$$

Teniendo en cuenta las ecs.[II.115, 116] nos queda:

$$\mathbf{J_a}(t)=\phi[\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty]\varepsilon_o\phi(t)\mathbf{E_o}+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.34]$$

de donde:

$$\Delta\mathbf{J_a}(t)=[\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty]\varepsilon_o\phi(t)\mathbf{E_o} \qquad [IV.35]$$

y $\mathbf{J_{te}}(t)=0$ ya que el electrolito no presenta relajación de sus magnitudes dieléctricas hasta frecuencias más allá del alcance de validez de la teoría, *i.e.*, en ausencia de partículas no hay contribución a las corrientes de absorción por parte de la solución electrolítica. Además $\mathbf{J_c}(t)$ se puede expresar como:

$$\mathbf{J_c}(t)=[K^\infty+\phi\Delta K]\mathbf{E_o}+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.36]$$

de donde:

$$\mathbf{J_{ce}}(t)=K^\infty\mathbf{E_o} \qquad [IV.37]$$

$$\Delta\mathbf{J_c}(t)=\Delta K\mathbf{E_o} \qquad [IV.38]$$

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores, nos queda para la densidad de corriente total del transitorio $\mathbf{J_t}(t)$:

$$\mathbf{J_t}(t)=K^{\infty}\mathbf{E_o}+\phi[\Delta K+(\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty)\varepsilon_o\phi(t)]\mathbf{E_o}+\vartheta(\phi^2) \qquad [IV.39]$$

y por tanto:

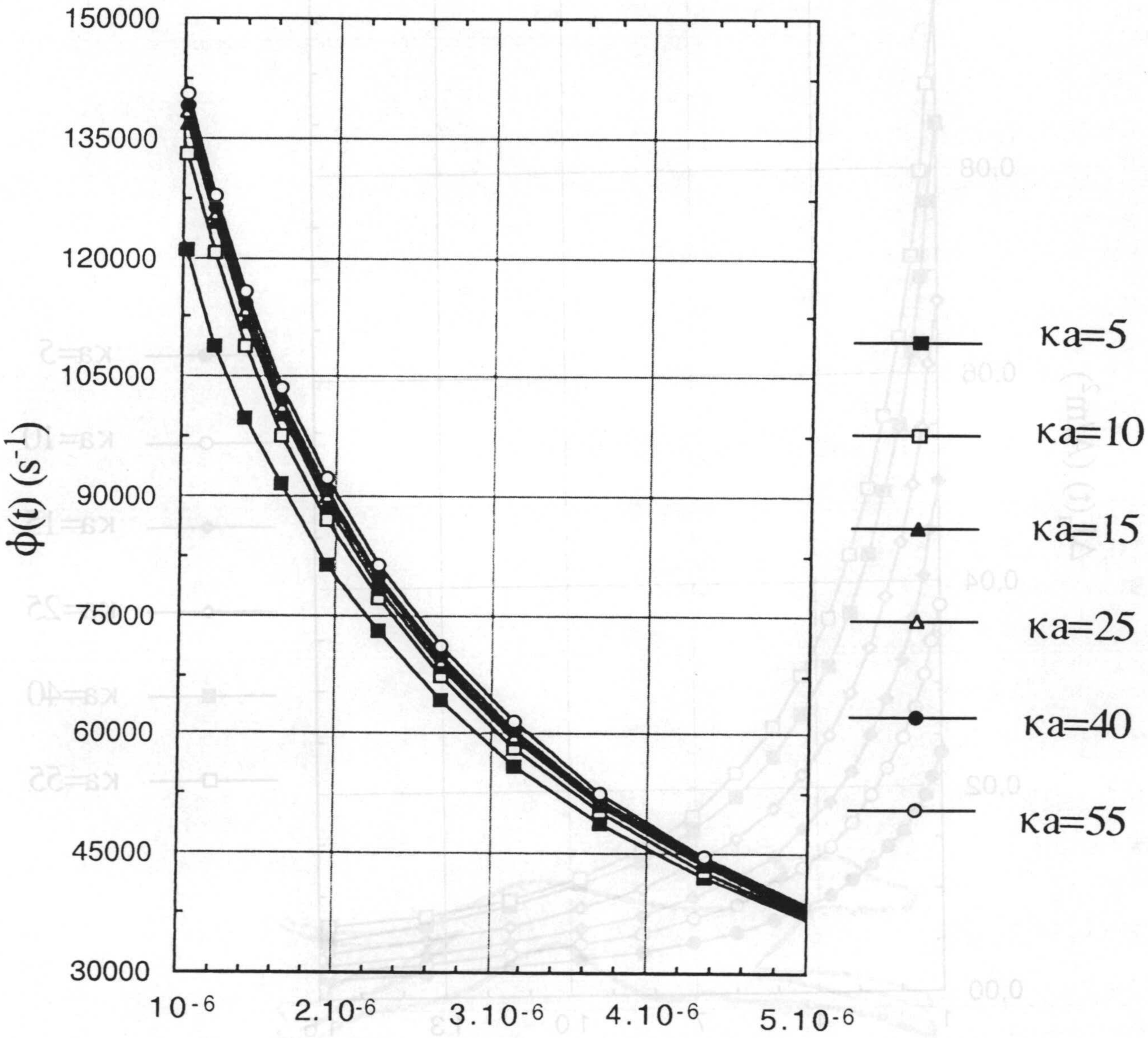
$$\mathbf{J_{te}}(t)=K^{\infty}\mathbf{E_o}=\mathbf{J_{ce}}(t) \qquad [IV.40]$$

$$\Delta\mathbf{J_t}(t)=[\Delta K+(\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty)\varepsilon_o\phi(t)]\mathbf{E_o} \qquad [IV.41]$$

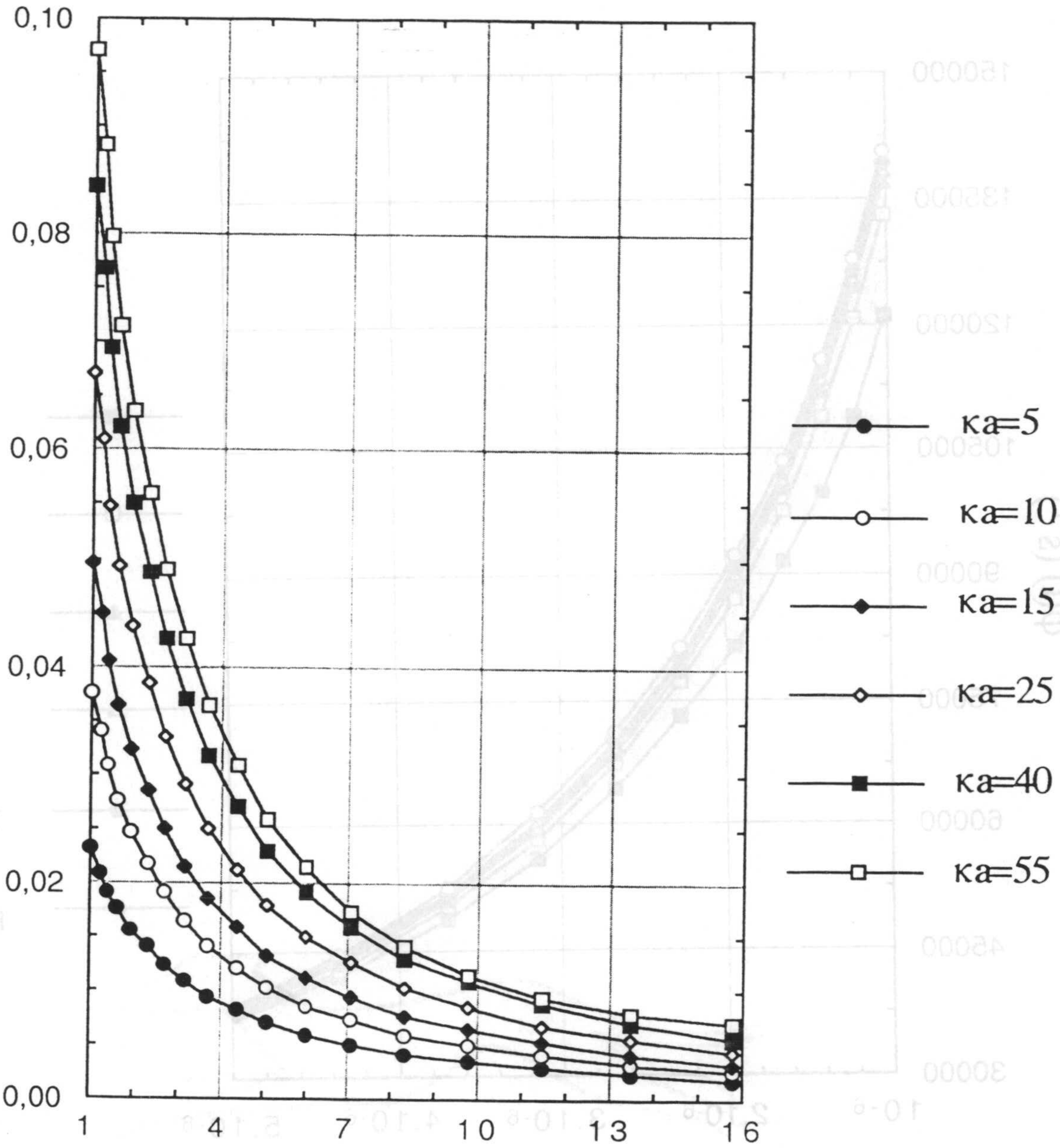
En la Fig.IV.2.62, a título de ejemplo, representamos la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ frente al tiempo después de la aplicación del campo eléctrico de tipo escalón, para el caso de KCl, ζ=100 mV y κa variable. Es interesante destacar que $\phi(t)$ es una función monótona decreciente en el tiempo, restricción impuesta por el principio de causalidad JONSCHER, 1983), que tiende asimptóticamente a cero para tiempos grandes. Podemos apreciar que para un tiempo dado en los instantes iniciales a la aplicación del campo, $\phi(t)$ aumenta con κa. De acuerdo con la teoría DW, la frecuencia de relajación más probable (ec.[IV.1]) del sistema aumenta cuando lo hace κa cuando todavía es pequeño su valor, con a fijo, y permanece constante para κa grande. De este modo, cuanto mayor la frecuencia de relajación, más importante la función respuesta para tiempos cortos (CARRIQUE y col.,1993).

Las Figs.IV.2.63-65, representan el incremento de la densidad de corriente de absorción para los tres casos que venimos especificando, *i.e.*, κa variable y ζ=100 mV, κa=10 y ζ variable, y κa=10, ζ=-50 mV y diferentes contraiones K^+, Ba^{2+} y La^{3+} de valencia creciente, respectivamente. $\Delta J_a(t)$ sigue la misma pauta temporal que $\phi(t)$ aunque ponderada por el "incremento dieléctrico específico": $(\Delta\varepsilon_s-\Delta\varepsilon_\infty)$, que como sabemos aumenta al hacerlo cualesquiera de los tres parámetros variables anteriores (Figs.IV.2.2, 5 y 8) manteniendo el resto fijo en cada caso.

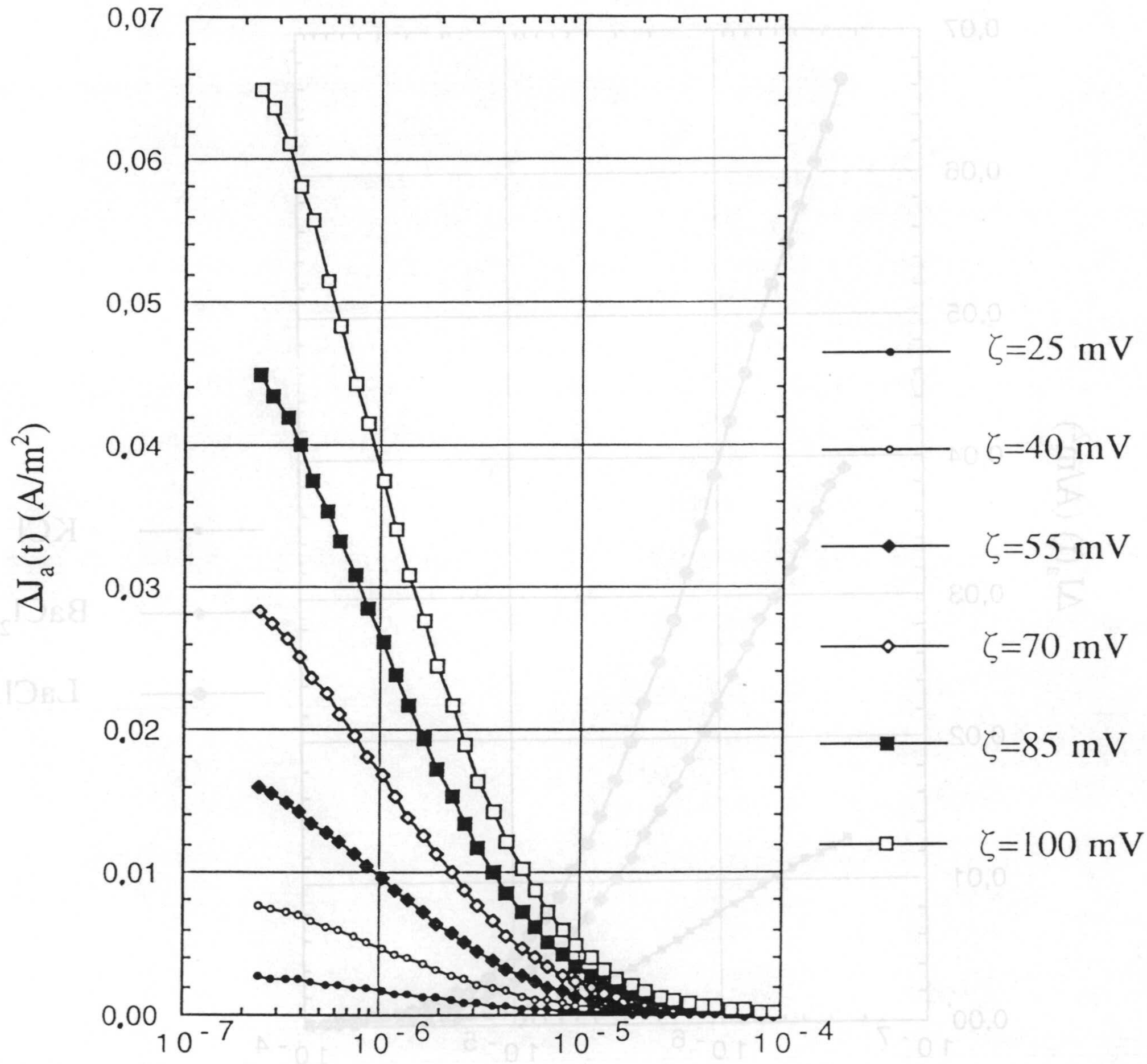
Por consiguiente es general que un aumento de la polarizabilidad global del sistema al crecer κa, ζ o la valencia del contraion, para el resto de los parámetros fijos, implique una respuesta mayor en los instantes inmediatos posteriores a la aplicación del campo eléctrico constante.



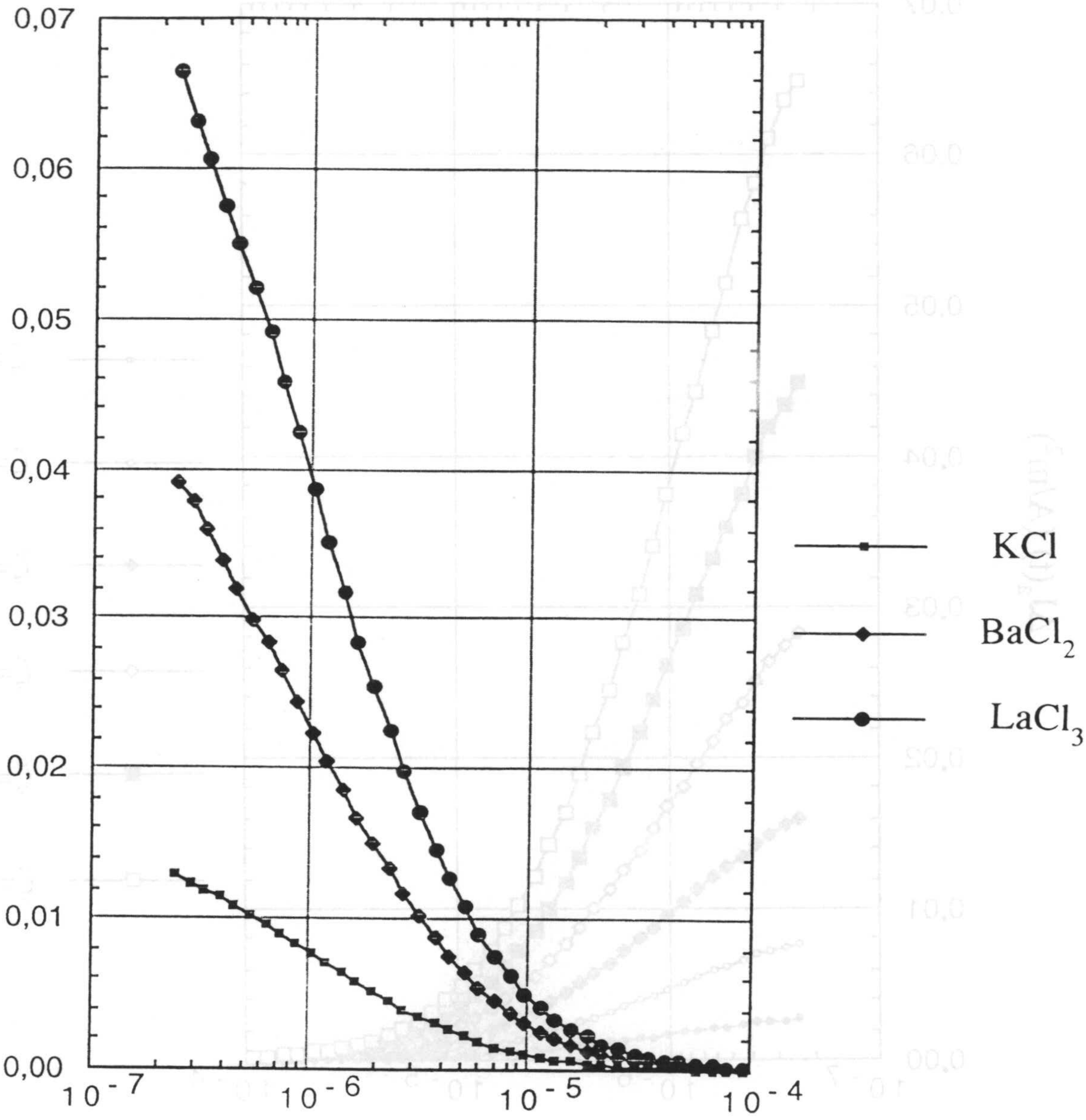
•**Fig.IV.2.62.** Función respuesta dieléctrica de una suspensión con electrolito KCl, en función del tiempo para distintos valores de κa con ζ=100 mV.



•**Fig.IV.2.63.** Incremento de la densidad de corriente de absorción de una suspensión con electrolito KCl, frente al tiempo para distintos valores de κa con ζ=100 mV.



•**Fig.IV.2.64.** Incremento de la densidad de corriente de absorción de una suspensión con electrolito KCl, frente al tiempo para distintos valores de ζ con κa =10.

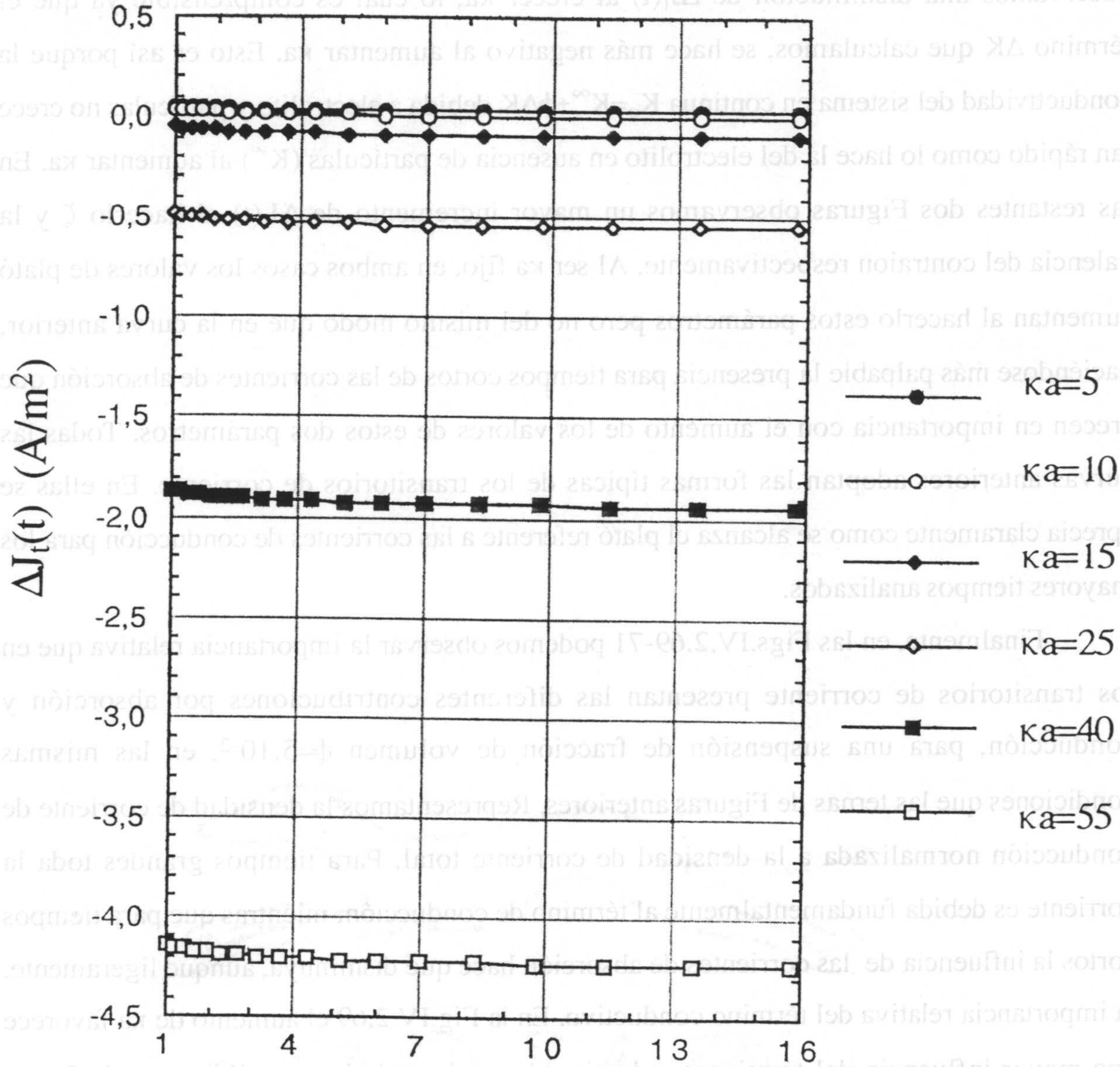


•**Fig.IV.2.65.** Incremento de la densidad de corriente de absorción de una suspensión, frente al tiempo para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con $\kappa a = 10$ y $\zeta = -50$ mV.

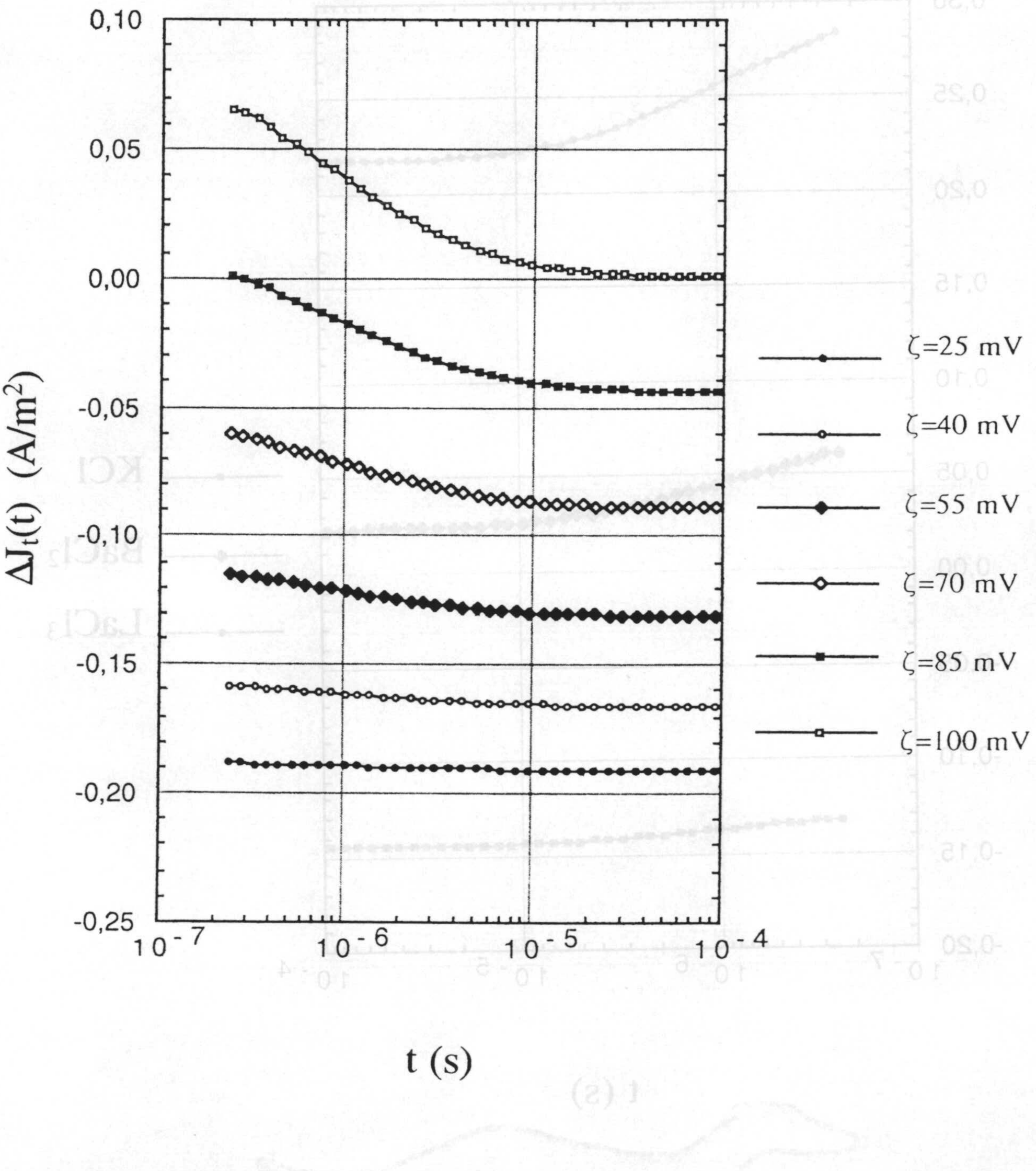
En las Figs.IV.2.66-68, tenemos la dependencia temporal del incremento de la densidad de corriente total del transitorio para los tres casos anteriores. En la primera observamos una disminución de $\Delta J_t(t)$ al crecer κa, lo cual es comprensible ya que el término ΔK que calculamos, se hace más negativo al aumentar κa. Esto es así porque la conductividad del sistema en continua $K_c=K^{\infty}+\phi\Delta K$ debida a electrolito y partículas no crece tan rápido como lo hace la del electrolito en ausencia de partículas (K^{∞}) al aumentar κa. En las restantes dos Figuras observamos un mayor incremento de $\Delta J_t(t)$ al hacerlo ζ y la valencia del contraion respectivamente. Al ser κa fijo, en ambos casos los valores de plató aumentan al hacerlo estos parámetros pero no del mismo modo que en la curva anterior, haciéndose más palpable la presencia para tiempos cortos de las corrientes de absorción que crecen en importancia con el aumento de los valores de estos dos parámetros. Todas las curvas anteriores adoptan las formas típicas de los transitorios de corriente. En ellas se aprecia claramente como se alcanza el plató referente a las corrientes de conducción para los mayores tiempos analizados.

Finalmente, en las Figs.IV.2.69-71 podemos observar la importancia relativa que en los transitorios de corriente presentan las diferentes contribuciones por absorción y conducción, para una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$, en las mismas condiciones que las ternas de Figuras anteriores. Representamos la densidad de corriente de conducción normalizada a la densidad de corriente total. Para tiempos grandes toda la corriente es debida fundamentalmente al término de conducción, mientras que para tiempos cortos la influencia de las corrientes de absorción hace que disminuya, aunque ligeramente, la importancia relativa del término conductivo. En la Fig.IV.2.69 el aumento de κa favorece una mayor influencia del término conductivo, lo cual es obvio pues K^{∞} crece de forma importante al hacerlo κa para ζ fijo. En las restantes Figuras al aumentar ζ o la valencia del contraión disminuye en el mismo sentido la influencia conductiva. De nuevo y ahora en el dominio del tiempo, podemos observar el relativo pequeño efecto de las corrientes asociadas a los términos de polarización frente al debido a los procesos de la carga "no ligada", para suspensiones diluídas.

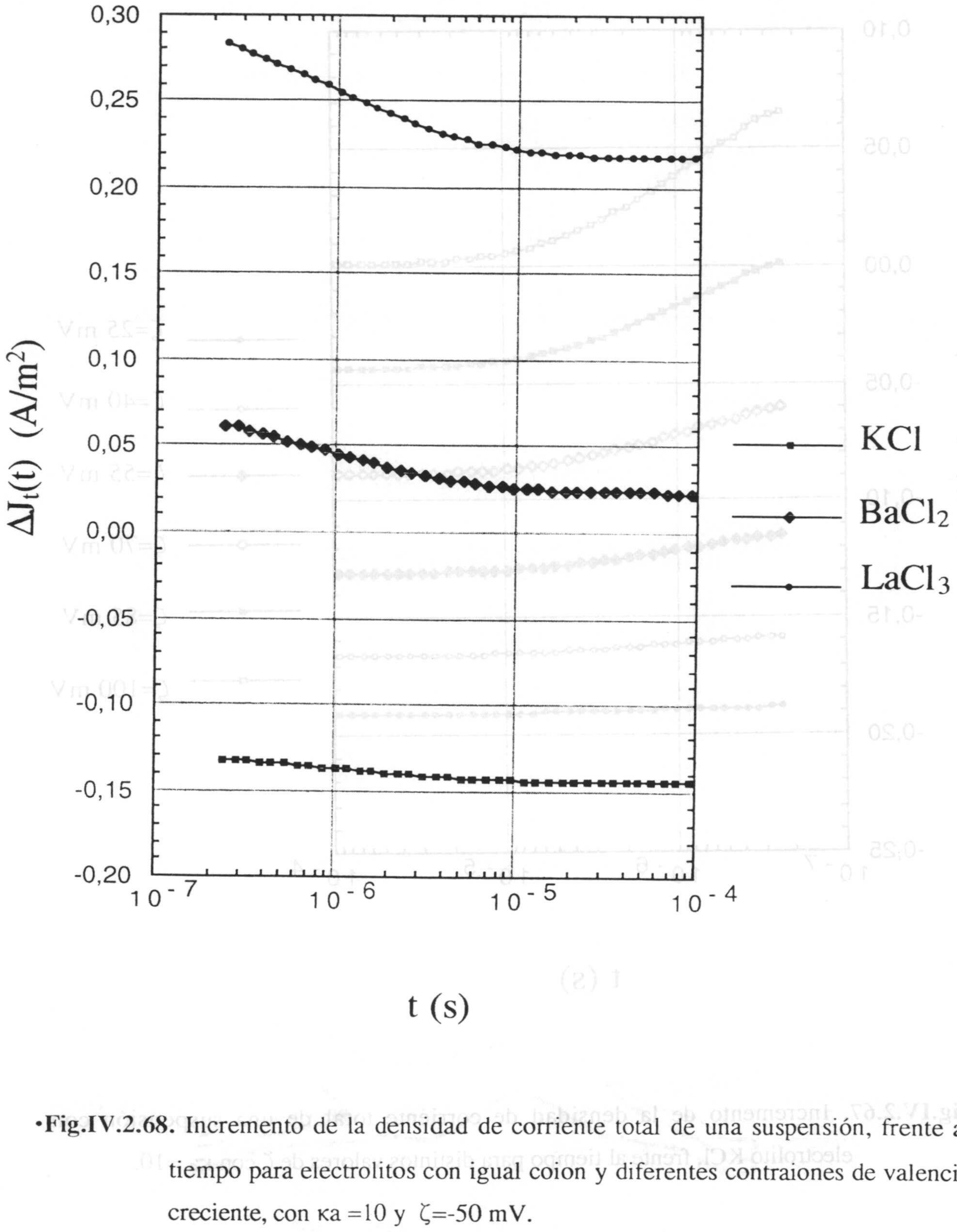
Como veíamos al final del Apdo.IV.2.3, los diagramas de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja de la teoría DW no son semicírculos depresados. Podemos ver ésto también desde el dominio del tiempo en términos de las corrientes de absorción. En



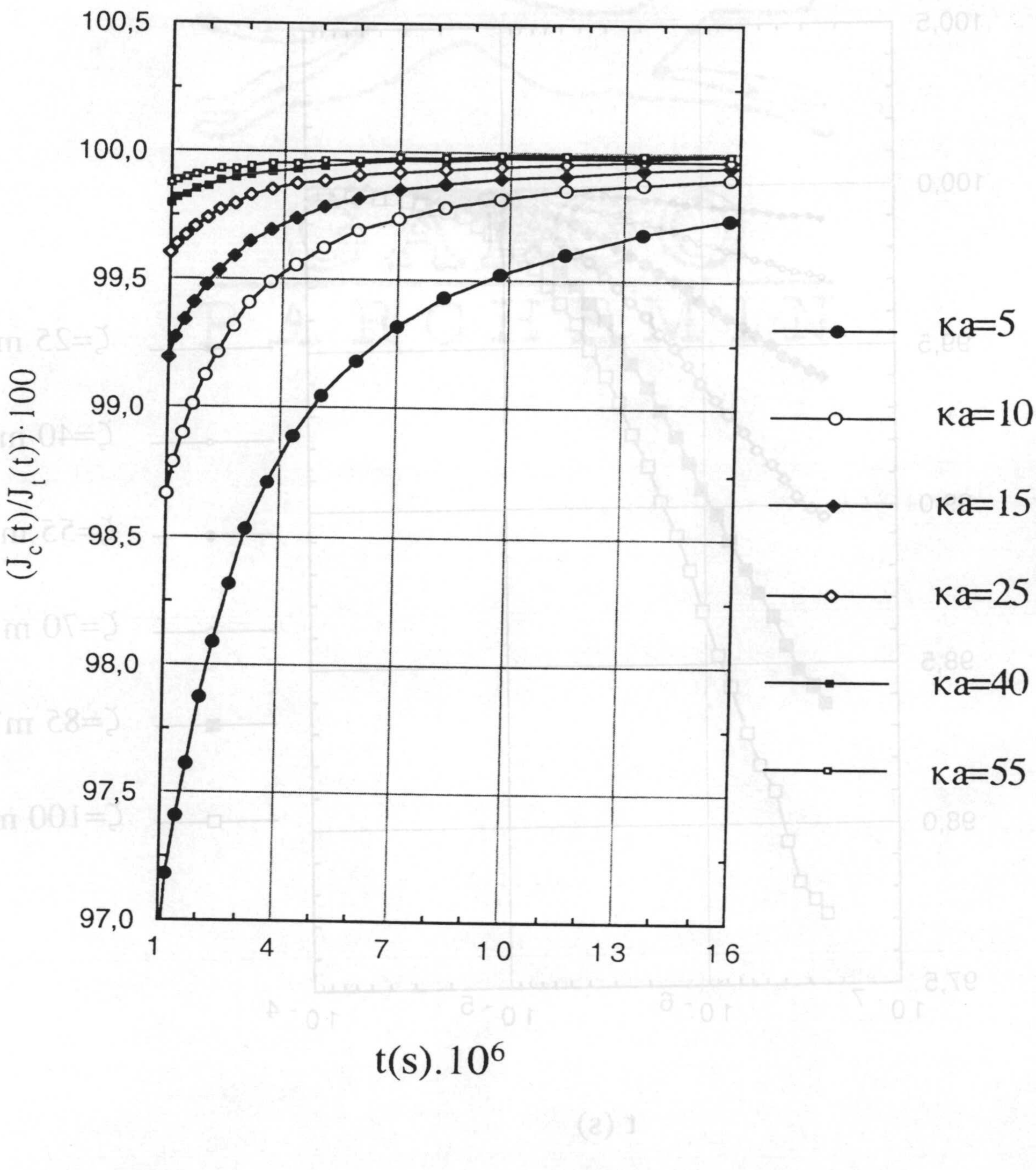
•**Fig.IV.2.66.** Incremento de la densidad de corriente total de una suspensión con electrolito KCl, frente al tiempo para distintos valores de κa con ζ=100 mV.



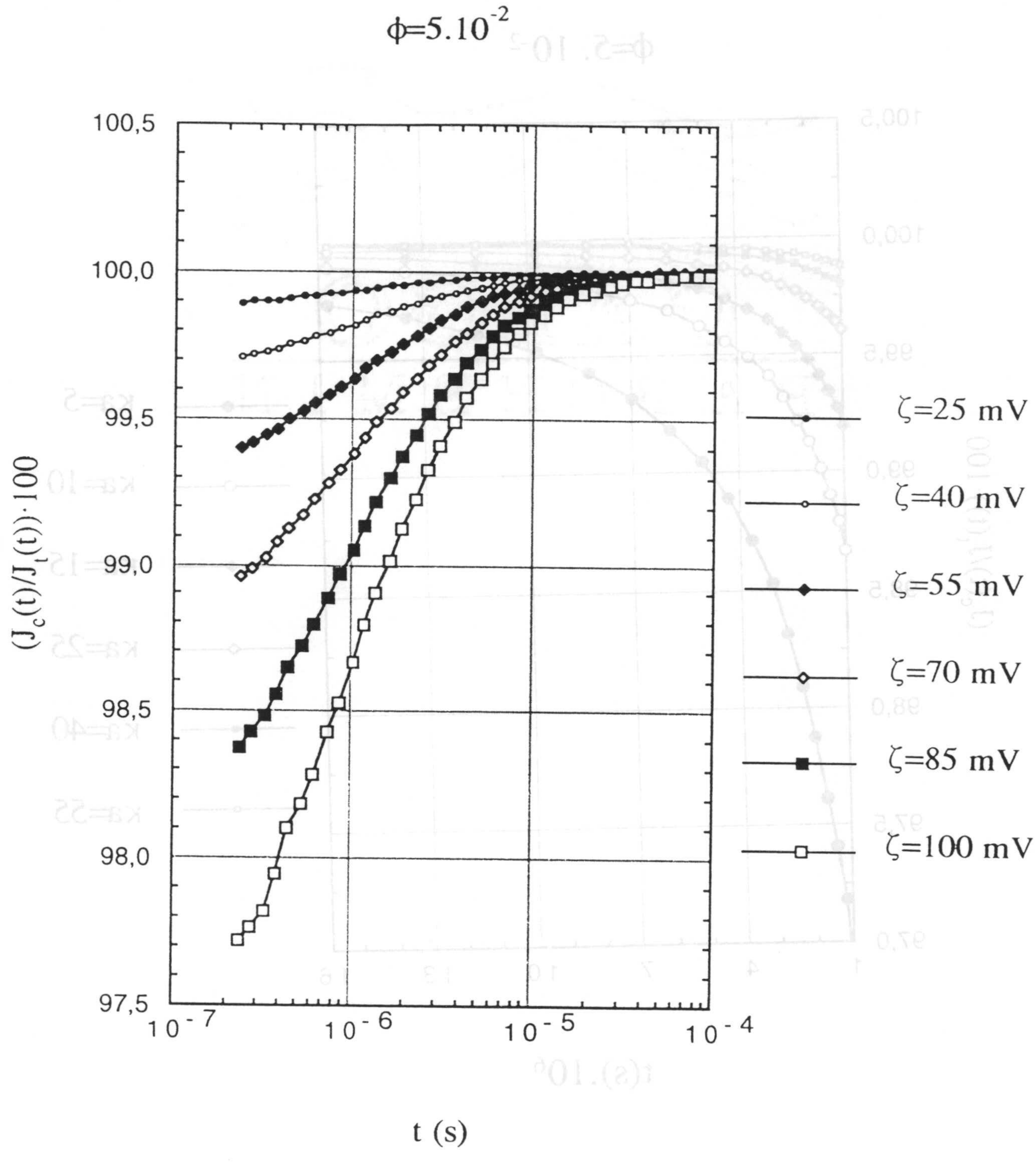
•**Fig.IV.2.67.** Incremento de la densidad de corriente total de una suspensión con electrolito KCl, frente al tiempo para distintos valores de ζ con κa =10.



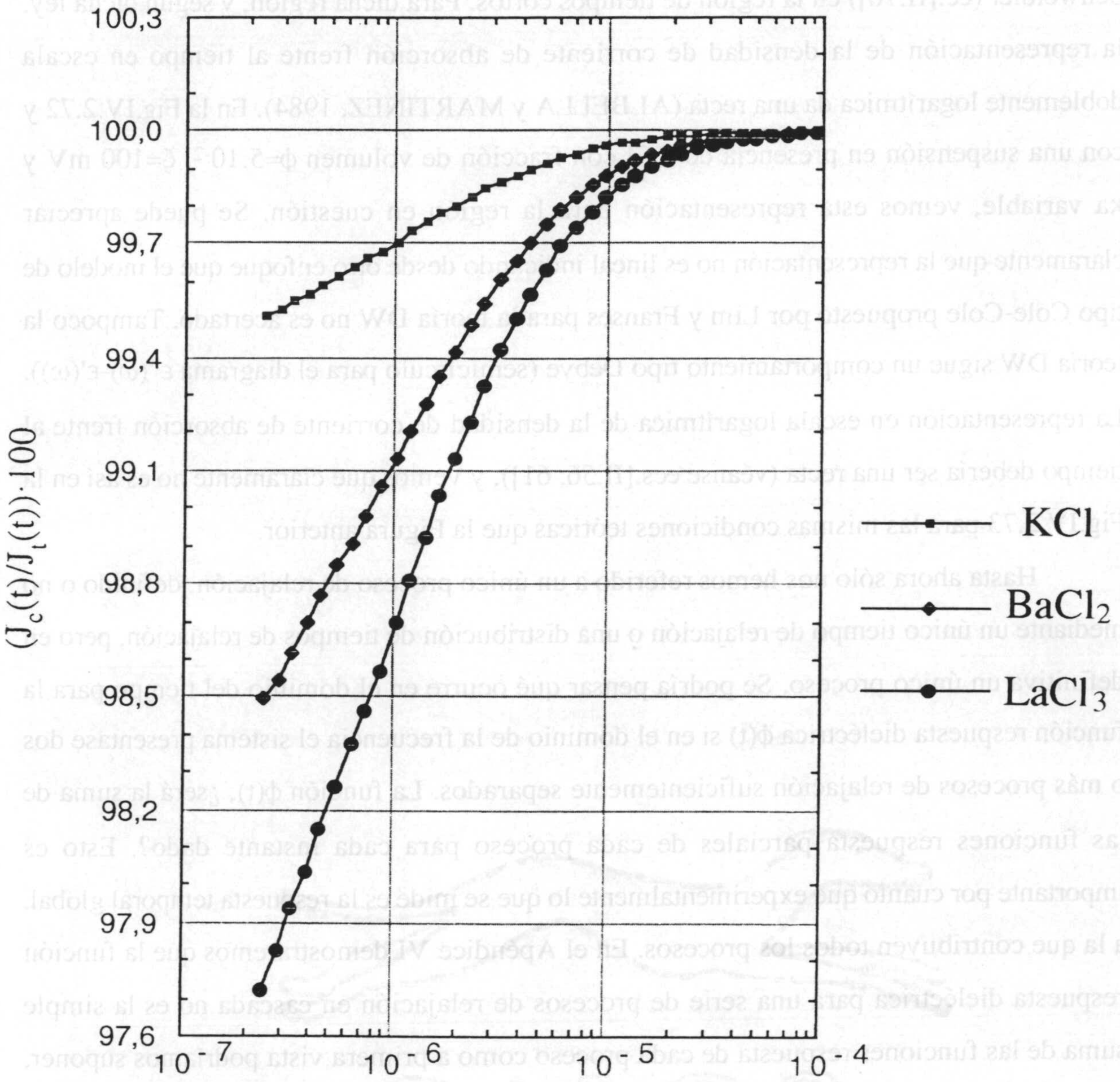
•**Fig.IV.2.68.** Incremento de la densidad de corriente total de una suspensión, frente al tiempo para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con $\kappa a = 10$ y $\zeta = -50$ mV.



·Fig.IV.2.69. Densidad de corriente de conducción de una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ con electrolito KCl, relativa a la densidad de corriente total, frente al tiempo para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV.



•**Fig.IV.2.70.** Densidad de corriente de conducción de una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ con electrolito KCl, relativa a la densidad de corriente total, frente al tiempo para distintos valores de ζ con $\kappa a = 10$.

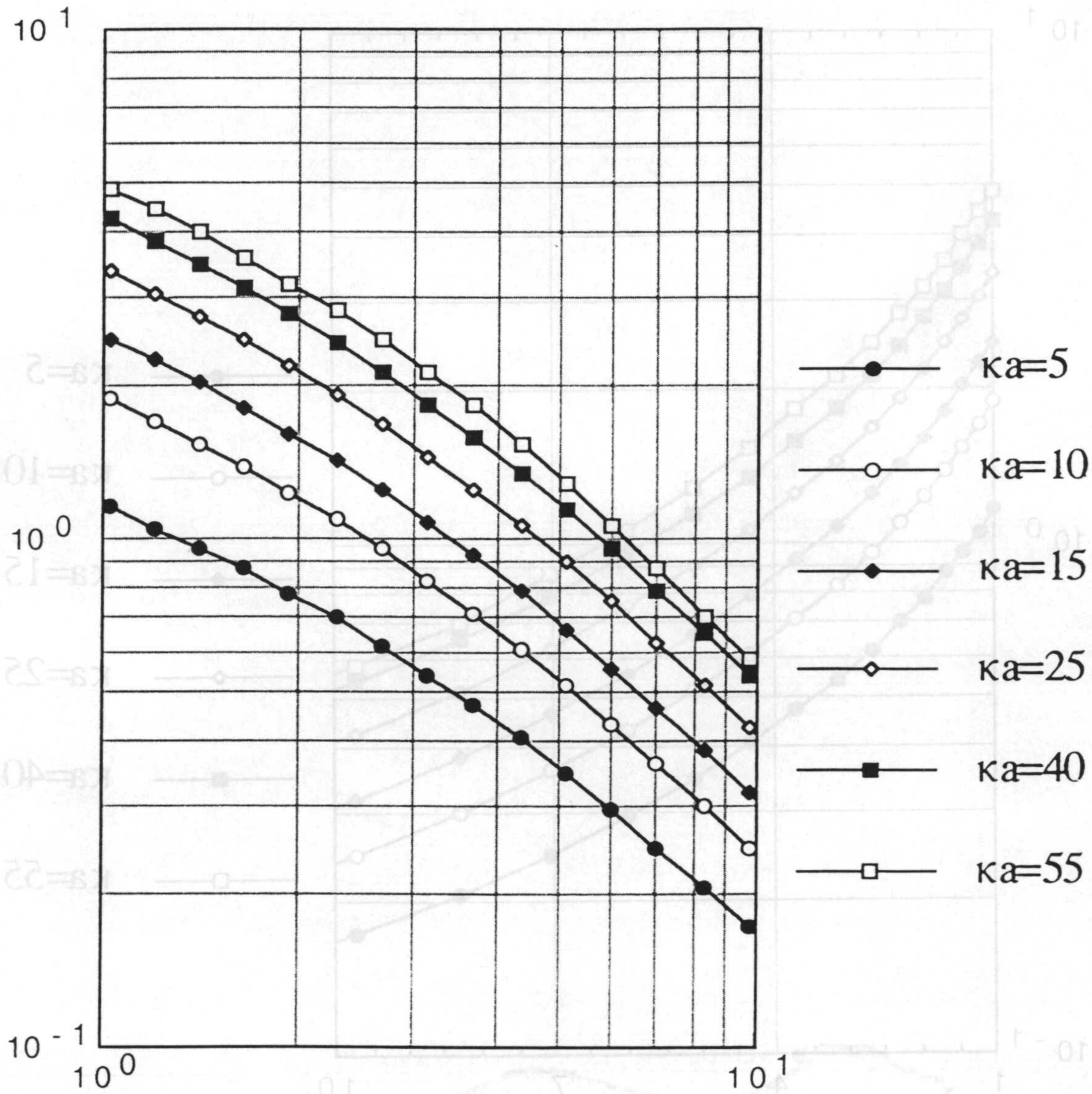


•**Fig.IV.2.71.** Densidad de corriente de conducción de una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$, relativa a la densidad de corriente total, frente al tiempo para electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente, con $\kappa a = 10$ y $\zeta=-50$ mV.

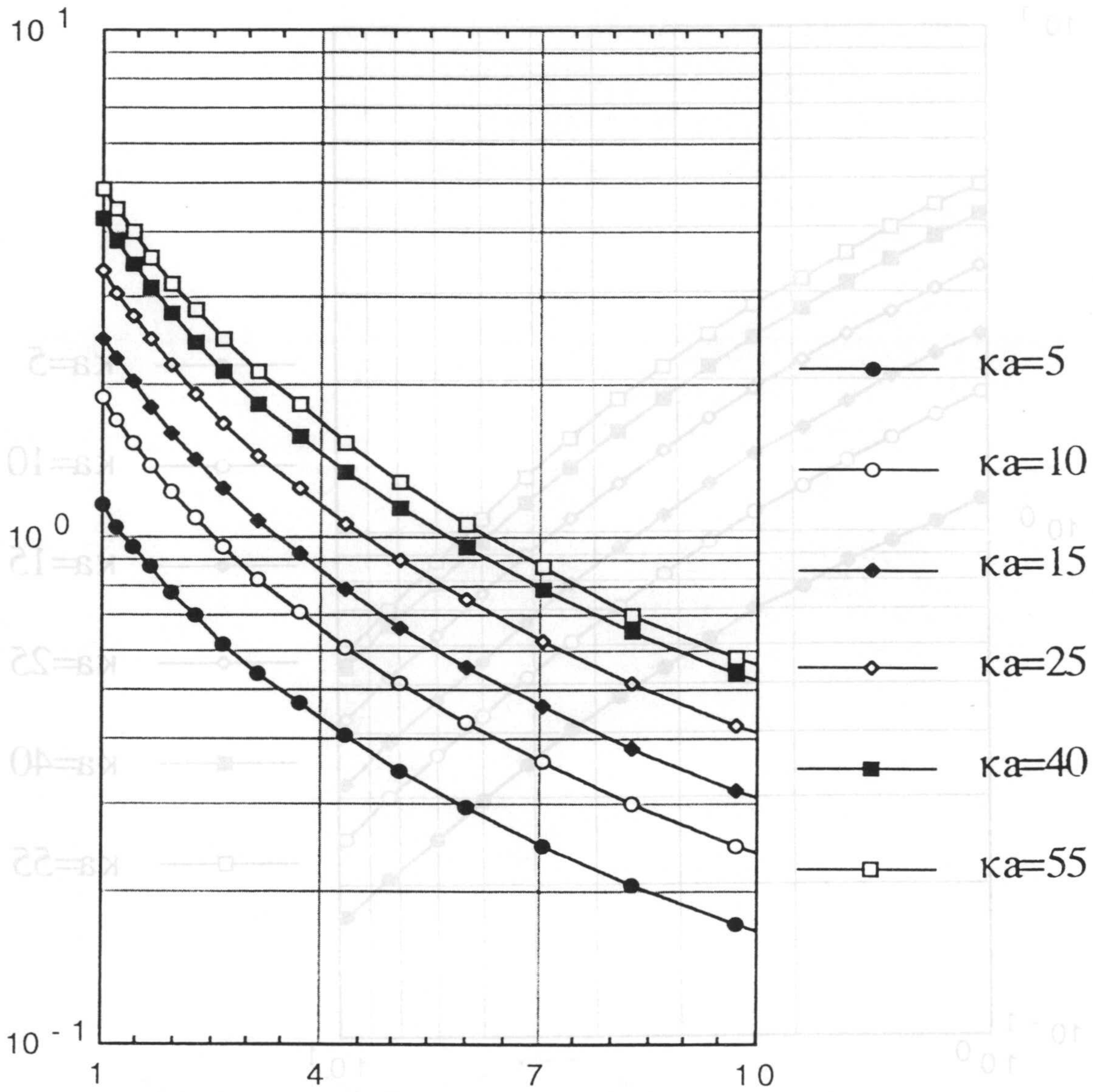
el Apdo.II.4.3.e vimos que la respuesta de tipo Cole-Cole (semicírculo depresado) para la constante dieléctrica es compatible en la zona de alta frecuencia con la ley de Curie-von Schweidler (ec.[II.70]) en la región de tiempos cortos. Para dicha región, y según dicha ley, la representación de la densidad de corriente de absorción frente al tiempo en escala doblemente logarítmica da una recta (ALBELLA y MARTINEZ, 1984). En la Fig.IV.2.72 y con una suspensión en presencia de KCl con fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$, $\zeta=100$ mV y κa variable, vemos esta representación para la región en cuestión. Se puede apreciar claramente que la representación no es lineal indicando desde otro enfoque que el modelo de tipo Cole-Cole propuesto por Lim y Franses para la teoría DW no es acertado. Tampoco la teoría DW sigue un comportamiento tipo Debye (semicírculo para el diagrama $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$). La representación en escala logarítmica de la densidad de corriente de absorción frente al tiempo debería ser una recta (véanse ecs.[II.56, 61]), y vemos que claramente no es así en la Fig.IV.2.73 para las mismas condiciones teóricas que la Figura anterior.

Hasta ahora sólo nos hemos referido a un único proceso de relajación, definido o no mediante un único tiempo de relajación o una distribución de tiempos de relajación, pero en definitiva un único proceso. Se podría pensar qué ocurre en el dominio del tiempo para la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ si en el dominio de la frecuencia el sistema presentase dos o más procesos de relajación suficientemente separados. La función $\phi(t)$, ¿será la suma de las funciones respuesta parciales de cada proceso para cada instante dado?. Esto es importante por cuanto que experimentalmente lo que se mide es la respuesta temporal global, a la que contribuyen todos los procesos. En el Apéndice VI demostraremos que la función respuesta dieléctrica para una serie de procesos de relajación en cascada no es la simple suma de las funciones respuesta de cada proceso como a primera vista podríamos suponer, sino la suma ponderada de las mismas a través de un factor de ponderación que mide la importancia relativa de cada proceso parcial en términos de los incrementos dieléctricos específicos (ε_{si}-$\varepsilon_{\infty i}$) de cada proceso i, frente al incremento dieléctrico específico total (ε_s-ε_∞) del proceso global, *i.e.*:

$$\phi(t)=\sum_{i=1}^{N}\frac{\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\phi_i(t) \qquad [IV.42]$$



•**Fig.IV.2.72.** Densidad de corriente de absorción de una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ con electrolito KCl, frente al tiempo en escala doblemente logarítmica para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV.



•**Fig.IV.2.73.** Densidad de corriente de absorción de una suspensión de fracción de volumen $\phi=5.10^{-2}$ con electrolito KCl en escala logarítmica frente al tiempo en escala lineal, para distintos valores de κa con $\zeta=100$ mV.

Por otro lado, demostraremos en el Apéndice VI que la densidad de corriente de absorción $J_a(t)$ total del proceso global si puede expresarse como la suma de las densidades parciales asociadas a cada proceso de relajación. Chequearemos gráficamente estos resultados en dicho Apéndice VI y para este estudio se utilizarán los programas de cálculo de $\phi(t)$ a partir de $\varepsilon'(\omega)$, y de $\varepsilon''(\omega)$ a partir de $\phi(t)$ listados en el Apéndice V, lo que nos servirá también para comprobar la efectividad de los citados programas.

IV.2.7. FUNCION DE DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RELAJACION PARA LA TEORIA DW.

Dado que como hemos visto la teoría DW no predice una respuesta tipo Debye con un único tiempo de relajación, se puede adelantar que existirá una distribución de tiempos de relajación $g(\tau)$ asignada a un único tamaño de partícula, que de cuenta (ver ec.[II.62]) de las magnitudes dieléctricas (LIM y FRANSES, 1986) calculadas anteriomente. Esto supone en principio un acercamiento a los resultados experimentales frente a otras teorías (SCHWARZ, 1962; SCHURR, 1964) que predicen un único tiempo de relajación para un tamaño de partícula dado. Debido a ésto, LIM y FRANSES (1986) ajustaron algunas curvas de la teoría DW a la ecuación empírica de Cole-Cole (ec.[II.63]) que como sabemos (ver Apdo.II.4.3.a) lleva implícita una distribución de tiempos de relajación (ec.[II.64]).

El que los resultados experimentales puedan ser adecuadamente descritos mediante este modelo empírico no justifica la asignación de Lim y Franses acerca de la teoría DW (CARRIQUE y col., 1993). Es más, dada la asimetría de las curvas $\varepsilon''(\omega)$-logω de la teoría DW, no se pueden obtener funciones de distribución de tiempos de relajación (FDTR) simétricas que den cuenta de estas curvas (BÖTTCHER y BORDEWIJK, 1978), como así lo es la FDTR de Cole-Cole (ver Fig.II.8.b).

Existen numerosas descripciones empíricas asimétricas y simétricas en la FDTR (ver Apdo.II.4.3), pero ninguna se adecúa a los resultados predichos por la teoría DW. Si quisiéramos obtener la verdadera FDTR asignable a la teoría DW se debería hacer lo siguiente: a partir de la ec.[II.62], sea $Q(i\omega)$ una función definida como,

$$Q(i\omega)=\frac{\varepsilon^*(\omega)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1+i\omega}\,d\tau \qquad [IV.43]$$

y

$$A(t)=L^{-1}[Q(i\omega)] \qquad [IV.44]$$

donde L^{-1} es el operador Transformada Inversa de Laplace. Por tanto:

$$\tau g(\tau)=L^{-1}A(t)=L^{-1}L^{-1}[Q(i\omega)]$$

y

$$g(\tau)=(1/\tau)[\,L^{-1}L^{-1}[Q(i\omega)]] \qquad [IV.45]$$

Según la ec.[IV.43] necesitamos calcular la Transformada Inversa de Laplace de la Transformada Inversa de Laplace del espectro complejo $Q(i\omega)$. Esta tarea es realmente complicada puesto que $Q(i\omega)$ es un espectro numérico construído a partir de las magnitudes numéricas de salida $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ de la teoría DW. Existe otra forma más sencilla. Según JONSCHER (1983), podemos obtener la FDTR a partir de la función de distribución de frecuencias de relajación $h(\omega)$, pues la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ es la Transformada de Laplace de $h(\omega)$:

$$\phi(t)=\int_0^\infty \exp(-\omega t)\,h(\omega)\,d\omega \qquad [IV.46]$$

siendo $g(\tau)=\omega h(\omega)$ (JONSCHER, 1983). Pero de nuevo necesitamos calcular la Transformada Inversa de Laplace de una función numérica, i.e., $h(\omega)=L^{-1}[\phi(t)]$. Este problema se puede solucionar con el programa CONTIN (PROVENCHER, 1982). Entre otras muchas cosas, este programa proporciona la FDTR asociada a una función respuesta temporal que denominaremos $\chi(t)$. Podemos usar un método parecido al seguido por (ALVAREZ y col., 1991), con nuestra función respuesta dieléctrica $\phi(t)$. El programa CONTIN proporcionaría, para la función temporal de entrada $\chi(t)=\phi(t)$, la distribución de

tiempos $\rho(\tau)$:

$$\phi(t)=\int_0^\infty \exp(-t/\tau)\ \rho(\tau)\ d\tau \qquad [IV.47]$$

y hemos de relacionar esta función de distribución de tiempos así definida con nuestra FDTR. Esto es sencillo sin más que utilizar la expresión de Jonscher (JONSCHER, 1983) que relaciona $\phi(t)$ con $h(\omega)$ vista en la ec.[IV.46]. Como $\omega=1/\tau$, diferenciando ω y cambiando límites de integración para la variable τ, nos queda:

$$\phi(t)=\int_0^\infty \exp(-\omega t)\ h(\omega)\ d\omega=\int_0^\infty \exp(-t/\tau)\ \frac{g(\tau)}{\tau}\ d\tau=\int_0^\infty \exp(-t/\tau)\ \rho(\tau)\ d\tau \qquad [IV.48]$$

Mediante el programa CONTIN obtendríamos $\rho(\tau)$, y nuestra FDTR sería entonces:

$$g(\tau)=\tau\rho(\tau) \qquad [IV.49]$$

Con este método se obtendría de forma rigurosa la FDTR asignable a la teoría DW. Desgraciadamente no hemos podido recibir el programa a pesar de la información y ayuda prestada por F. Alvarez y colegas de la Universidad del País Vasco.

Realmente nuestro objetivo era obtener las FDTR de la teoría DW tan fielmente como fuera posible y mejorar la controvertida asignación hecha por LIM y FRANSES (1986). Para ello hemos intentado conseguir de forma aproximada una expresión analítica generalizando las expresiones empíricas ya existentes. Obviamente y dada la hasta ahora casi imposible interpretación física de estos modelos, nuestro objetivo será si se quiere académico, pero con el fin de encontrar una distribución asimétrica que sí se adapte realmente a los resultados de la teoría DW.

El punto de partida ha sido la función de distribución de tiempos de relajación de Williams-Watts (ver Apdo.II.4.3.d) para $\beta=1/2$, dado que su diagrama $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ (Fig.II.11) es apreciablemente próximo a lo que sería la imagen especular de nuestros diagramas $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ según la teoría DW (ver Figs.IV.2.24-29). El valor de $\beta=1/2$ se ha

elegido de forma que se obtenga una pendiente de $\pi/4$ radianes en la zona de alta frecuencia del diagrama $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ de Williams-Watts, pues al calcular la imagen especular se verificará el requisito de pendiente $-\pi/4$ radianes en la zona de baja frecuencia como queremos y quedó patente en el estudio que hicimos en el Apdo.IV.2.3, Figs.IV.2.30-35. El requisito de tangente vertical en la zona de alta frecuencia para la teoría DW también se verifica para la imagen especular del diagrama $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ de Williams-Watts (WW), pues la tangente de baja frecuencia del modelo WW tiende a un ángulo de $-\pi/2$ radianes, lo que implica que el modelo especular (WWE) tienda a $\pi/2$ radianes en alta frecuencia. En el Apéndice VII, se muestran los desarrollos simplificados que conducen a la obtención de la FDTR que proponemos para la teoría DW, que en escala logarítmica de tiempos toma la forma:

$$G(\ln\tau)=\tau g(\tau)=\frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)}\,\frac{\exp\{-[\tau_o/\tau]^{\alpha}\}}{[\tau/\tau_o]^{\gamma/2}} \qquad [A.VII.13]$$

donde:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\ln\tau)\,d\ln\tau=1 \qquad y \qquad g(\tau)=\frac{G(\ln\tau)}{\tau} \qquad [A.VII.7]$$

siendo α y γ dos parámetros positivos no nulos que nos permiten modificar la asimetría de las curvas $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ sin alterar la necesaria normalización a la unidad. τ_o es un tiempo característico que en distribuciones asimétricas no se corresponde necesariamente con la frecuencia del máximo $\omega_{máx}$ de los diagramas $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$, *i.e.*, no tiene por qué cumplirse $\omega_{máx}\tau_o=1$, pero que para nuestra distribución coincide con el tiempo de relajación del modelo de Debye ya que a este modelo tiende nuestra expresión en el límite de valores grandes de los parámetros α y γ. Podemos ver ésto de la siguiente forma: según la Ec.[II.62] tenemos,

$$\varepsilon'(\omega)=\varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_{\tau=0}^{\infty}\frac{G(\ln\tau)}{1+\omega^2\tau^2}\,d\ln\tau \qquad [IV.50]$$

$$\varepsilon''(\omega)=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_{\tau=0}^{\infty}\frac{\omega\tau\, G(\ln\tau)}{1+\omega^2\tau^2}\, d\ln\tau \qquad [IV.51]$$

Si hacemos el cambio $x=\ln(\tau/\tau_o)$ en la ec.[A.VII.11] y sustituímos en las ecs.[II.51, 52] tenemos:

$$H(x)=G(\ln(\tau/\tau_o))=\frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)}\exp\{-[(\gamma/2)x+\exp(-\alpha x)]\} \qquad [A.VII.14]$$

$$\frac{\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp\{-[(\gamma/2)x+\exp(-\alpha x)]\}}{1+\omega^2\tau_o^2\, e^{2x}}\, dx \qquad [IV.52]$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\omega\tau_o\, e^{x}\exp\{-[(\gamma/2)x+\exp(-\alpha x)]\}}{1+\omega^2\tau_o^2\, e^{2x}}\, dx \qquad [IV.53]$$

y de aquí vemos que:

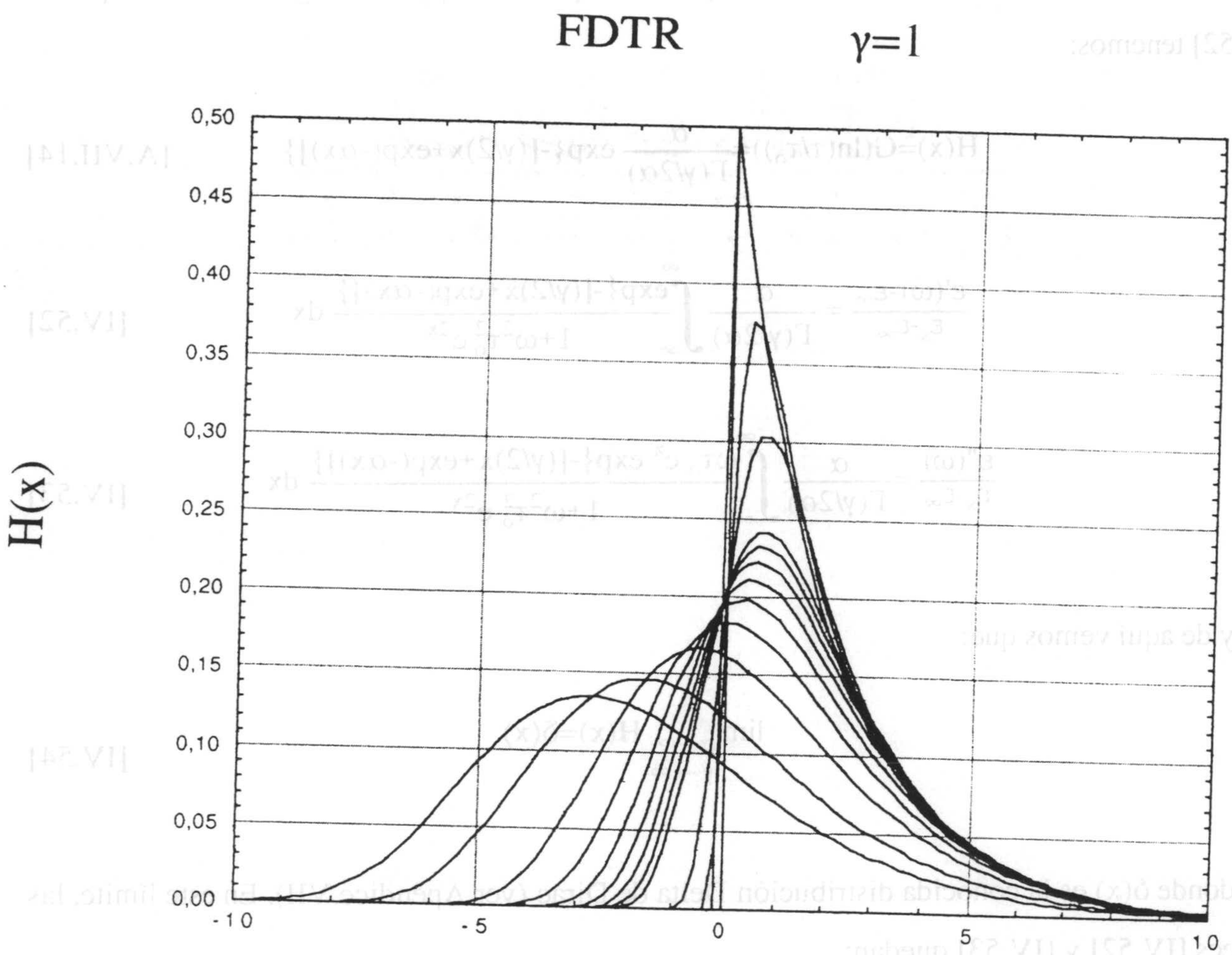
$$\lim_{\substack{\alpha\to\infty\\ \gamma\to\infty}} H(x)=\delta(x) \qquad [IV.54]$$

donde $\delta(x)$ es la conocida distribución Delta de Dirac (ver Apéndice.VII). En este límite, las ecs.[IV.52] y [IV.53] quedan:

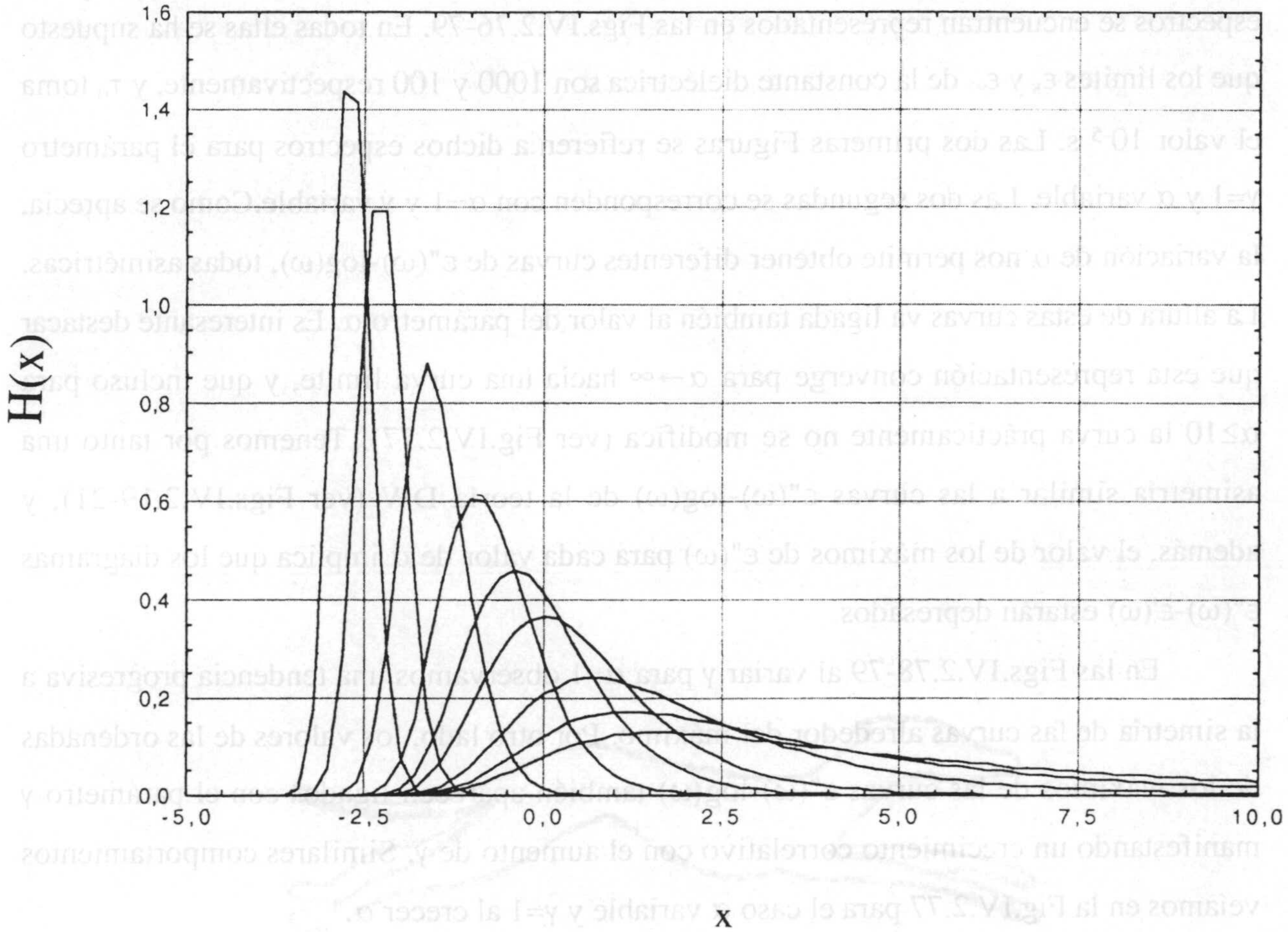
$$\frac{\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\frac{1}{1+\omega^2\tau_o^2} \qquad [IV.55]$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\frac{\omega\tau_o}{1+\omega^2\tau_o^2} \qquad [IV.56]$$

que se corresponden con las ecuaciones [II.59] y [II.60] del modelo de Debye con $\tau_o=\tau_{oDebye}$. Podemos observar la forma de nuestra FDTR en la variable $x=\ln(\tau/\tau_o)$, en las Figs.IV.2.74-75 para diferentes valores de los parámetros α y γ. El caso $\alpha=1$ y $\gamma=1$ se



•**Fig.IV.2.74.** FDTR asignada a la teoría DW en función de $x=\ln(\tau/\tau_o)$ para $\gamma=1$, tomando α los valores siguientes (en el sentido de máximos crecientes): 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 5, ∞.



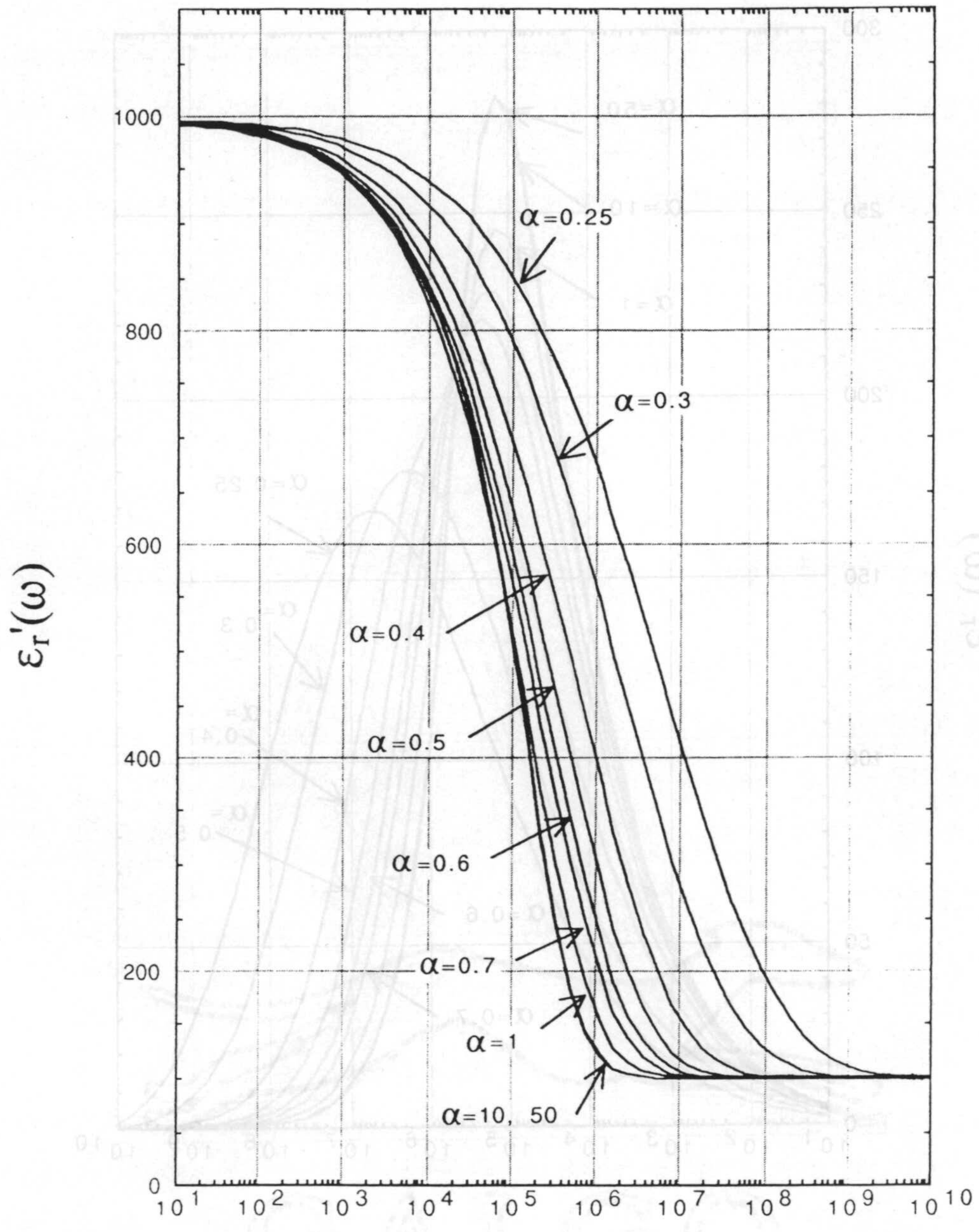
•**Fig.IV.2.75.** FDTR asignada a la teoría DW en función de $x=\ln(\tau/\tau_o)$ para $\alpha=1$, tomando γ los valores siguientes (en el sentido de máximos crecientes): 0.4, 0.6, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30.

corresponde con la imagen especular de la distribución de Wiliams-Watts (WWE) para $\beta=1/2$ y donde $\tau_{oWWE}=4\tau_o$.

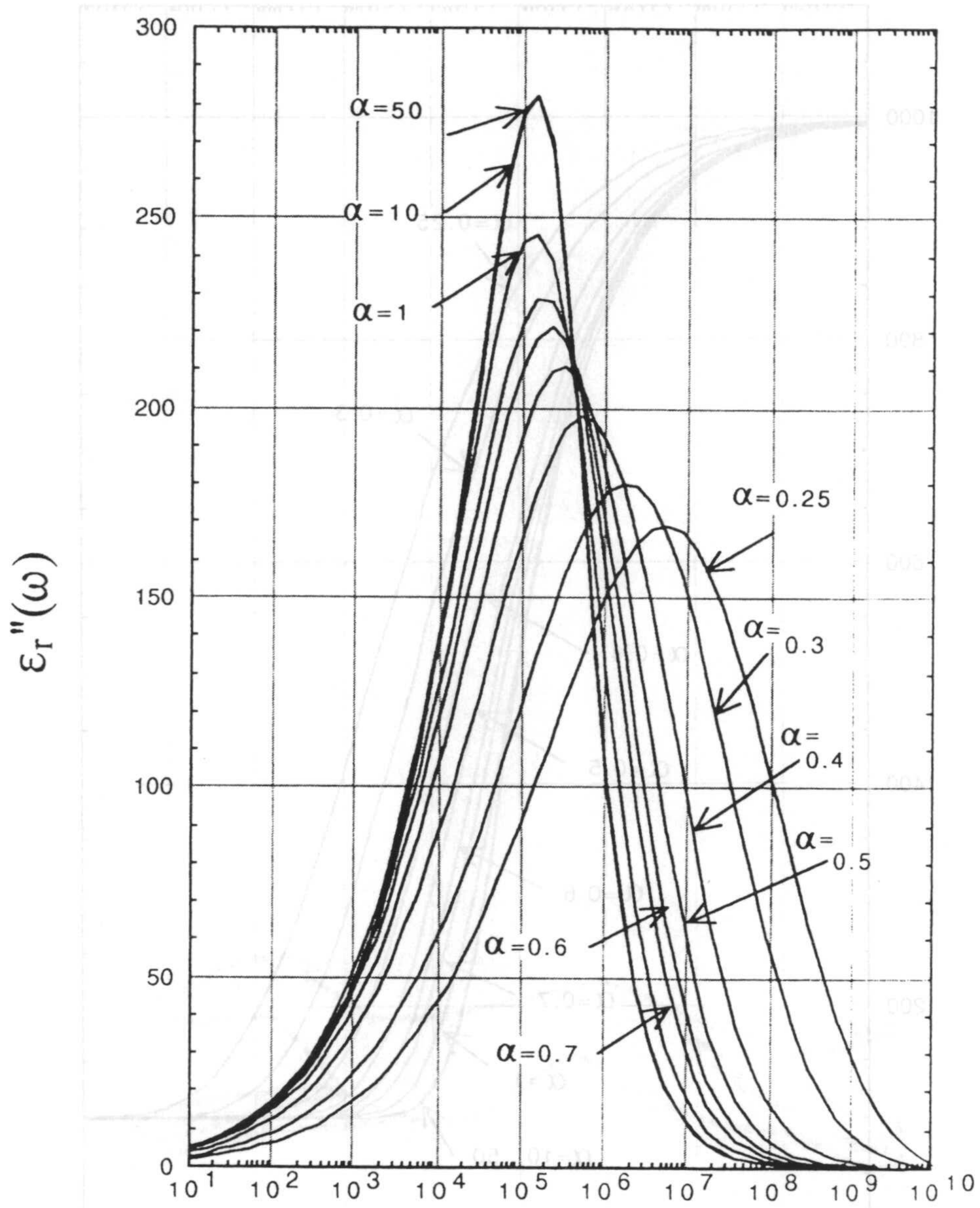
Utilizando las ecuaciones [IV.52] y [IV.53] podemos obtener los espectros $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ (en todo este Apartado las expresiones para $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ pueden referirse a valores relativos o absolutos de la permitividad dieléctrica sin que cambien de forma). Estos espectros se encuentran representados en las Figs.IV.2.76-79. En todas ellas se ha supuesto que los límites ε_s y ε_∞ de la constante dieléctrica son 1000 y 100 respectivamente, y τ_o toma el valor 10^{-5} s. Las dos primeras Figuras se refieren a dichos espectros para el parámetro $\gamma=1$ y α variable. Las dos segundas se corresponden con $\alpha=1$ y γ variable.Como se aprecia, la variación de α nos permite obtener diferentes curvas de $\varepsilon''(\omega)$-log(ω), todas asimétricas. La altura de estas curvas va ligada también al valor del parámetro α. Es interesante destacar que esta representación converge para $\alpha\rightarrow\infty$ hacia una curva límite, y que incluso para $\alpha\geq10$ la curva prácticamente no se modifica (ver Fig.IV.2.77). Tenemos por tanto una asimetría similar a las curvas $\varepsilon''(\omega)$-log(ω) de la teoría DW (ver Figs.IV.2.19-21), y además, el valor de los máximos de $\varepsilon''(\omega)$ para cada valor de α implica que los diagramas $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ estarán depresados.

En las Figs.IV.2.78-79 al variar γ para $\alpha=1$ observamos una tendencia progresiva a la simetría de las curvas alrededor del máximo. Por otro lado, los valores de las ordenadas de los máximos de las curvas $\varepsilon''(\omega)$-log(ω) también aparecen ligados con el parámetro γ manifestando un crecimiento correlativo con el aumento de γ. Similares comportamientos veíamos en la Fig.IV.2.77 para el caso α variable y $\gamma=1$ al crecer α.

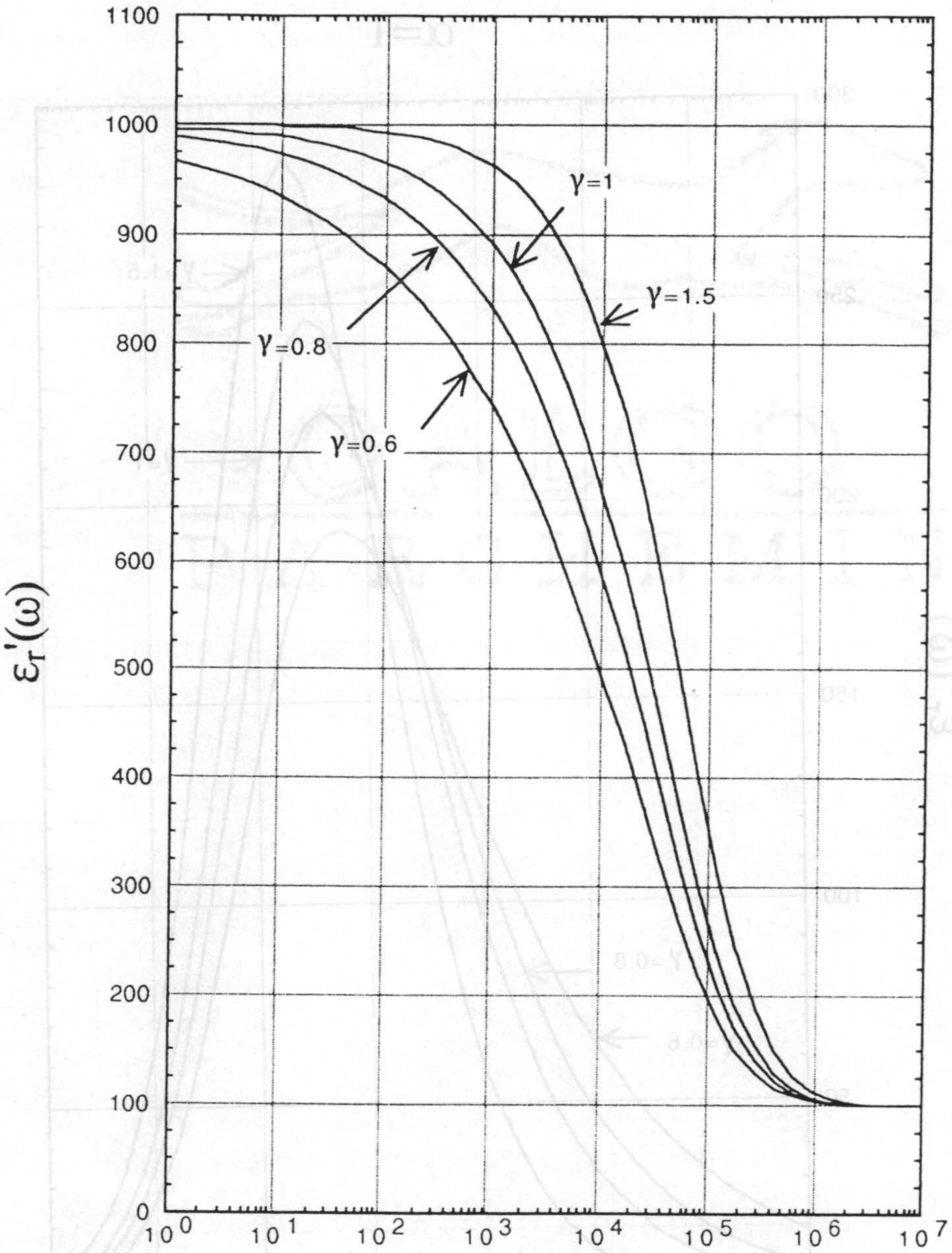
En las Figs.IV.2.80-81 se muestran los diagramas $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ para los mismos casos anteriores. Es de destacar en la primera de ellas para $\gamma=1$ que se ha conseguido el objetivo de $-\pi/4$ radianes para el ángulo que forma la tangente a la curva en la zona de baja frecuencia (lado derecho del diagrama) y de $\pi/2$ radianes para la zona de alta frecuencia (ver Figs.IV.2.30-35 de la teoría DW). Además es notable el depresamiento de las curvas, con lo que en principio se puede establecer un paralelismo con las curvas de los diagramas correspondientes de la teoría DW (Figs.IV.2.24-29). En la Fig.IV.2.81 podemos observar claramente la tendencia de las curvas hacia la simetría del modelo de Debye. Es importante destacar como para $\gamma<1$, la tangente de baja frecuencia forma un ángulo en valor absoluto inferior $\pi/4$ radianes y superior para $\gamma>1$. Este parámetro es en principio prescindible en



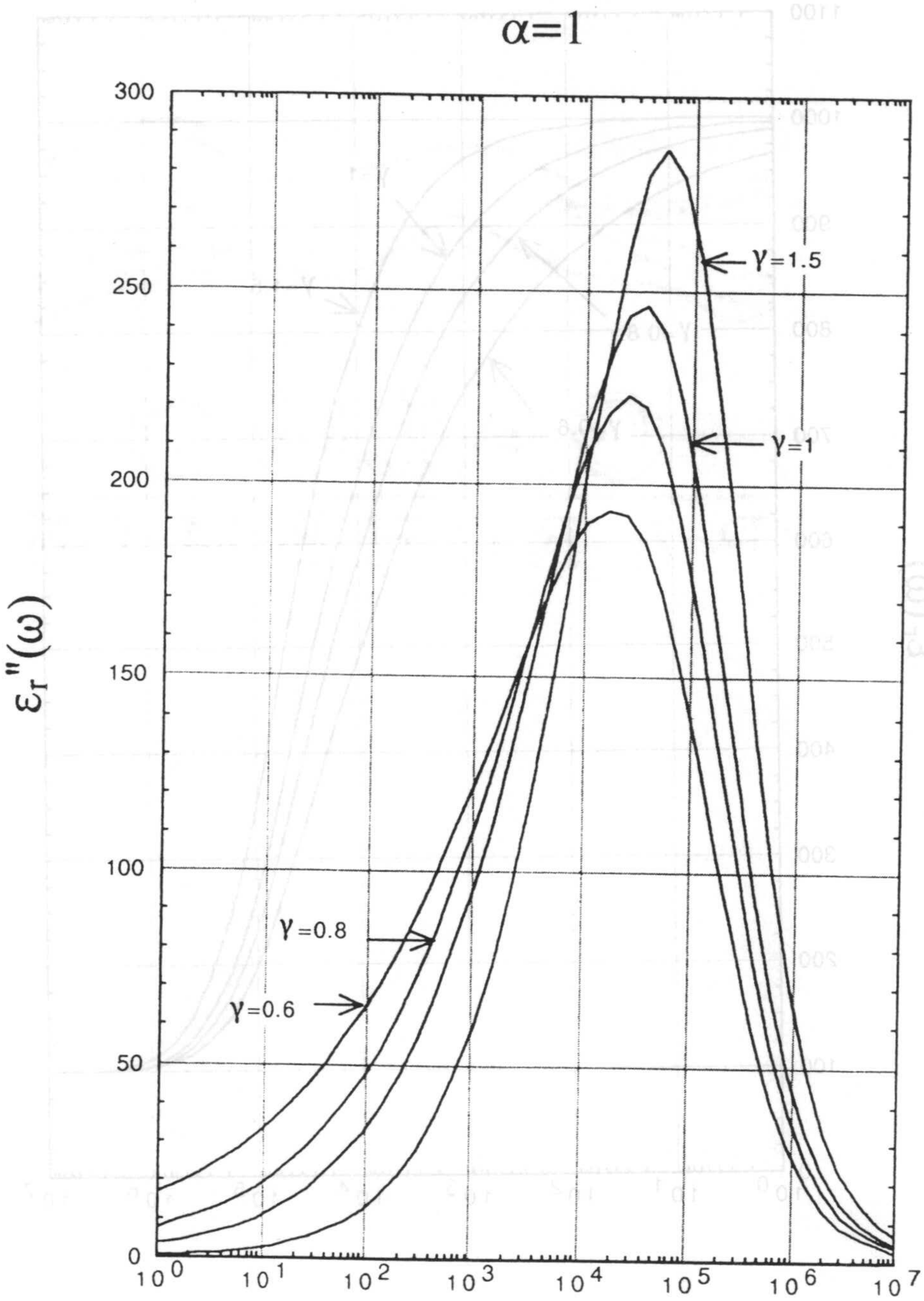
•**Fig.IV.2.76.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia, obtenida a partir de la FDTR asignada a la teoría DW, para γ=1 y diferentes valores de α.



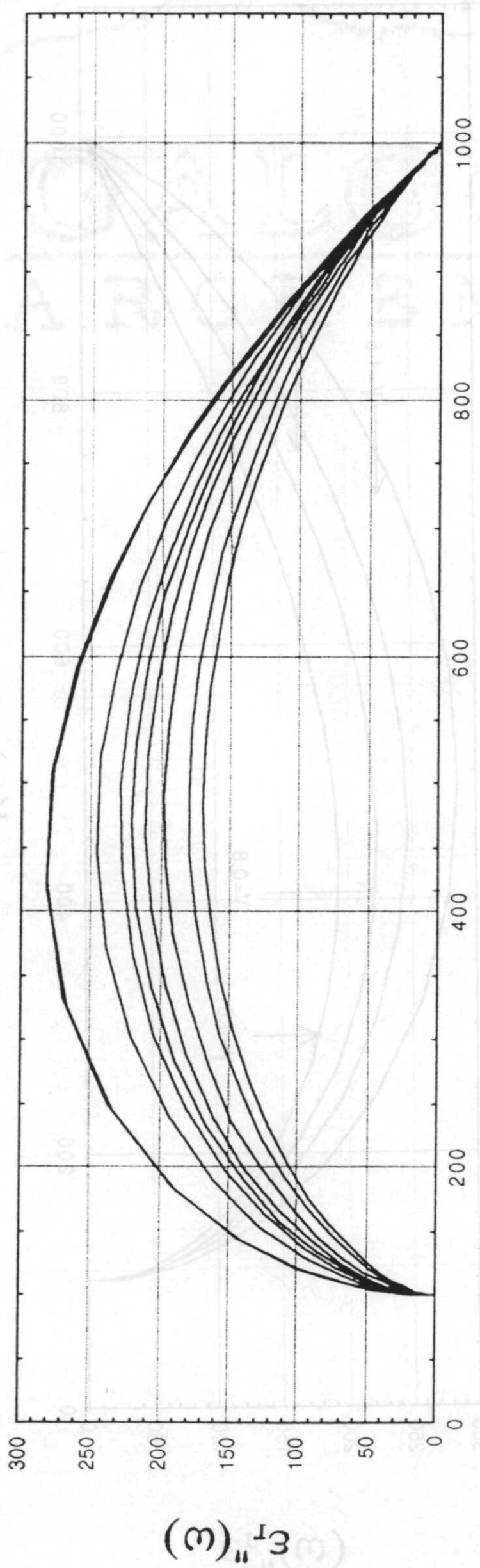
•**Fig.IV.2.77.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia, obtenida a partir de la FDTR asignada a la teoría DW, para $\gamma=1$ y diferentes valores de α.



•**Fig.IV.2.78.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia, obtenida a partir de la FDTR asignada a la teoría DW, para $\alpha=1$ y diferentes valores de γ.

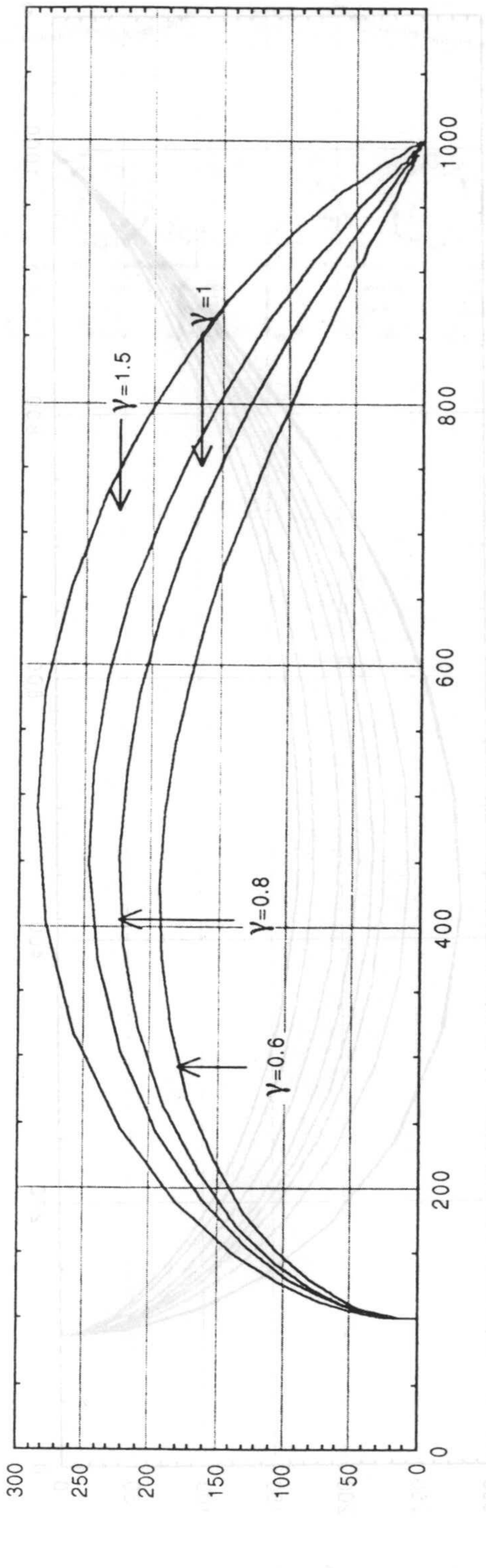


•**Fig.IV.2.79.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia, obtenida a partir de la FDTR asignada a la teoría DW, para $\alpha=1$ y diferentes valores de γ.



•**Fig.IV.2.80.** Diagrama de Cole-Cole para la constante dieléctrica obtenida a partir de la FDTR asignada a la teoría DW, para γ=1 y diferentes valores de α (en el sentido de los máximos crecientes): 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 1, 10, 50.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE ORADO



•Fig.IV.2.81. Diagrama de Cole-Cole para la constante dieléctrica obtenida a partir de la FDTR asignada a la teoría DW, para $\alpha=1$ y diferentes valores de γ.

tanto que las curvas de la teoría DW siempre tienden al valor absoluto de $\pi/4$ radianes en baja frecuencia. En la zona de alta frecuencia el corte de la tangente con el eje horizontal sigue siendo vertical. Por lo tanto podemos eliminar la dependencia con γ, haciendo $\gamma=1$ en el punto de partida de la generalización de la función de distribución especular de la de Williams-Watts (WWE) (ver Apéndice VII) para $\beta=1/2$.

Con el fin de hacer un chequeo de nuestra FDTR de la teoría DW, vamos a construir las curvas $\varepsilon'(\omega)$-$\log(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$-$\log(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ que se derivan de ella según las ecuaciones [IV.52] y [IV.53] con $\gamma=1$. Para ello necesitamos calcular el valor de τ_o que aparece en estas ecuaciones y que se derivaría de cada curva concreta de la teoría DW que vayamos a chequear y, posteriormente, calcular los conjuntos de curvas anteriores para diferentes valores de α. Si hacemos el cambio $\omega\tau_o=e^{\eta}$ y construímos la función $S_\eta(x)$:

$$S_\eta(x)=\frac{\alpha}{\Gamma(1/2\alpha)}\,\frac{e^{\eta}\exp\{-[\exp(-\alpha x)-(1/2)x]\}}{1+\exp[2(\eta+x)]} \qquad [IV.57]$$

podemos comprobar, a partir de la ec.[IV.53] con $\gamma=1$ que:

$$\Theta(\eta)=\Theta(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty} S_\eta(x)\,dx=\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty} \qquad [IV.58]$$

Si representamos $\Theta(\eta)$ frente a η, existirá un valor de η, que llamaremos $\eta_{máx}$, tal que $\varepsilon''(\omega)/(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)$ sea máximo. La frecuencia de la curva $(\varepsilon''(\omega)/(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty))$-$\log(\omega)$ a la cual ocurre ésto ($\omega_{máx}$) será:

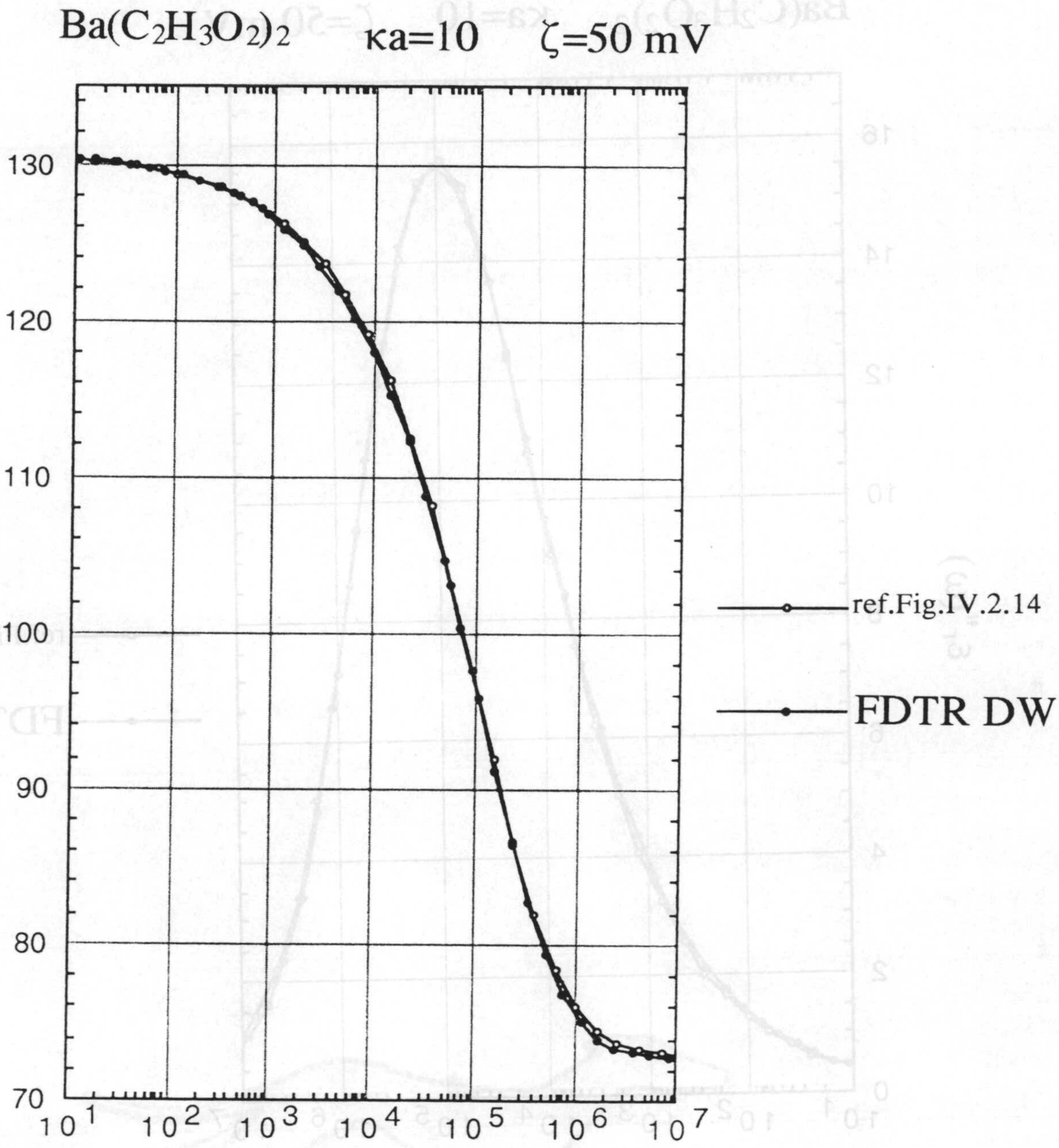
$$\omega_{máx}=(1/\tau_o)e^{\eta_{máx}} \qquad [IV.59]$$

$\omega_{máx}$ se puede determinar numéricamente o a partir de las curvas $\varepsilon''(\omega)$-$\log(\omega)$. Resumiendo, $\eta_{máx}$ puede ser calculado para cada valor de α que deseemos a partir de la representación $\Theta(\eta)$ frente a η, y $\omega_{máx}$ a partir de la curva $\varepsilon''(\omega)$-$\log(\omega)$ de la teoría DW que queramos analizar. Entonces, de la ec.[IV.59] obtendríamos el valor de τ_o que nos llevaría a que la curva $\varepsilon''(\omega)$-$\log(\omega)$ calculada a partir de la FDTR según el método anterior, tuviese el

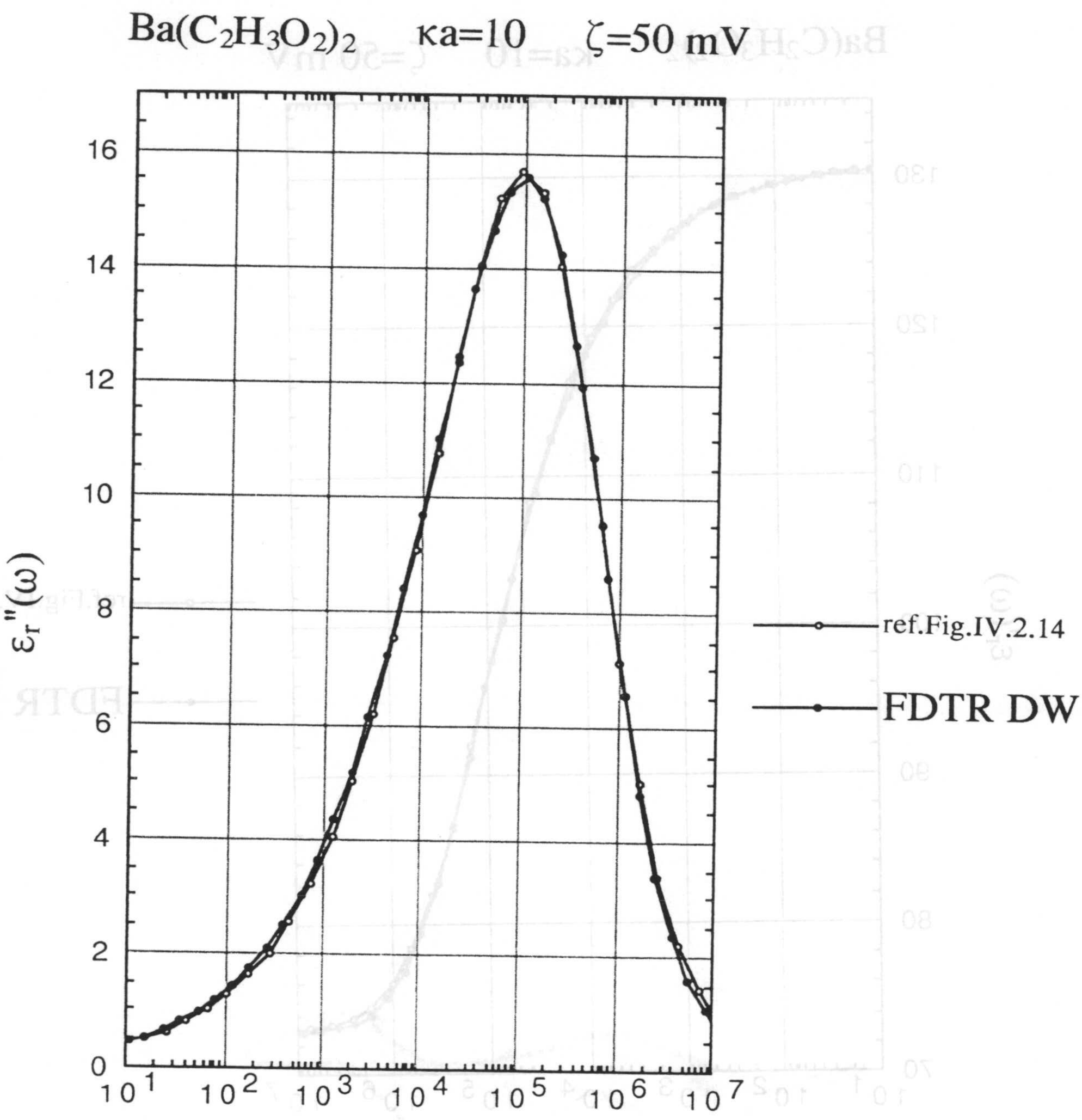
mismo máximo que la correspondiente curva de la teoría DW. Tal y como se ha construído la FDTR, vemos que una vez obtenida la frecuencia del máximo de $\varepsilon''(\omega)$ de una curva DW, el valor del parámetro α de la FDTR que intenta generar esta curva queda fijado, pues para cada valor de α se obtienen los máximos de $\varepsilon''(\omega)$ a distintas frecuencias (ver Fig.IV.2.77). Una vez obtenido el valor de α podemos representar ambas curvas, *i.e.*, la que proporciona la teoría DW y la calculada a partir de la FDTR para ese valor de α.

Por otro lado, es necesario que los valores de $\varepsilon''(\omega_{máx})$ calculados por los dos métodos coincidan, pero ésto ya no es controlable pues para un α dado, $\varepsilon''(\omega_{máx})$ viene fijado. Resumiendo, podemos garantizar que los máximos de $\varepsilon''(\omega)$ ocurrirán a la misma frecuencia pero no la coincidencia de sus valores ni del comportamiento de la zona intermedia de frecuencias.

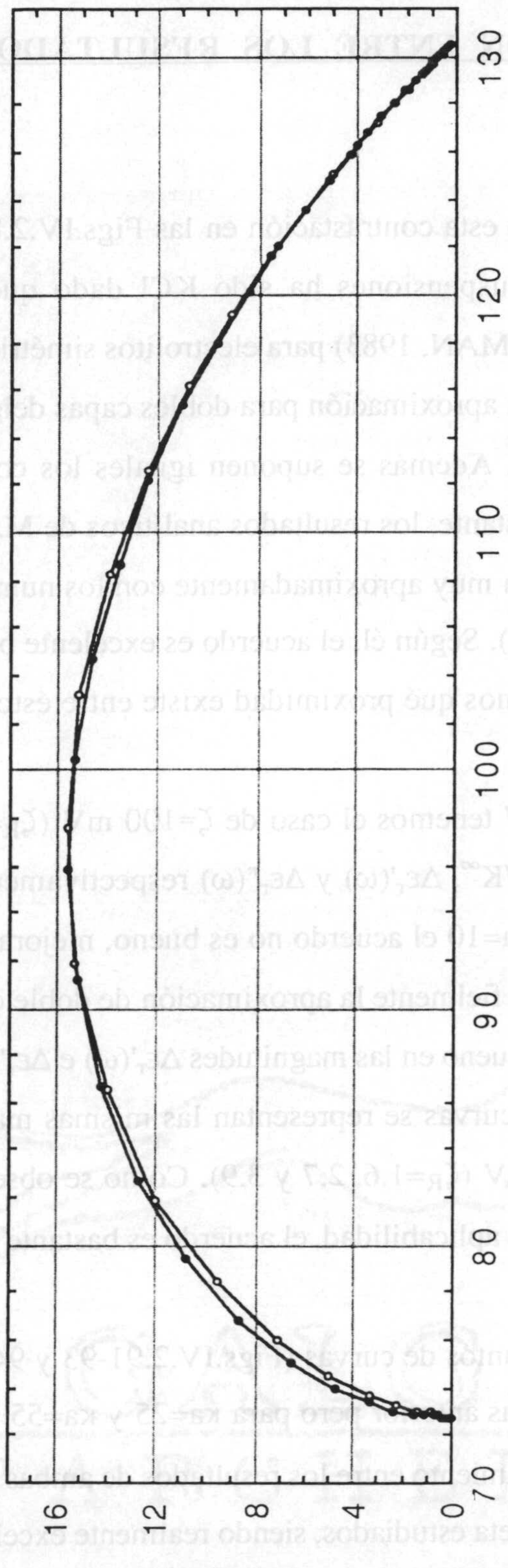
Como ejemplo, entre otros, de las predicciones de nuestra FDTR se han intentado generar las curvas $\varepsilon'(\omega)$-log(ω), $\varepsilon''(\omega)$-log(ω) y $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ correspondientes al caso estudiado con la teoría DW de: suspensión en presencia de $Ba(C_2H_3O_2)_2$, κa=10 y ζ=-50 mV que veíamos en las Figs.IV.2.14, 15 y 28 respectivamente. Estas curvas generadas así como las correspondientes DW, podemos verlas en las Figs.IV.2.82-84. El valor estimado de $\eta_{máx}$ para la frecuencia del máximo ($\omega_{máx}\approx 10^5$ s^{-1}) de $\varepsilon''(\omega)$ en la Fig.IV.2.15, es de 0.35. El valor aproximado de α que proporciona un máximo de $\varepsilon''(\omega)$ según la FDTR a esa frecuencia es aproximadamente 0.9. El valor del máximo de $\varepsilon''(\omega)$ a partir de nuestra FDTR es muy próximo al valor DW (ver Fig.IV.2.83) si tenemos en cuenta que no es controlable fijado α, o equivalentemente, la frecuencia del máximo. Los comportamientos de las curvas en la práctica totalidad del rango de frecuencias son bastante similares, aunque en la Fig.IV.2.84 haya una pequeña separación a altas frecuencias. Recordemos que la forma de las curvas $\varepsilon''(\omega)$-log(ω) (fig.IV.2.77) es muy sensible a pequeñas variaciones del parámetro α. Además la determinación gráfica de la frecuencia del máximo de la curva DW no ha sido demasiado precisa por lo limitado del número de puntos del barrido de frecuencias en los alrededores de dicho máximo (Fig.IV.2.83). No obstante, podemos concluir que el acuerdo en todas las curvas ensayadas es bastante satisfactorio y apoya nuestros objetivos de asignación de una función de distribución de tiempos de relajación para la teoría DW más acorde con sus resultados y por tanto la asignación de la FDTR de Cole-Cole que para la teoría DW han propuesto Lim y Franses (LIM y FRANSES, 1986) ha de ser desechada.



•**Fig.IV.2.82.** Contrastación entre las curvas $\varepsilon_r'(\omega)$-log(ω) relativas a la suspensión con $Ba(C_2H_3O_2)_2$, κa=10 y ζ=50 mV (Fig.IV.2.14), y la calculada a partir de la FDTR asignada a la teoría DW para α=0.9 y $\eta_{máx}$=0.35.



•**Fig.IV.2.83.** Contrastación entre las curvas $\varepsilon_r''(\omega)$-log(ω) relativas a la suspensión con $Ba(C_2H_3O_2)_2$, $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV (Fig.IV.2.15), y la calculada a partir de la FDTR asignada a la teoría DW para $\alpha=0.9$ y $\eta_{máx}=0.35$.



•**Fig.IV.2.84.** Contrastación entre los diagramas de Cole-Cole correspondientes a la suspensión en presencia de $Ba(C_2H_3O_2)_2$, $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV (ver Fig.IV.2.28), y el calculado a partir de la FDTR asignada a la teoría DW para $\alpha=0.9$ y $\eta_{máx}=0.35$.

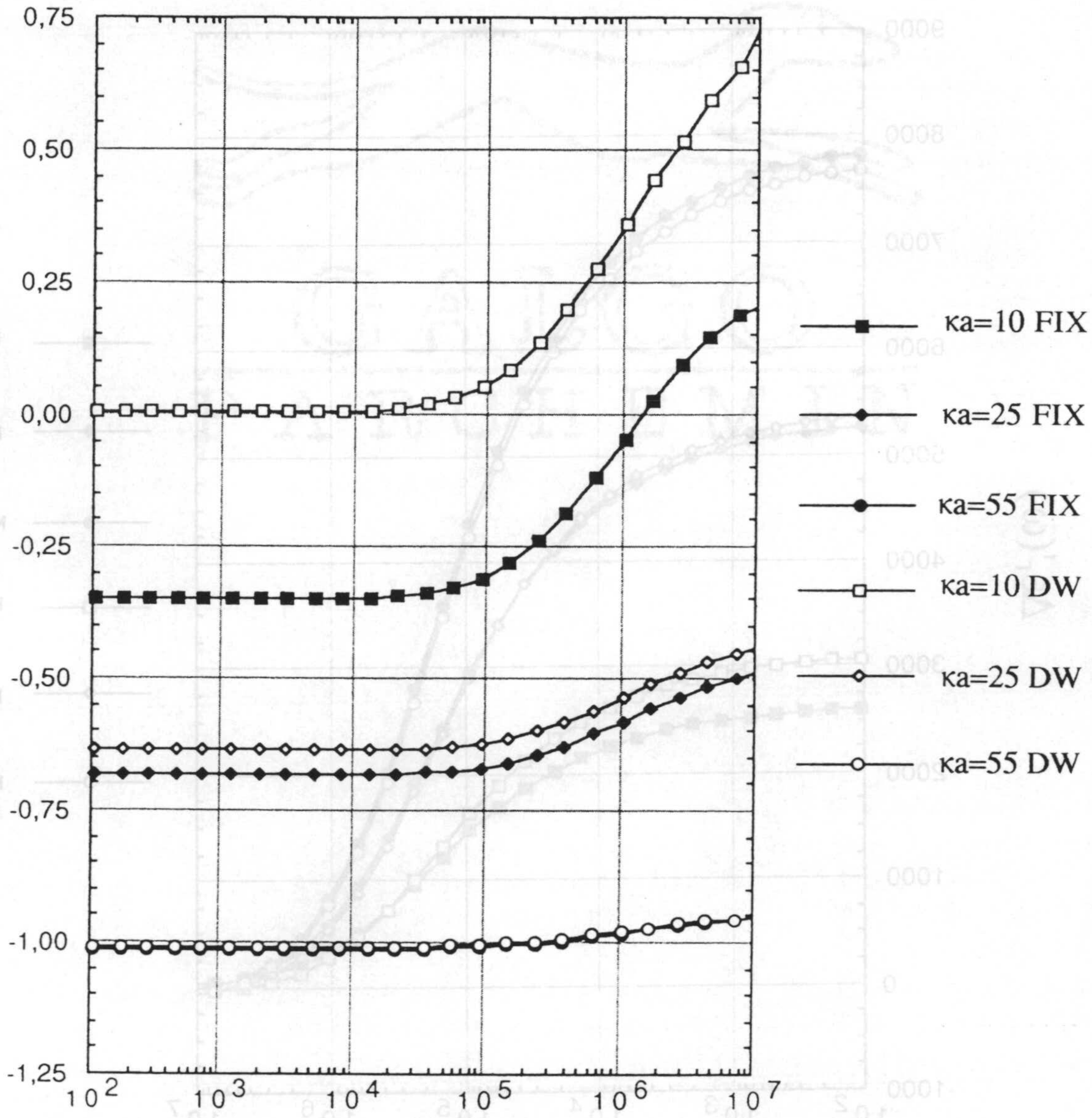
IV.2.8. CONTRASTACION ENTRE LOS RESULTADOS DE LA TEORIA DW Y DE M. FIXMAN.

Vamos a llevar a cabo esta contrastación en las Figs.IV.2.85-96. En todas ellas el electrolito solución de las suspensiones ha sido KCl dado que sólo son válidos los resultados de M. Fixman (FIXMAN, 1983) para electrolitos simétricos. Recordemos que su teoría (ver Apdo.II.6.2) es una aproximación para dobles capas delgadas y potenciales zeta no necesariamente pequeños. Además se suponen iguales los coeficientes difusivos de coiones y contraiones. No obstante, los resultados analíticos de M. Fixman en el rango de validez de su teoría, coinciden muy aproximadamente con los numéricos realizados por el mismo autor (FIXMAN, 1983). Según él, el acuerdo es excelente para $\kappa a \geq 50$ y potenciales zeta reducidos: $0 \leq \zeta_R \leq 8$. Veámos qué proximidad existe entre éstos y los numéricos de la teoría DW.

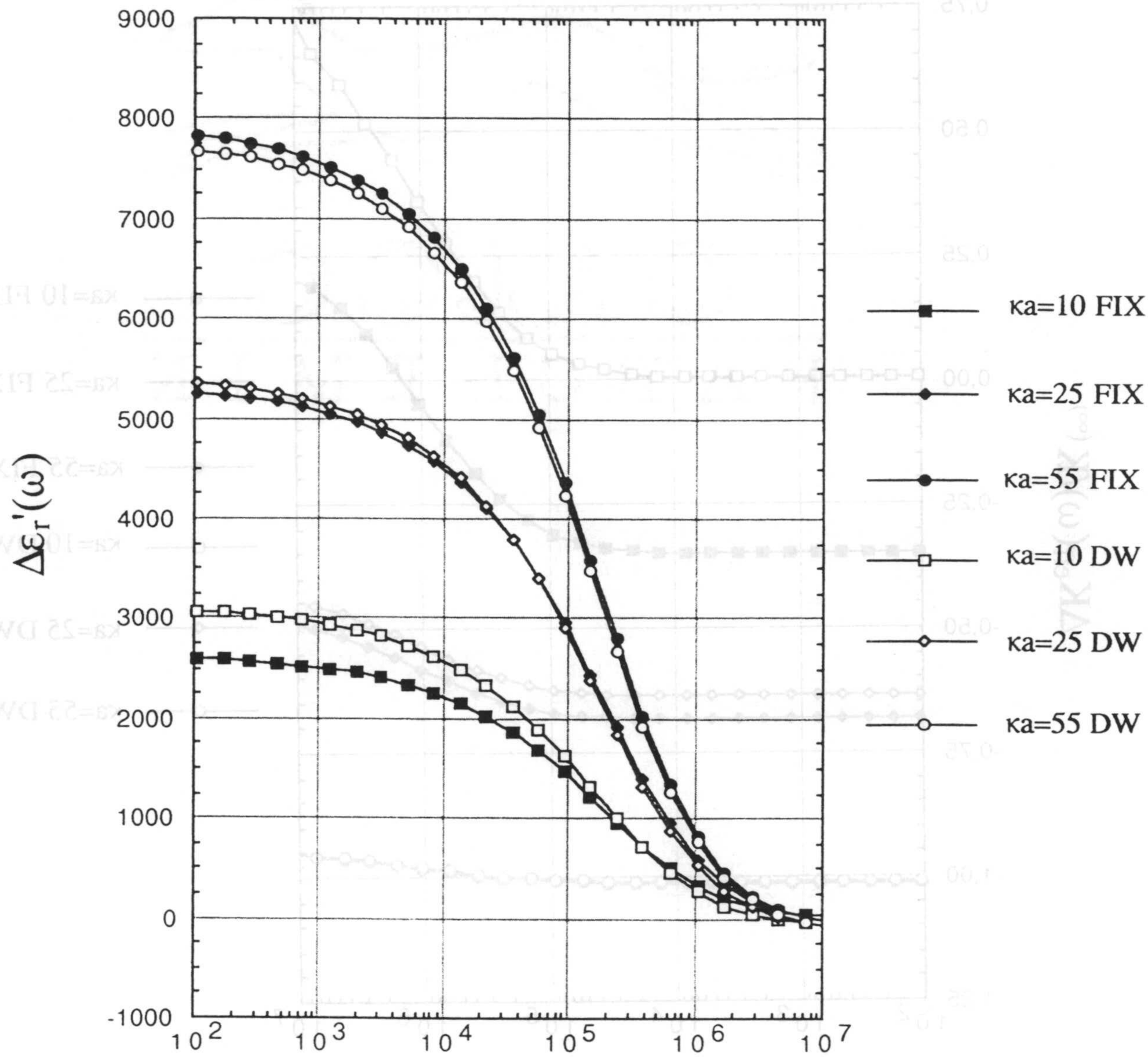
En las Figs.IV.2.85-87 tenemos el caso de ζ=100 mV (ζ_R=3.9) y κa=10, 25 y 55 para las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$, $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ respectivamente, para ambas teorías. Podemos apreciar que para κa=10 el acuerdo no es bueno, mejorando apreciablemente al aumentar κa y verificarse más fielmente la aproximación de doble capa plana. Incluso para κa=25 el acuerdo es bastante bueno en las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ e $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ de ambas teorías.

En las siguientes tres curvas se representan las mismas magnitudes para κa=10 y potenciales ζ=40, 70 y 100 mV (ζ_R=1.6, 2.7 y 3.9). Como se observa aunque κa=10 está fuera del rango "razonable" de aplicabilidad, el acuerdo es bastante bueno para los menores potenciales zeta estudiados.

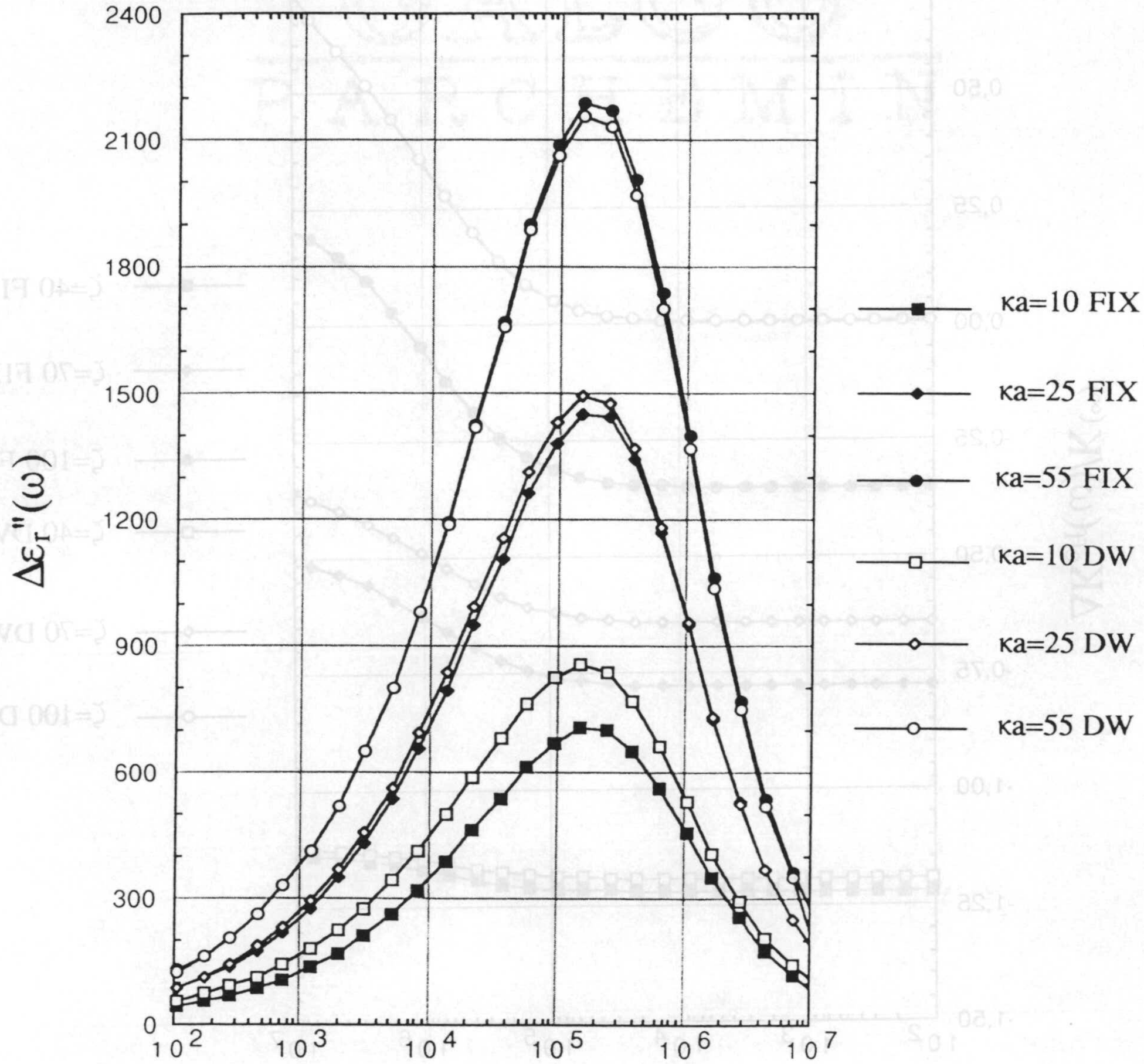
En los siguientes conjuntos de curvas (Figs.IV.2.91-93 y 94-96) representamos los casos análogos al trío de curvas anterior pero para κa=25 y κa=55 respectivamente. Como se aprecia claramente el acercamiento entre los resultados de ambas teorías es creciente para cualquiera de los potenciales zeta estudiados, siendo realmente excelente para κa=55. Según M. Fixman, sus resultados analíticos en este rango son plenamente coincidentes con sus cálculos numéricos. Los resultados de la teoría DW son muy próximos a los analíticos o a los numéricos de Fixman en este rango, justificándose las ligeras diferencias probablemente en el hecho de que en los cálculos numéricos de la teoría DW no se hacen restricciones ni aproximaciones en los coeficientes difusivos de los iones.



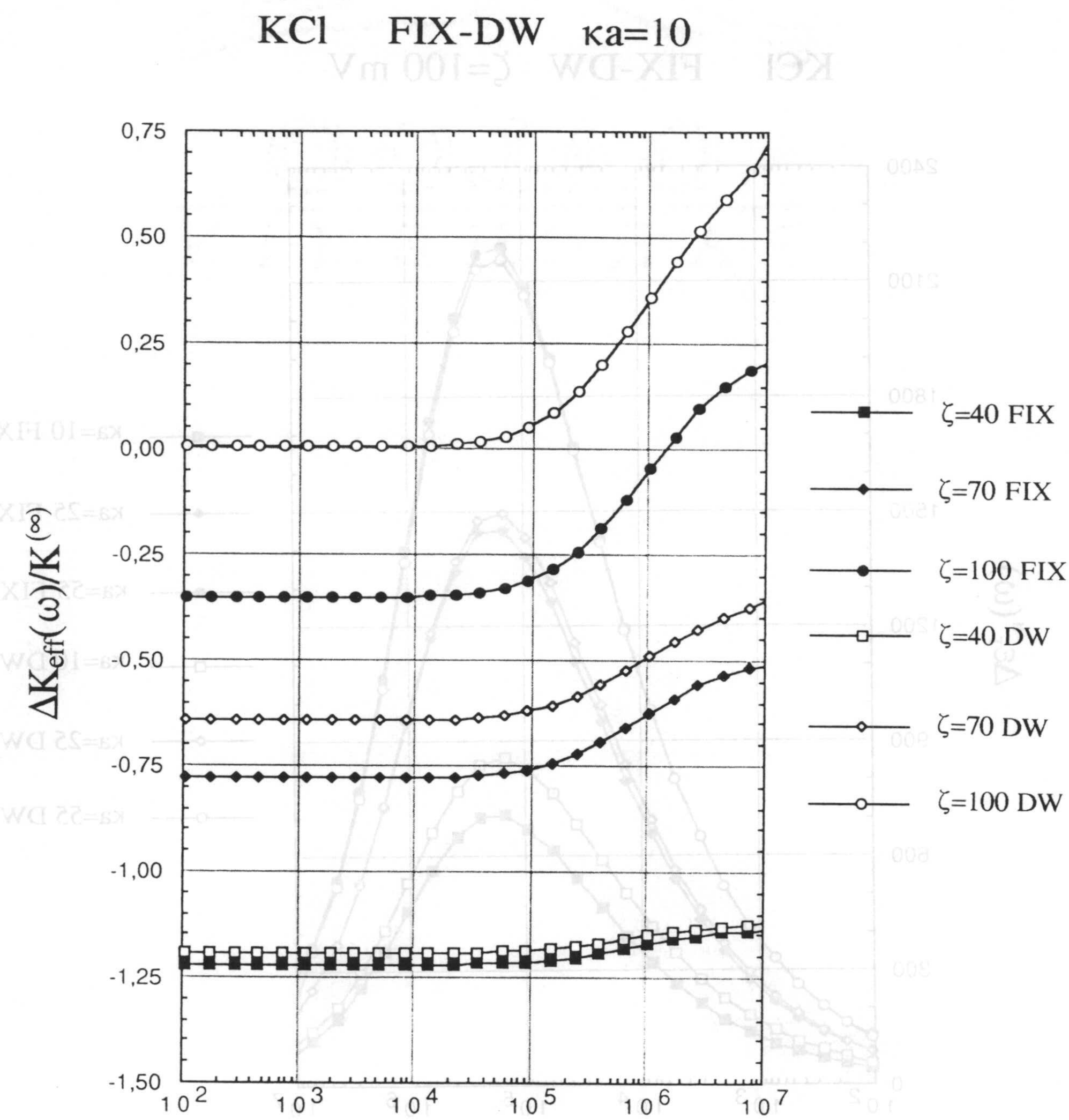
•**Fig.IV.2.85.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de κa con ζ=100 mV.



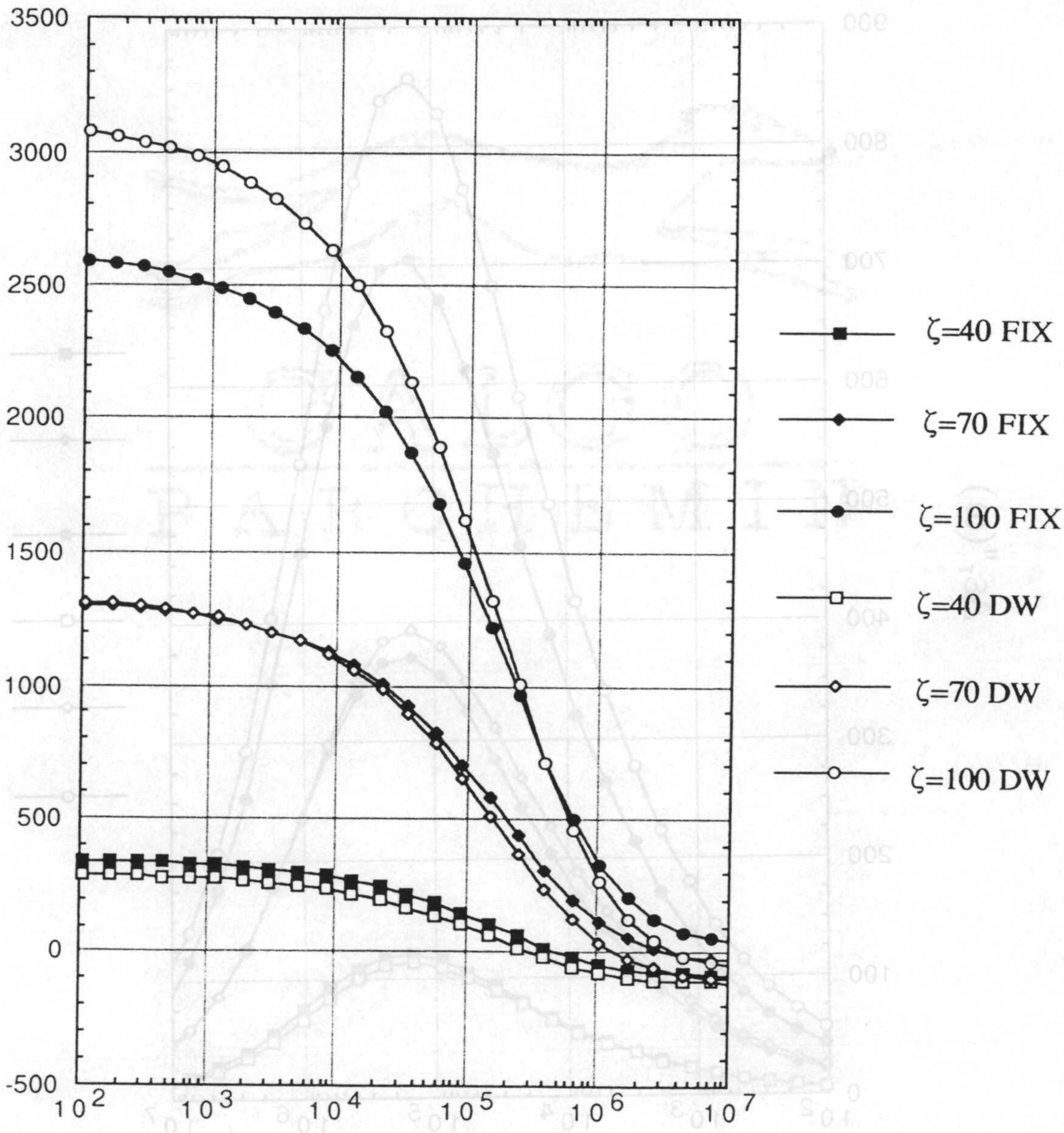
•**Fig.IV.2.86.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de κa con ζ=100 mV.



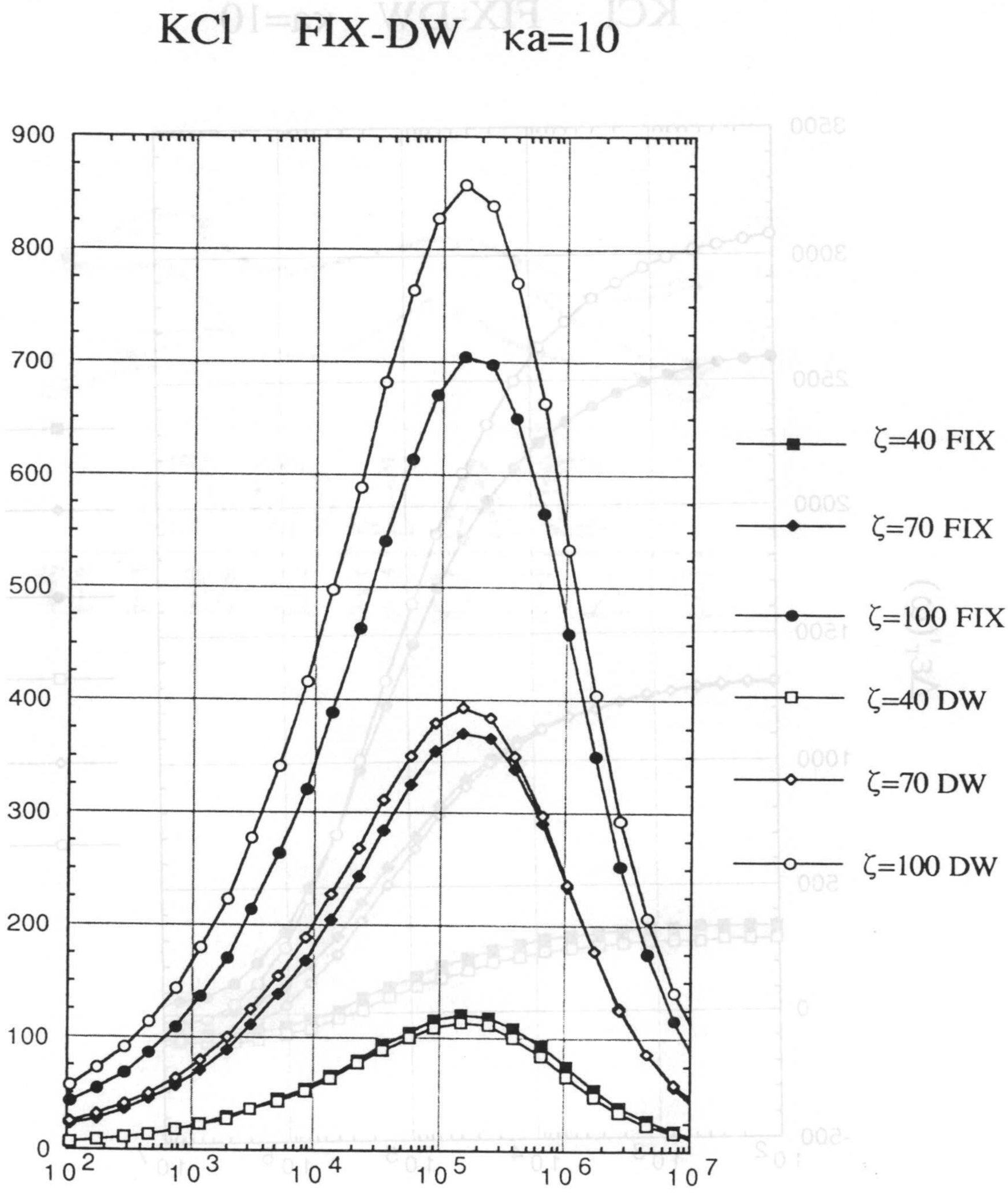
·Fig.IV.2.87. Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de κa con ζ=100 mV.



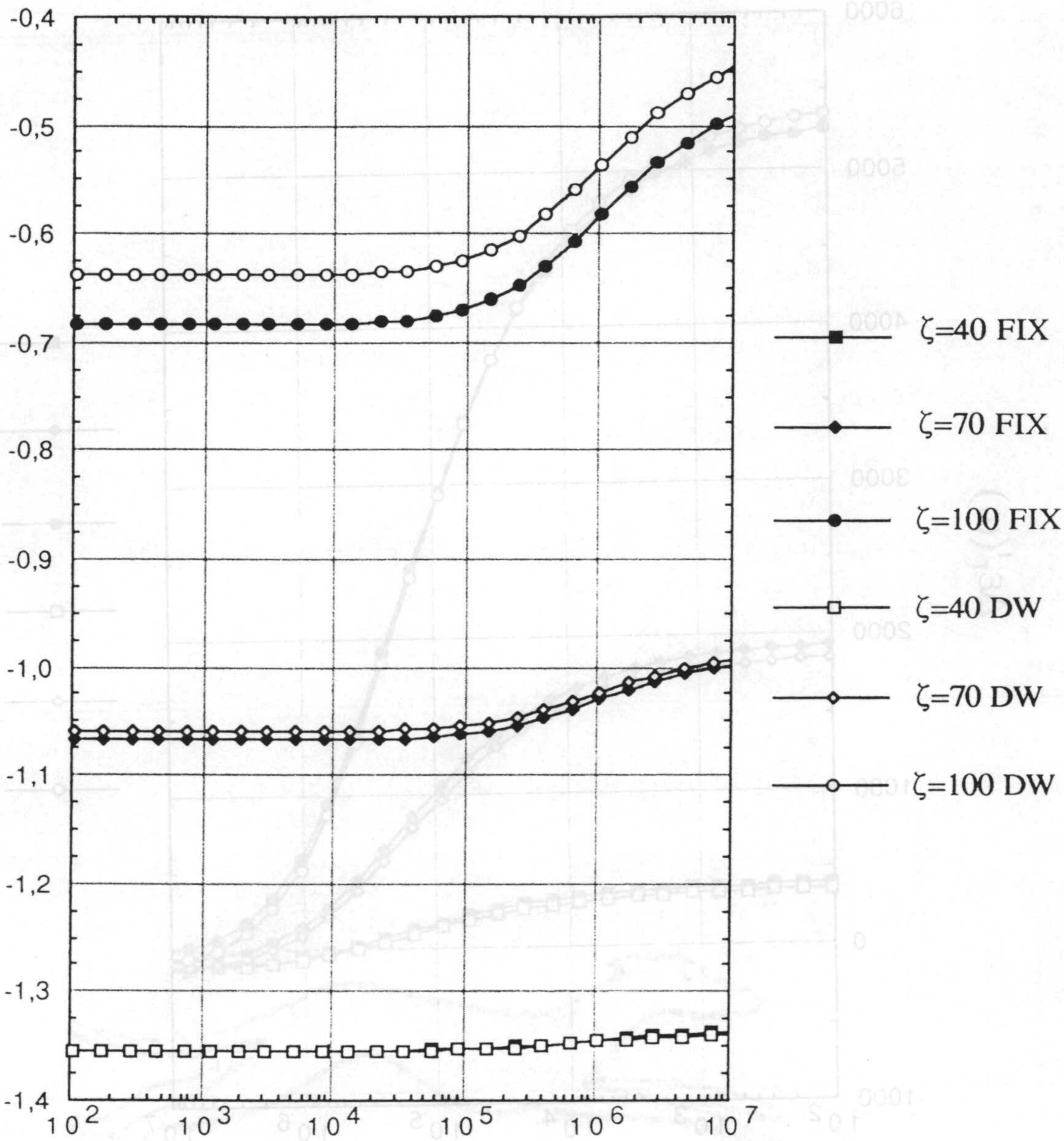
•**Fig.IV.2.88.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=10.



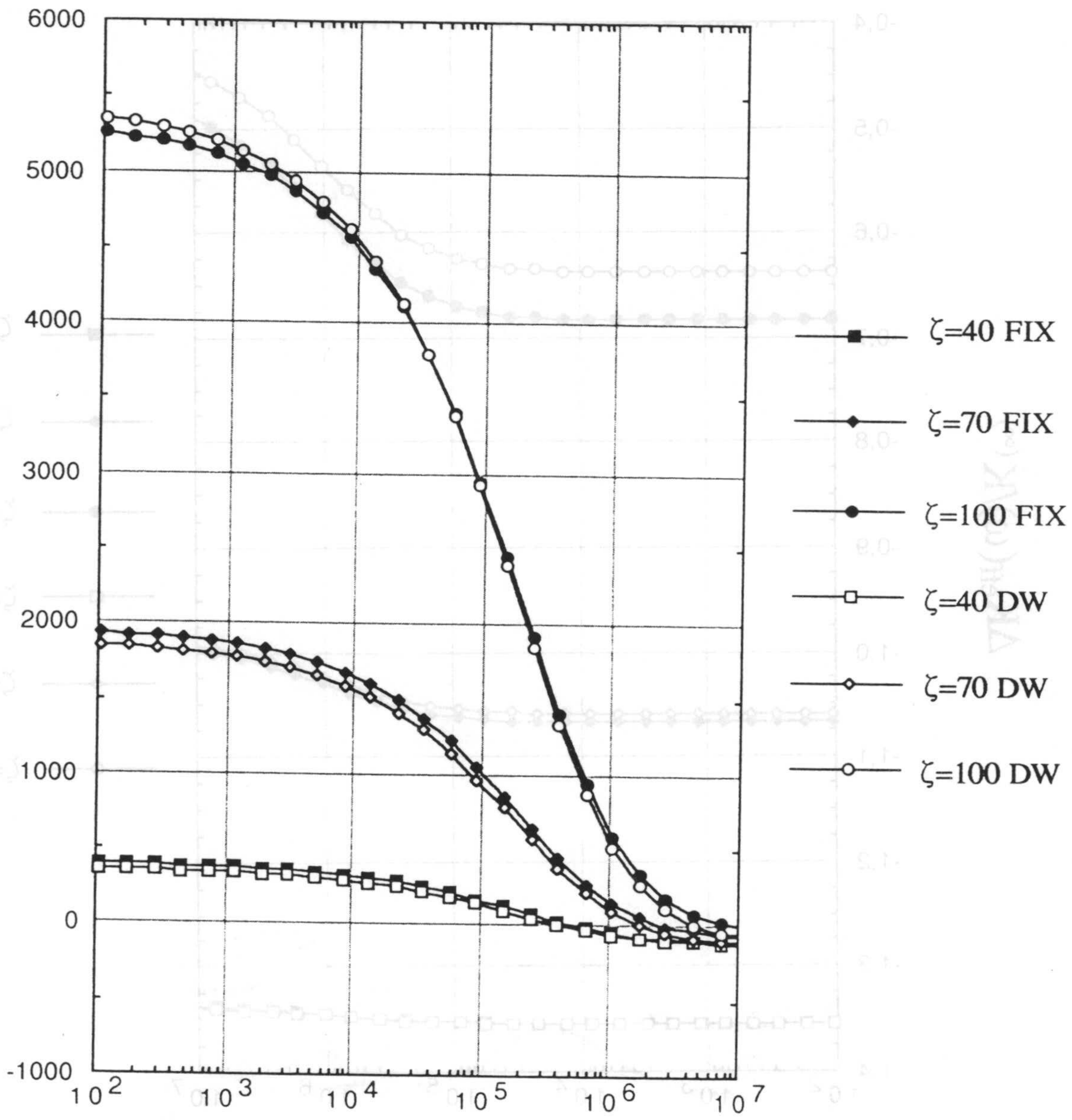
•**Fig.IV.2.89.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con $\kappa a=10$.



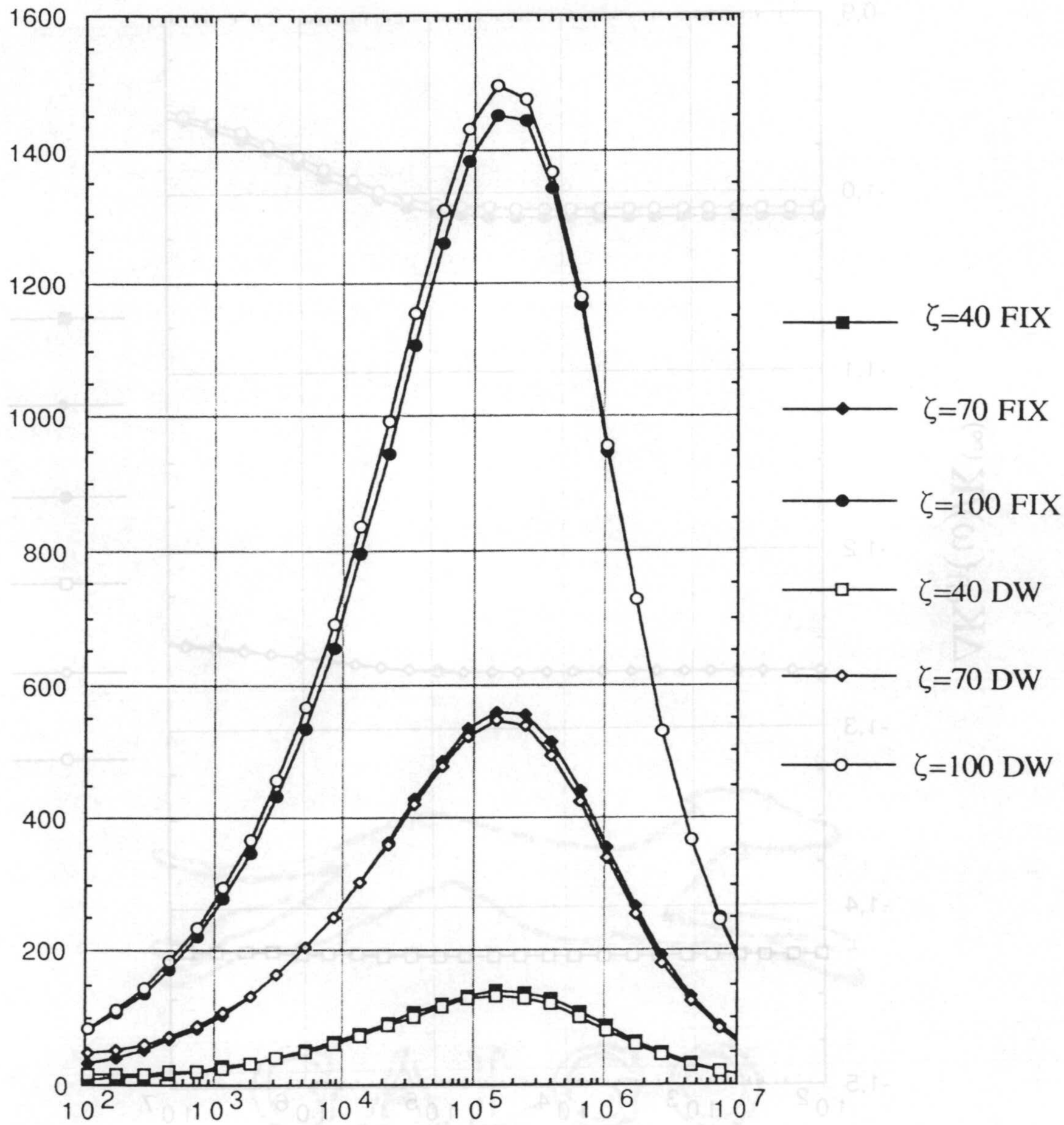
•**Fig.IV.2.90.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=10.



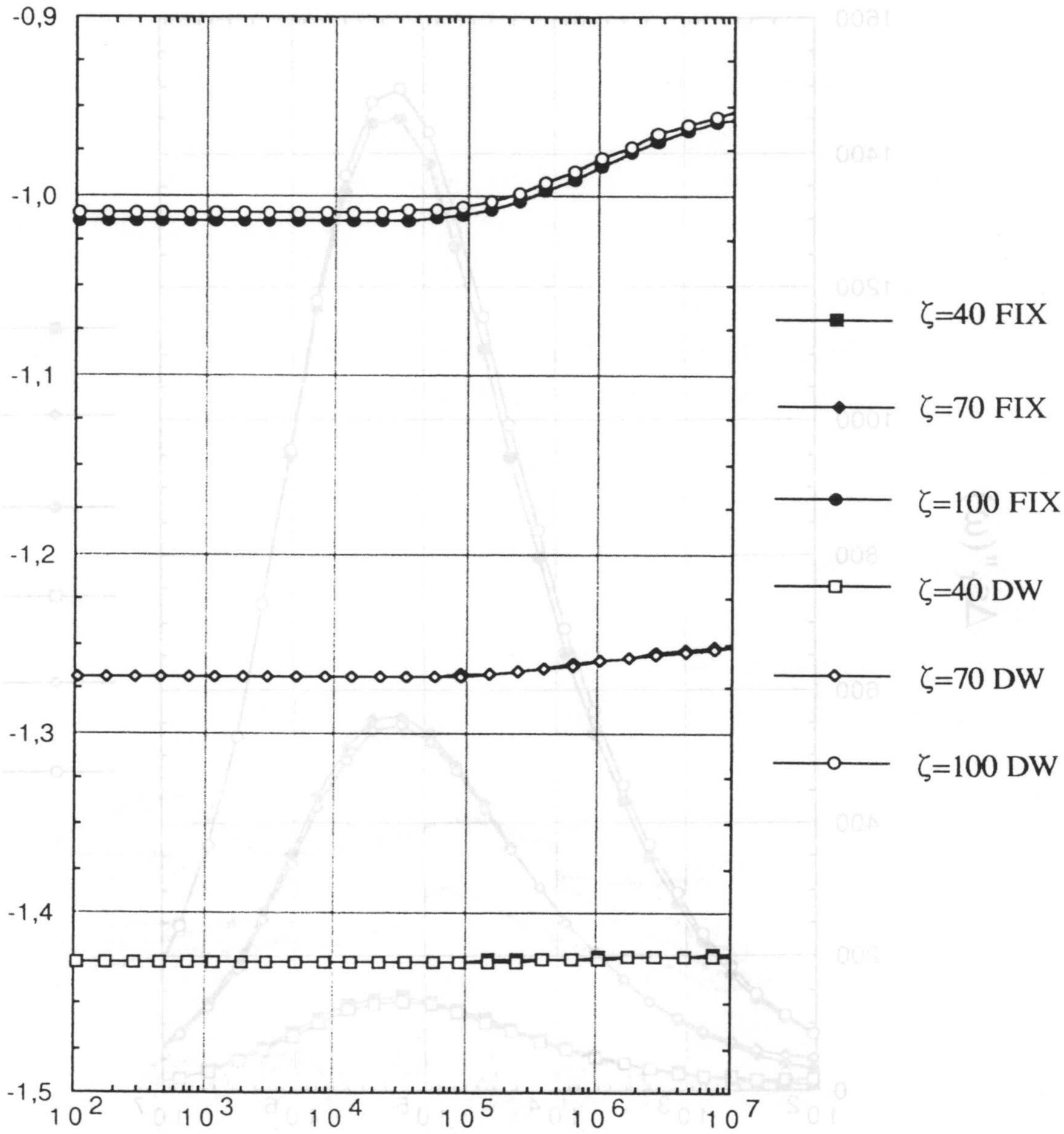
•**Fig.IV.2.91.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=25.



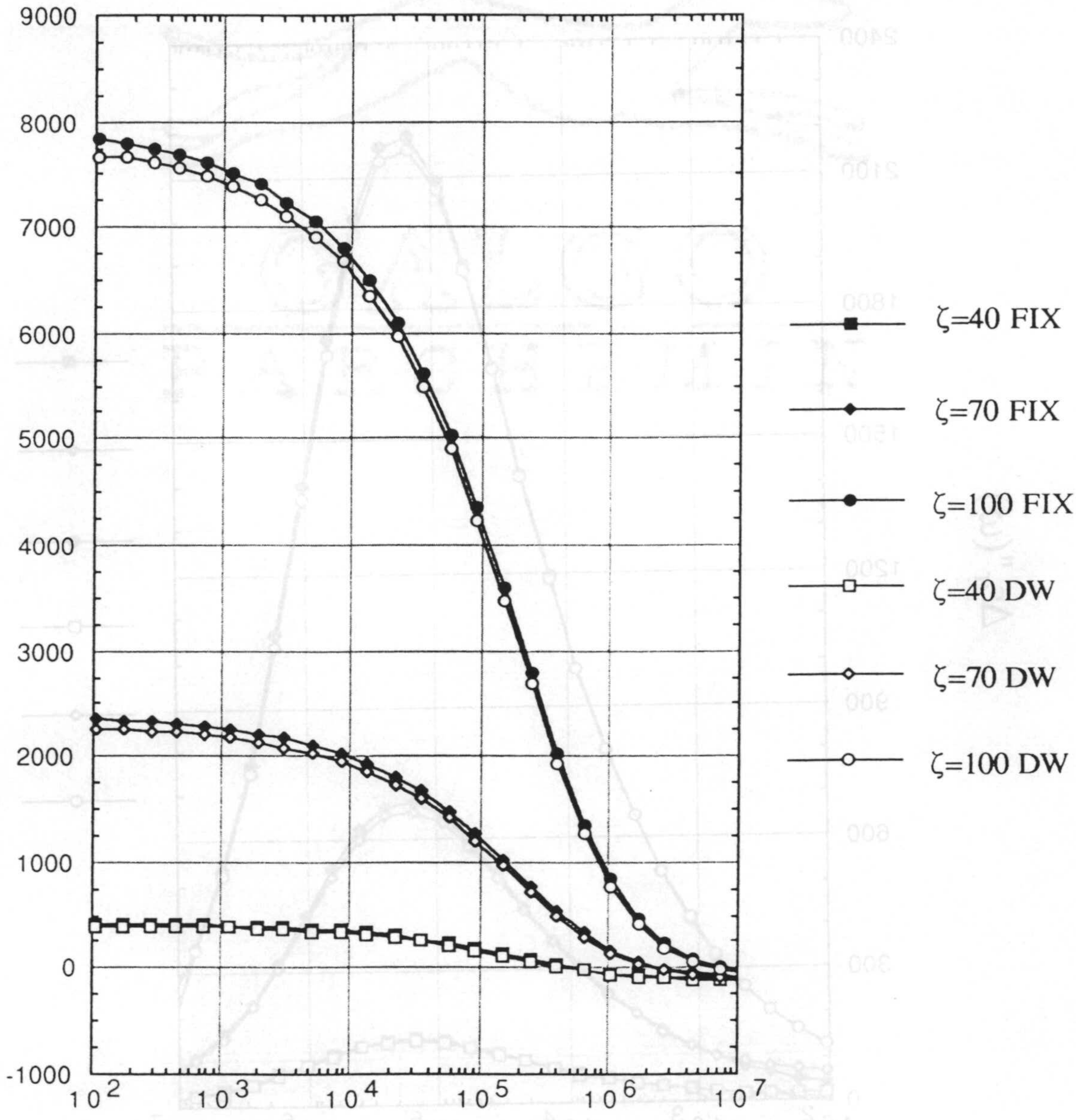
•**Fig.IV.2.92.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=25.



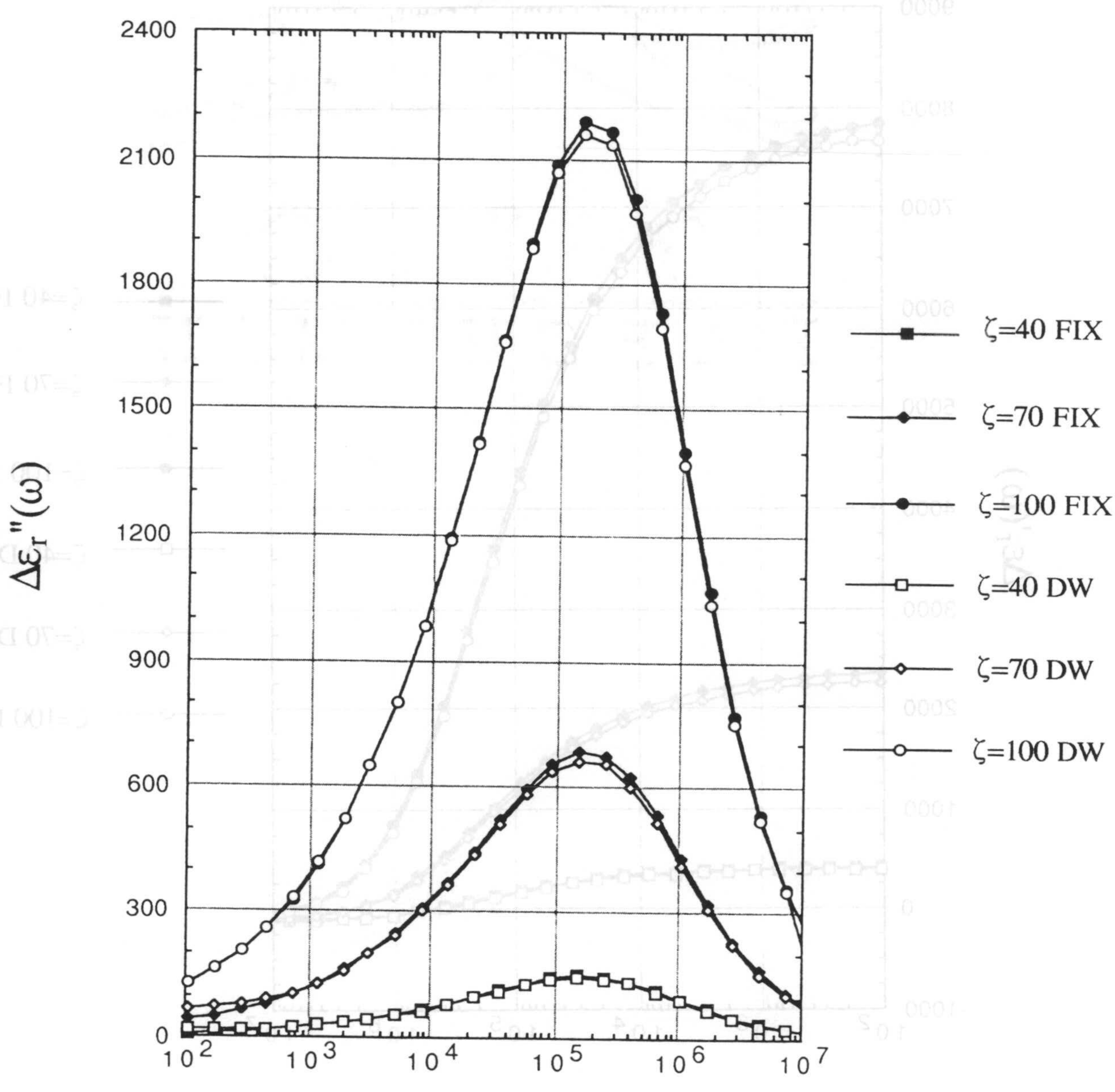
•**Fig.IV.2.93.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=25.



•**Fig.IV.2.94.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)/K^{\infty}$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=55.



·Fig.IV.2.95. Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=55.



•**Fig.IV.2.96.** Contrastación entre las magnitudes $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ de la teoría DW y de M. Fixman frente a la frecuencia, para suspensiones en presencia de KCl y diversos valores de ζ con κa=55.

Podemos por tanto concluir dos cosas. En primer lugar, los resultados de M. Fixman son bastante acertados para una parte importante de situaciones experimentales, en particular para la mayor parte de los valores típicos de potencial zeta que se obtienen en las suspensiones, aunque su rango de plena validez experimental implica situaciones en las que la concentración de electrolito necesaria para conseguir κa elevado puede provocar floculación en el sistema (CARRIQUE y col., 1991), sobre todo si el tamaño de partícula es pequeño. Esto puede llegar a ser importante para electrolitos monovalentes y no digamos para electrolitos divalentes o trivalentes, ya que el sistema ha floculado en gran medida antes incluso de que la aproximación de M. Fixman pueda ser usada.

En segundo lugar, podemos una vez más comprobar la fiabilidad de nuestros resultados numéricos para la teoría DW, más allá de la verificación de las escasas curvas publicadas por DeLacey y White (DeLACEY y WHITE, 1981) que en sus día hicimos, puesto que ambas teorías se basan originariamente en el mismo cuerpo de ecuaciones.

Utilizaremos en la siguiente parte de este Capítulo referido a los resultados experimentales, y para no perder generalidad, nuestra resolución numérica de la teoría DW aunque en algunas condiciones pudiese obtenerse una buena aproximación con las ecuaciones de M. Fixman.

IV.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV.3.1. INTRODUCCION.

Las medidas electrocinéticas en coloides cargados han sido ampliamente usadas para obtener información acerca de la doble capa eléctrica que se genera en la interfase sólido-disolución. Sin embargo, la interpretación de las propiedades de transporte para suspensiones diluídas en campos eléctricos débiles es aún un tema de discusión (LYKLEMA y col., 1983; SPRINGER y col., 1983; O'BRIEN y PERRINS, 1984; ZUKOSKI y SAVILLE, 1986b, etc.).

Los modelos teóricos cubren propiedades como la movilidad electroforética y la conductividad en campos eléctricos estáticos, la conductividad y respuesta dieléctrica en baja frecuencia para suspensiones diluídas en campos eléctricos alternos, etc. En estos modelos las partículas suelen ser esféricas, rodeadas de una doble capa difusa, el plano de deslizamiento se supone coincide con la superficie de la unidad electrocinética, y se desprecia la posible conducción de iones en la zona interna a este plano. Aunque los desarrollos teóricos en este campo han estimulado una gran parte del trabajo experimental (SPRINGER, 1979; VAN der PUT y BIJSTERBOSCH, 1980; SPRINGER y col., 1983; ZUKOSKI y SAVILLE, 1985; LIM y FRANSES, 1986; CHOW y TAKAMURA, 1989a,b; MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1990, 1991, 1992; DUNSTAN y WHITE, 1992a,b, 1993; KIJLSTRA, 1992), la realidad es que una explicación cuantitativa de los datos todavía no se tiene. Por ejemplo, la interpretación de los modelos clásicos (O'BRIEN y WHITE, 1978; DeLACEY y WHITE, 1981) de los datos electrocinéticos de látexes de poliestireno obtenidos con diversas técnicas, conducen a diferentes resultados para el potencial zeta (O'BRIEN y PERRINS, 1984; ZUKOSKI y SAVILLE, 1986b).

Parece ser que estos modelos clásicos que engloban el modelo simple de doble capa eléctrica con sólo dos parámetros característicos: ζ y κa, no es aplicable para muchos sistemas (KIJLSTRA, 1992). Discutiremos al final de este Capítulo los intentos de solución propuestos. De cualquier forma la medida de la respuesta dieléctrica de la suspensión

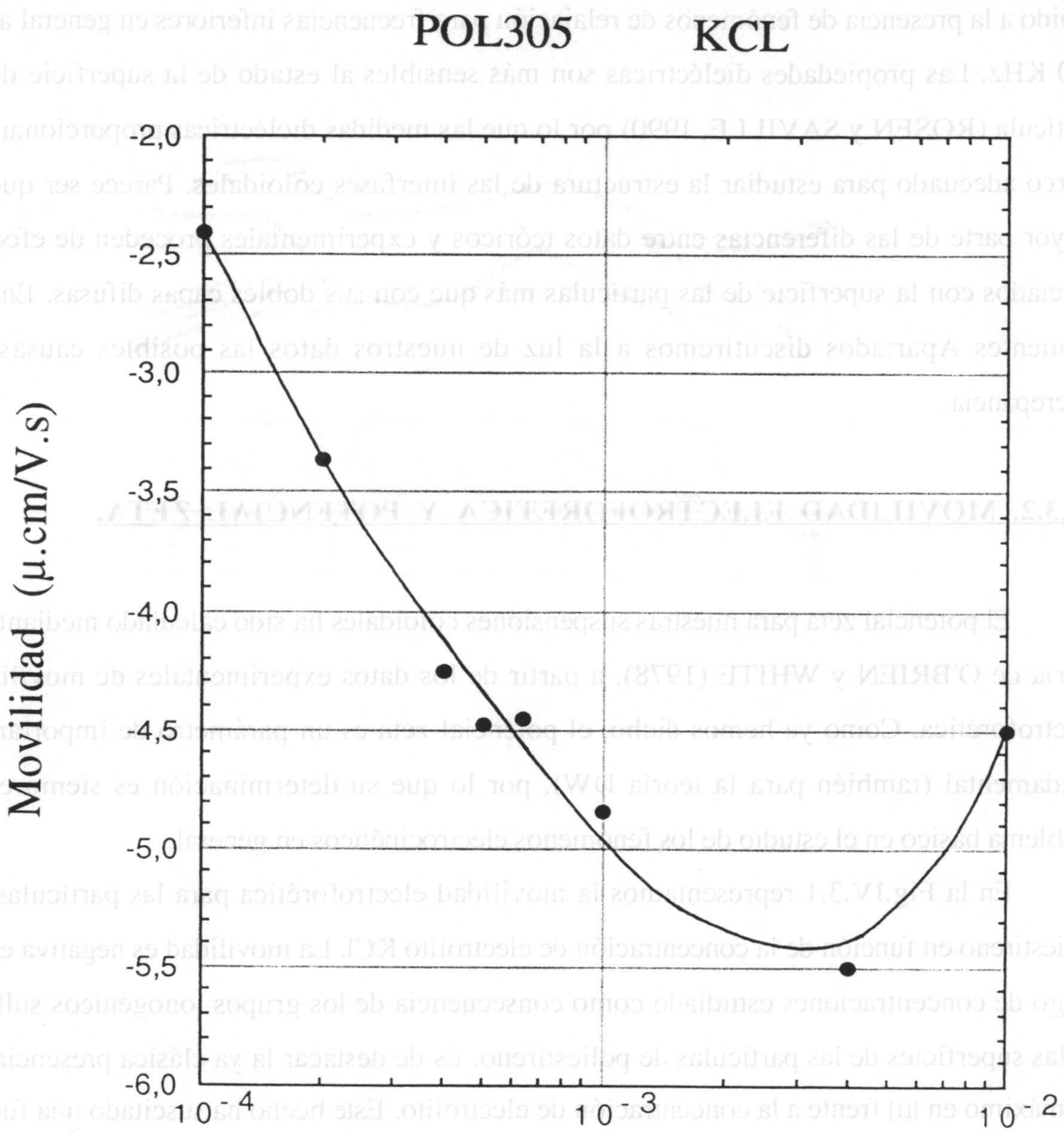
proporciona más información que las medidas de movilidad y conductividad estáticas, debido a la presencia de fenómenos de relajación para frecuencias inferiores en general a los 100 KHz. Las propiedades dieléctricas son más sensibles al estado de la superficie de la partícula (ROSEN y SAVILLE, 1990) por lo que las medidas dieléctricas proporcionan un marco adecuado para estudiar la estructura de las interfases coloidales. Parece ser que la mayor parte de las diferencias entre datos teóricos y experimentales proceden de efectos asociados con la superficie de las partículas más que con sus dobles capas difusas. En los siguientes Apartados discutiremos a la luz de nuestros datos las posibles causas de discrepancia.

IV.3.2. MOVILIDAD ELECTROFORETICA Y POTENCIAL ZETA.

El potencial zeta para nuestras suspensiones coloidales ha sido calculado mediante la teoría de O'BRIEN y WHITE (1978), a partir de los datos experimentales de movilidad electroforética. Como ya hemos dicho, el potencial zeta es un parámetro de importancia fundamental (también para la teoría DW), por lo que su determinación es siempre un problema básico en el estudio de los fenómenos electrocinéticos en general.

En la Fig.IV.3.1 representamos la movilidad electroforética para las partículas de poliestireno en función de la concentración de electrolito KCl. La movilidad es negativa en el rango de concentraciones estudiado como consecuencia de los grupos ionogénicos sulfato de las superficies de las particulas de poliestireno. Es de destacar la ya clásica presencia de un máximo en $|\mu|$ frente a la concentración de electrolito. Este hecho ha suscitado una fuerte polémica desde finales de los 70. Par MEIJER y col. (1978), la solución está en un proceso de adsorción de coiones en la parte más interna de la doble capa, hipótesis apoyada por KAMEL y col. (1981). El intento de solución más aceptado hoy día es la existencia de una "hairy layer". Esta "capa peluda" en la superficie de las partículas de poliestireno se supone formada por cadenas poliméricas terminadas en los grupos que proporcionan la carga superficial a la partícula (VAN der PUT y BIJSTERBOSCH, 1983; VAN den HOVEN y BIJSTERBOSCH, 1987; CHOW y TAKAMURA, 1989a,b), como consecuencia del proceso de polimerización.

Cuando disminuye la fuerza iónica, la repulsión electrostática entre los grupos



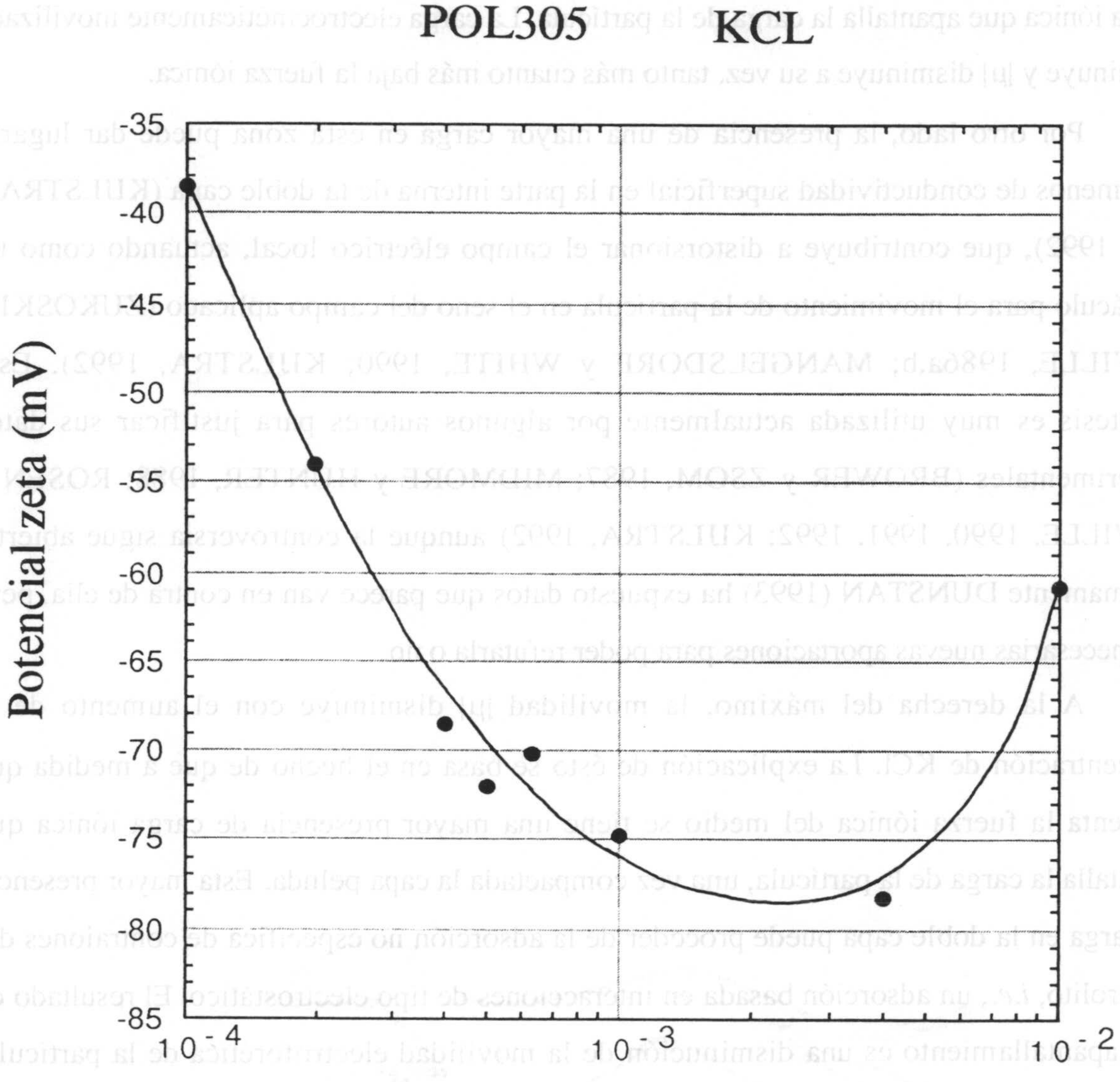
•**Fig.IV.3.1.** Movilidad electroforética de las partículas de poliestireno POL305 frente a la concentración de electrolito KCl.

terminales cargados aumenta, y las cadenas poliméricas se extienden. El plano de deslizamiento se mueve así hacia el seno de la disolución, acaparando por tanto una mayor carga iónica que apantalla la carga de la partícula. La carga electrocinéticamente movilizada disminuye y $|\mu|$ disminuye a su vez, tanto más cuanto más baja la fuerza iónica.

Por otro lado, la presencia de una mayor carga en esta zona puede dar lugar a fenómenos de conductividad superficial en la parte interna de la doble capa (KIJLSTRA y col., 1992), que contribuye a distorsionar el campo eléctrico local, actuando como un obstáculo para el movimiento de la partícula en el seno del campo aplicado (ZUKOSKI y SAVILLE, 1986a,b; MANGELSDORF y WHITE, 1990; KIJLSTRA, 1992). Esta hipótesis es muy utilizada actualmente por algunos autores para justificar sus datos experimentales (BROWER y ZSOM, 1987; MIDMORE y HUNTER, 1988; ROSEN y SAVILLE, 1990, 1991, 1992; KIJLSTRA, 1992) aunque la controversia sigue abierta. Ultimamente DUNSTAN (1993) ha expuesto datos que parece van en contra de ella, pero son necesarias nuevas aportaciones para poder refutarla o no.

A la derecha del máximo, la movilidad $|\mu|$ disminuye con el aumento de la concentración de KCl. La explicación de ésto se basa en el hecho de que a medida que aumenta la fuerza iónica del medio se tiene una mayor presencia de carga iónica que apantalla la carga de la partícula, una vez compactada la capa peluda. Esta mayor presencia de carga en la doble capa puede proceder de la adsorción no específica de contraiones del electrolito, *i.e.*, un adsorción basada en interacciones de tipo electrostático. El resultado de este apantallamiento es una disminución de la movilidad electroforética de la partícula. Recientemente ELIMELECH y O'MELIA (1990), y VOEGTLI y ZUKOSKI (1991) han sugerido que la carga de la unidad electrocinética para los látexes sin surfactantes en su superficie, está ampliamente influída por la adsorción iónica. Su conclusión es que la forma de las curvas de movilidad-concentración está determinada globalmente por los procesos de adsorción competitiva entre coiones y contraiones.

En la Fig.IV.3.2 tenemos la curva de potencial zeta de las partículas de poliestireno frente a la concentración de KCl. Los valores de ζ han sido calculados con una versión del programa de O'Brien y White de cálculo de ζ en función de la movilidad electroforética, realizada por SALCEDO (1988). La curva muestra una tendencia análoga a la de movilidad. A la izquierda del máximo en $|\zeta|$, y según la hipótesis de capa peluda, el plano de



•**Fig.IV.3.2.** Potencial zeta de las partículas de poliestireno POL305 frente a la concentración de electrolito KCl.

deslizamiento en su movimiento hacia fuera acapara una mayor cantidad de carga electrocinética que apantalla la partícula con lo que el potencial $|\zeta|$ se hace más pequeño, pues viene a significar la diferencia de potencial entre el plano de deslizamiento y el medio de disolución. Al crecer la concentración, la capa de cadenas poliméricas se compacta y tenemos el efecto ampliamente conocido de la compresión de la doble capa con el aumento de fuerza iónica (ver Fig.II.3).

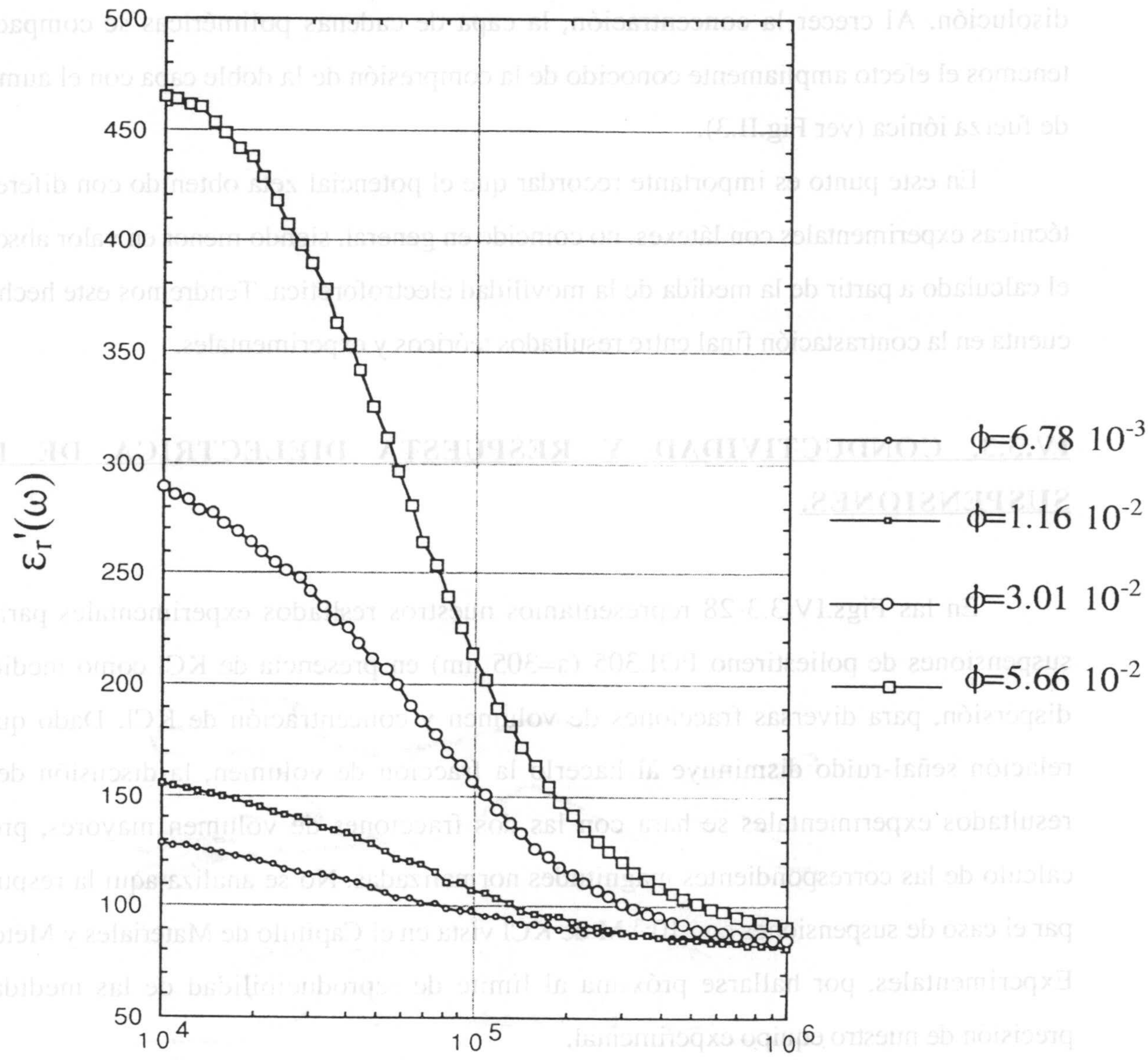
En este punto es importante recordar que el potencial zeta obtenido con diferentes técnicas experimentales con látexes, no coincide en general, siendo menor en valor absoluto el calculado a partir de la medida de la movilidad electroforética. Tendremos este hecho en cuenta en la contrastación final entre resultados teóricos y experimentales.

IV.3.3. CONDUCTIVIDAD Y RESPUESTA DIELECTRICA DE LAS SUSPENSIONES.

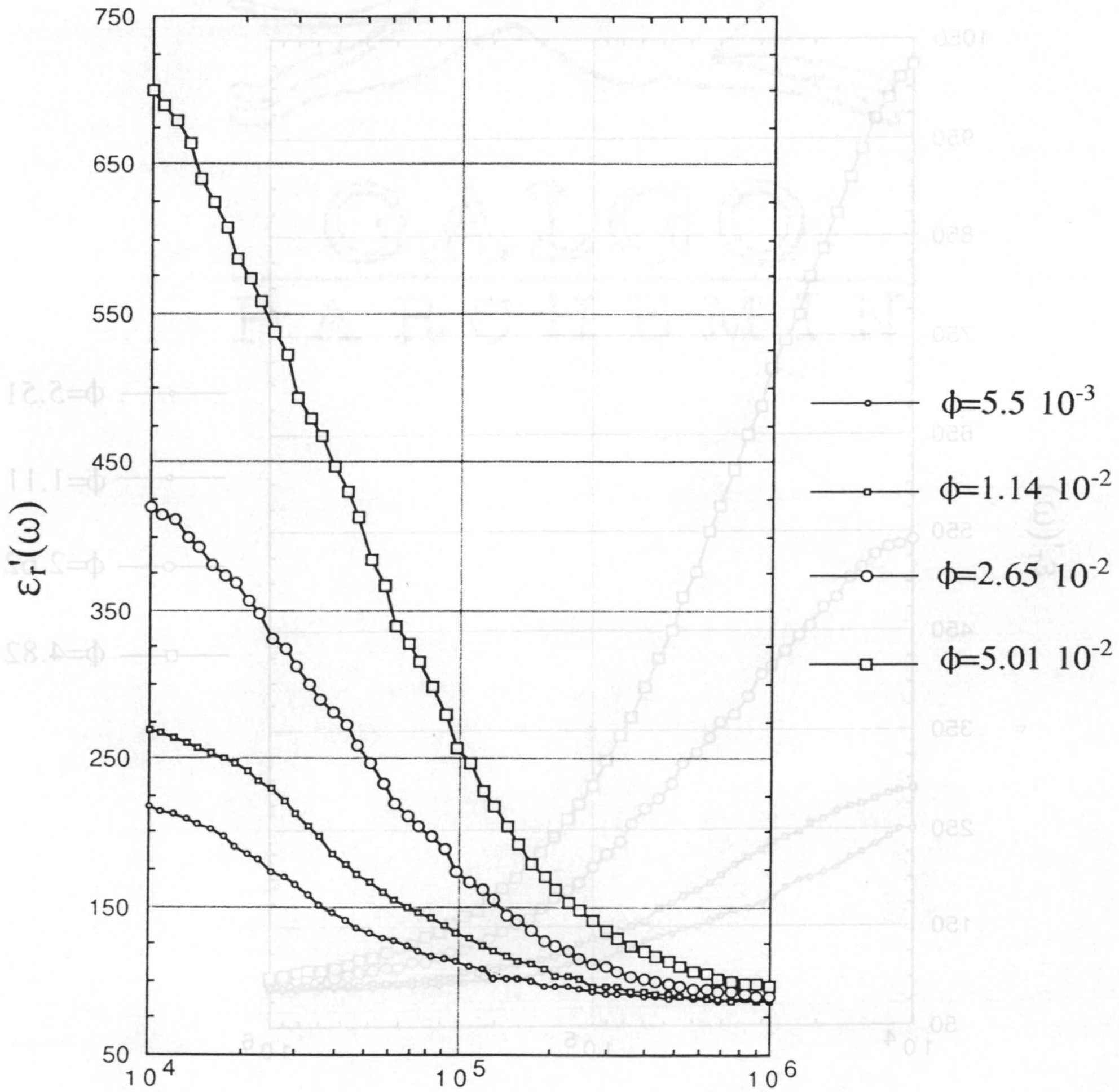
En las Figs.IV.3.3-28 representamos nuestros resultados experimentales para las suspensiones de poliestireno POL305 (a=305 nm) en presencia de KCl como medio de dispersión, para diversas fracciones de volumen y concentración de KCl. Dado que la relación señal-ruído disminuye al hacerlo la fracción de volumen, la discusión de los resultados experimentales se hará con las dos fracciones de volumen mayores, previo cálculo de las correspondientes magnitudes normalizadas. No se analiza aquí la respuesta par el caso de suspensiones con 10^{-3} M de KCl vista en el Capítulo de Materiales y Métodos Experimentales, por hallarse próxima al límite de reproducibilidad de las medidas y precisión de nuestro equipo experimental.

IV.3.3.a. PARTE REAL DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA DE LAS SUSPENSIONES.

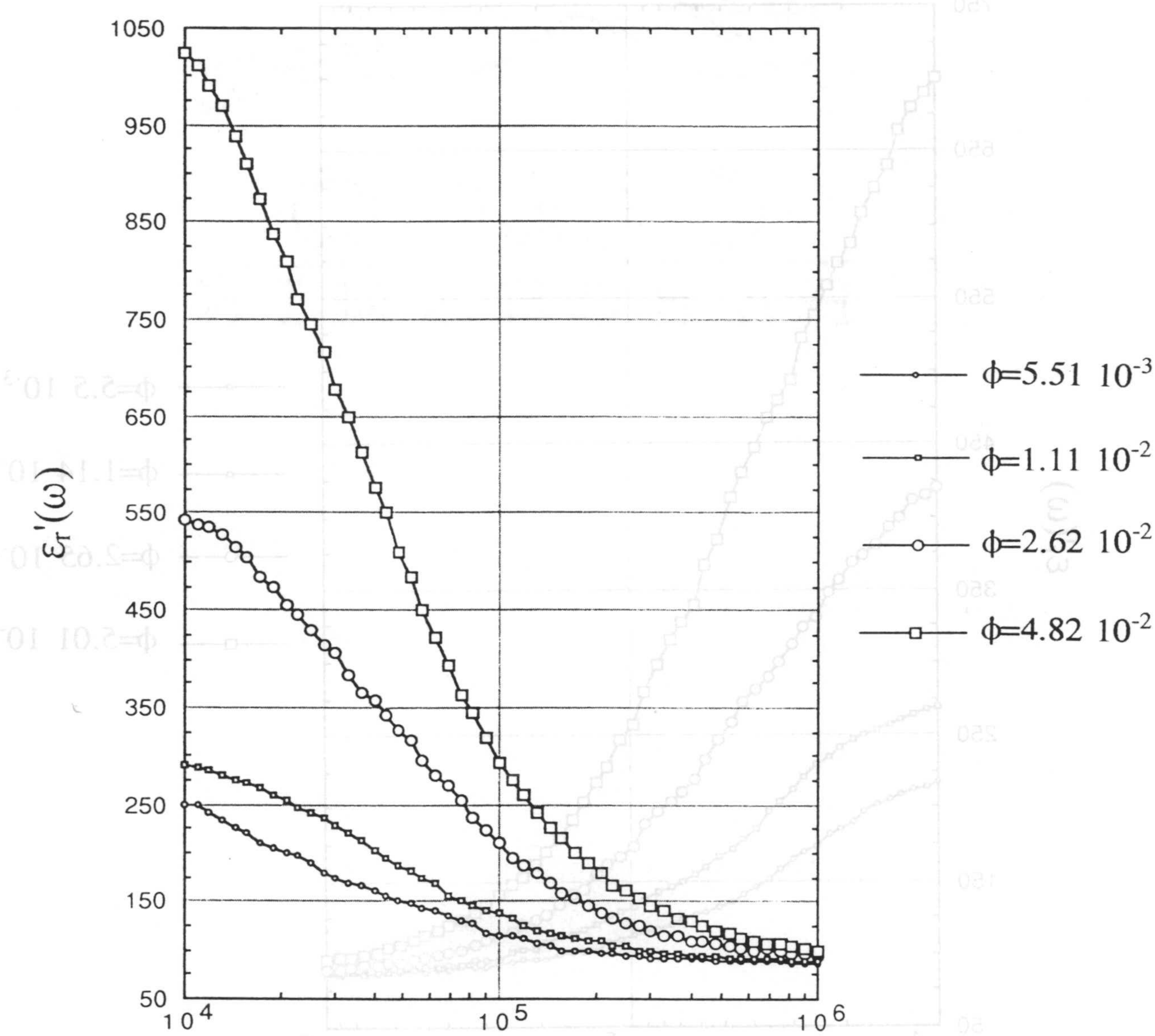
En las Figs.IV.3.3-6 se representa la dependencia con la frecuencia de la parte real de la constante dieléctrica compleja de nuestras suspensiones para cuatro fracciones de volumen y concentraciones de KCl: 10^{-4} M, 2.10^{-4} M, 4.10^{-4} M y 6.10^{-4} M respectivamente. Es obvio que el sistema sufre procesos de relajación en la zona de



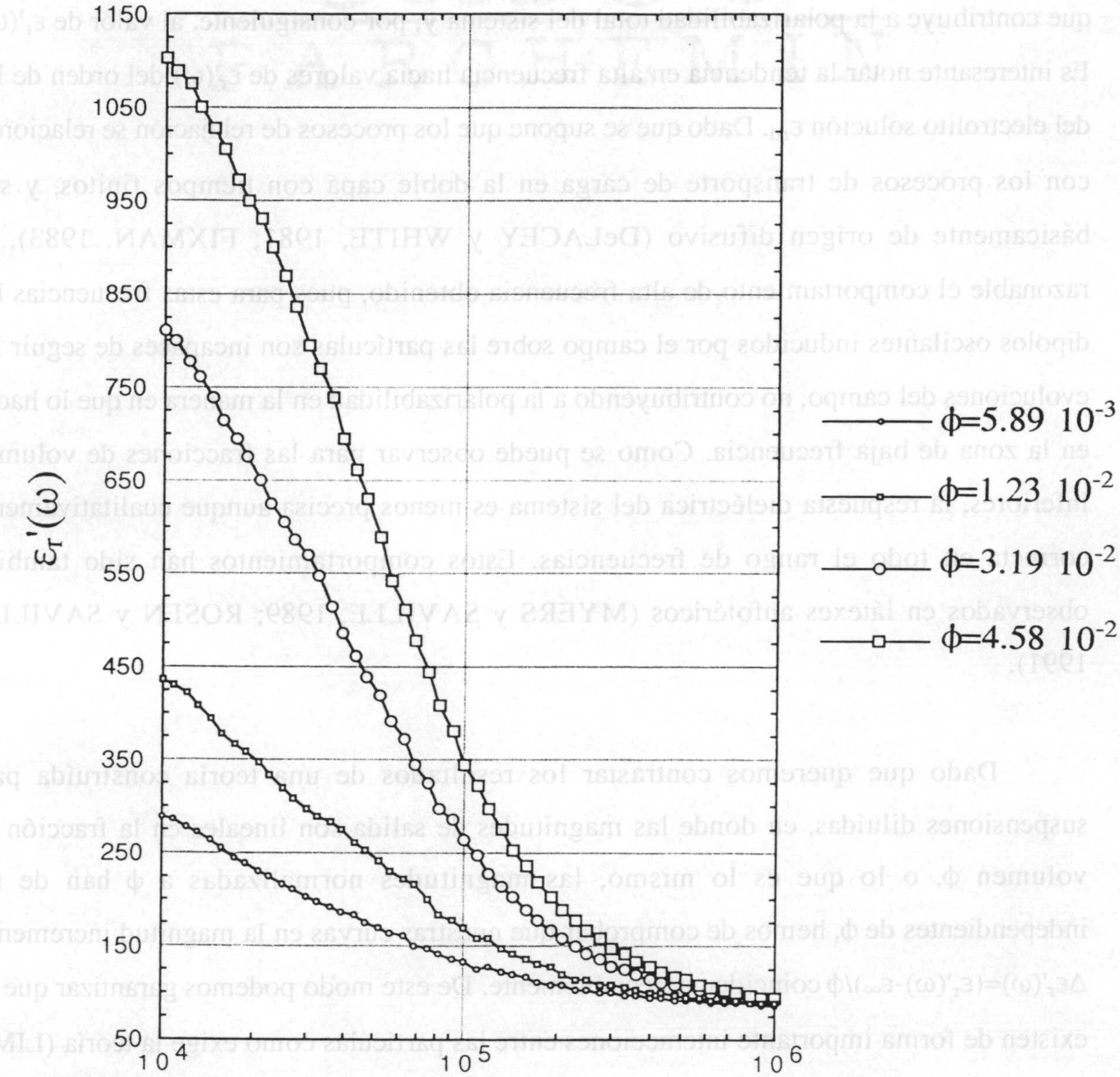
•**Fig.IV.3.3.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 10^{-4} M KCl.



•**Fig.IV.3.4.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 2.10^{-4} M KCl.



•**Fig.IV.3.5.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 4.10^{-4} M KCl.

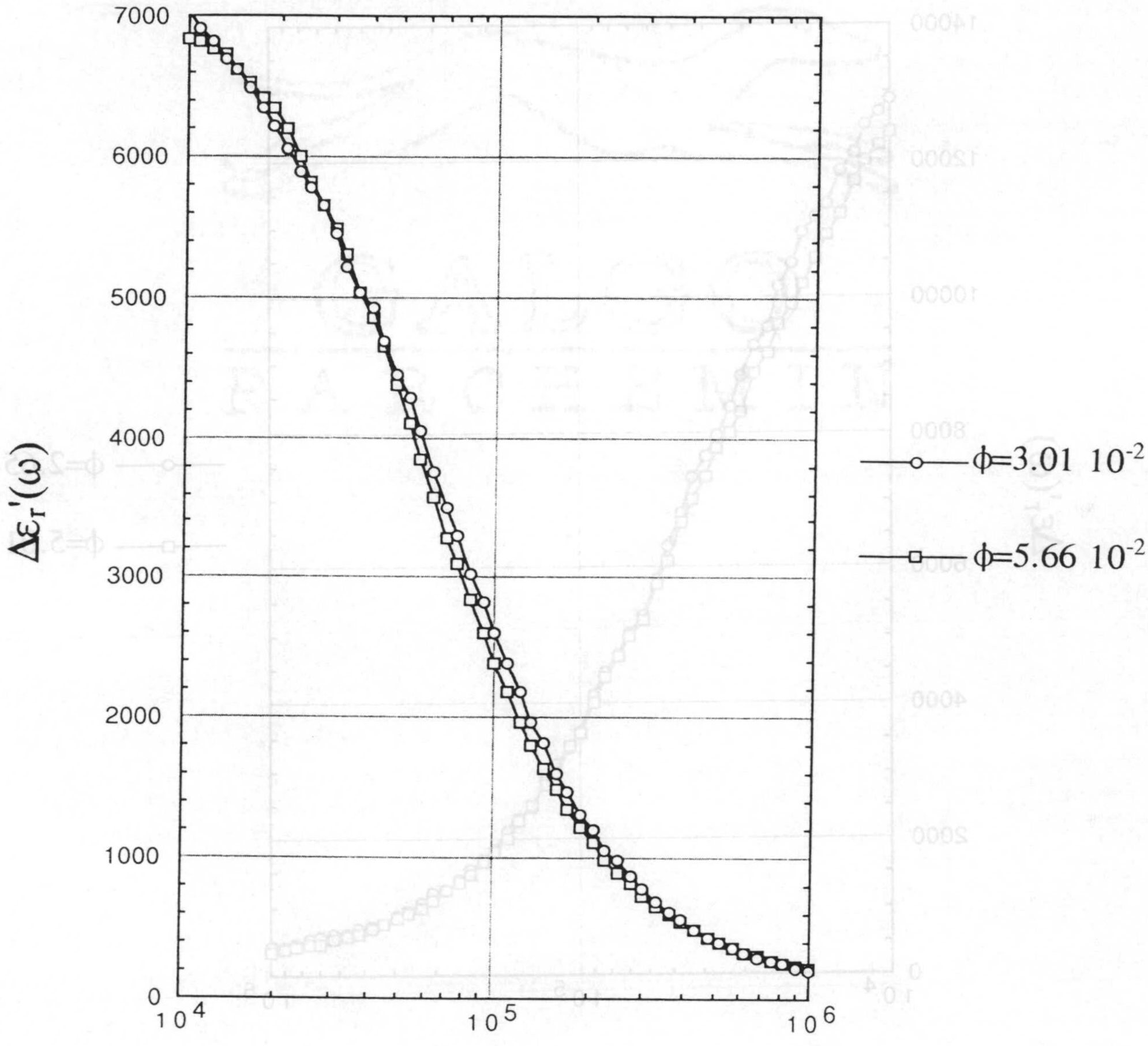


·Fig.IV.3.6. Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 6.10^{-4} M KCl.

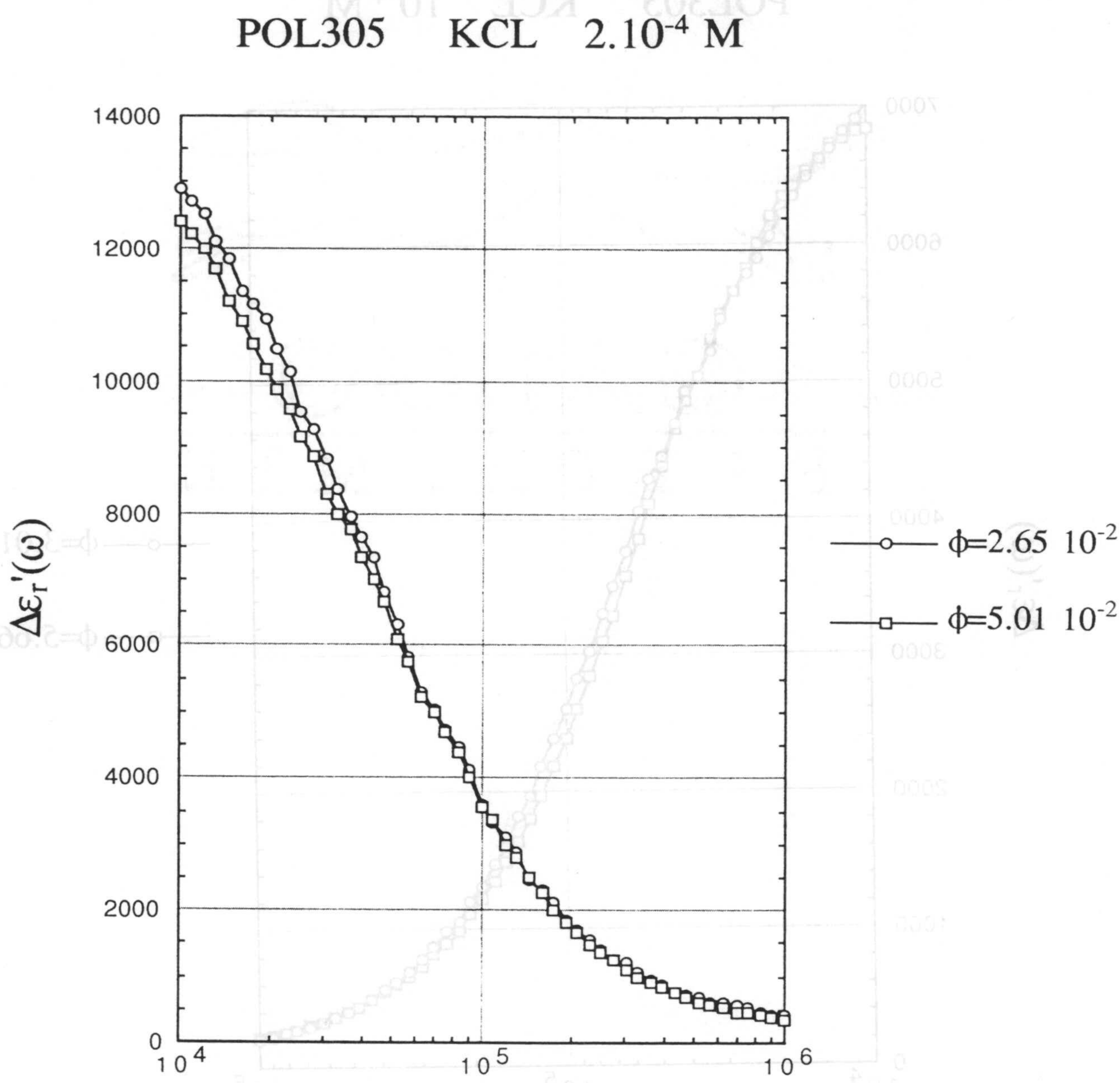
frecuencias ensayada. La magnitud de $\varepsilon_r'(\omega)$ aumenta para cada frecuencia con la fracción de volumen de partícula, lo cual es lógico pues aumenta el número de partículas polarizables que contribuye a la polarizabilidad total del sistema y, por consiguiente, al valor de $\varepsilon_r'(\omega)$. Es interesante notar la tendencia en alta frecuencia hacia valores de $\varepsilon_r'(\omega)$ del orden de los del electrolito solución ε_{rd}. Dado que se supone que los procesos de relajación se relacionan con los procesos de transporte de carga en la doble capa con tiempos finitos, y son básicamente de orígen difusivo (DeLACEY y WHITE, 1981; FIXMAN, 1983), es razonable el comportamiento de alta frecuencia obtenido, pues para estas frecuencias los dipolos oscilantes inducidos por el campo sobre las partículas son incapaces de seguir las evoluciones del campo, no contribuyendo a la polarizabilidad en la manera en que lo hacen en la zona de baja frecuencia. Como se puede observar para las fracciones de volumen inferiores, la respuesta dieléctrica del sistema es menos precisa aunque cualitativamente correcta en todo el rango de frecuencias. Estos comportamientos han sido también observados en látexes anfotéricos (MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1991).

Dado que queremos contrastar los resultados de una teoría construída para suspensiones diluídas, en donde las magnitudes de salida son lineales en la fracción de volumen ϕ, o lo que es lo mismo, las magnitudes normalizadas a ϕ han de ser independientes de ϕ, hemos de comprobar que nuestras curvas en la magnitud incremental $\Delta\varepsilon_r'(\omega)=(\varepsilon_r'(\omega)-\varepsilon_\infty)/\phi$ coinciden apreciablemente. De este modo podemos garantizar que no existen de forma importante interacciones entre las partículas como exige la teoría (LIM y FRANSES, 1986; MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1990, 1991, KIJLSTRA, 1992).

En las Figs.IV.3.7.10 representamos, para las cuatro concentraciones de KCl anteriores, $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ calculada con las dos fracciones de volumen mayores en cada caso. Las curvas son prácticamente coincidentes, indicando que no es significativa la interacción entre partículas y permitiendo su interpretación a la luz de la teoría DW para suspensiones diluídas.

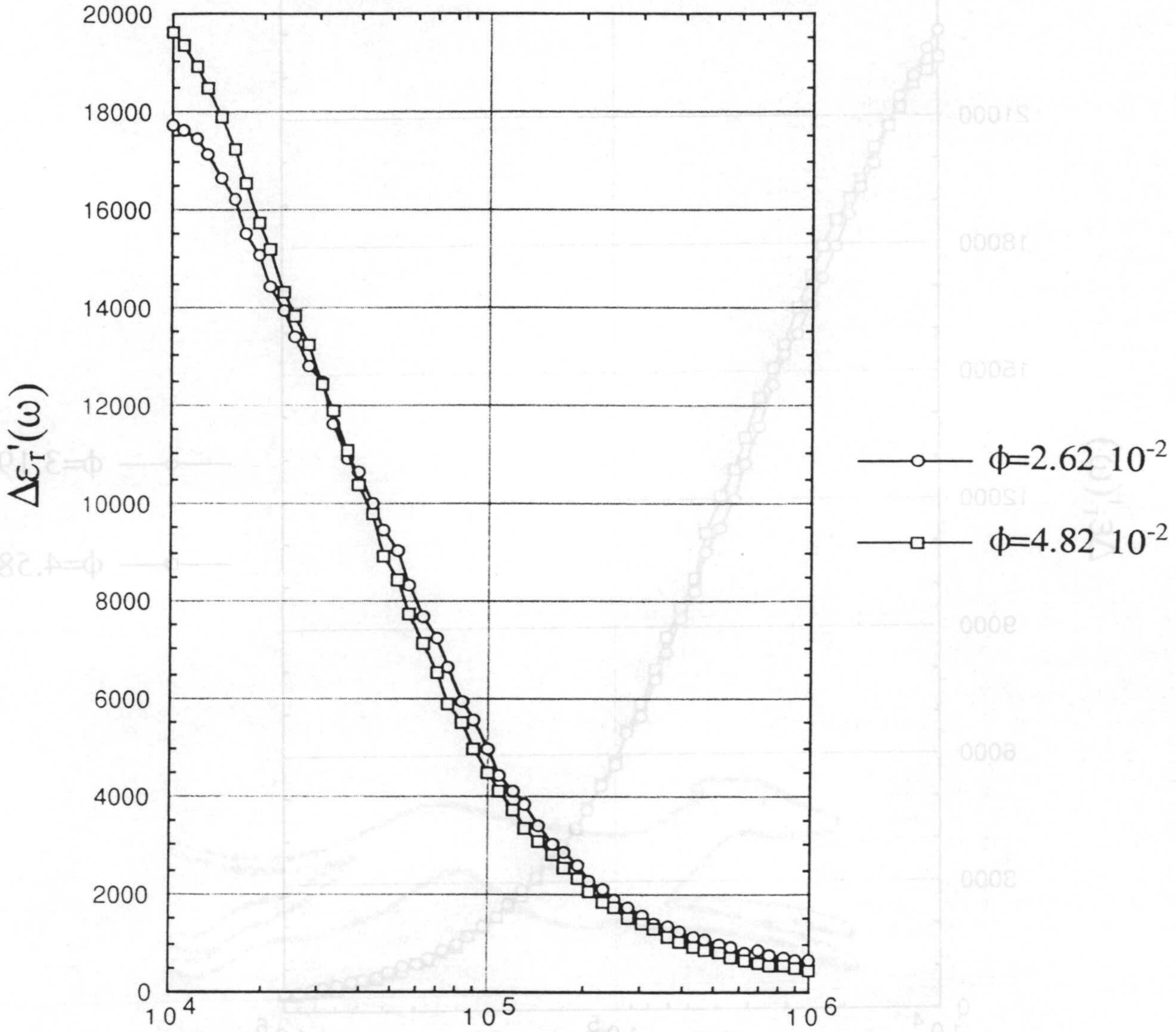


•**Fig.IV.3.7.** Incremento de la parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.

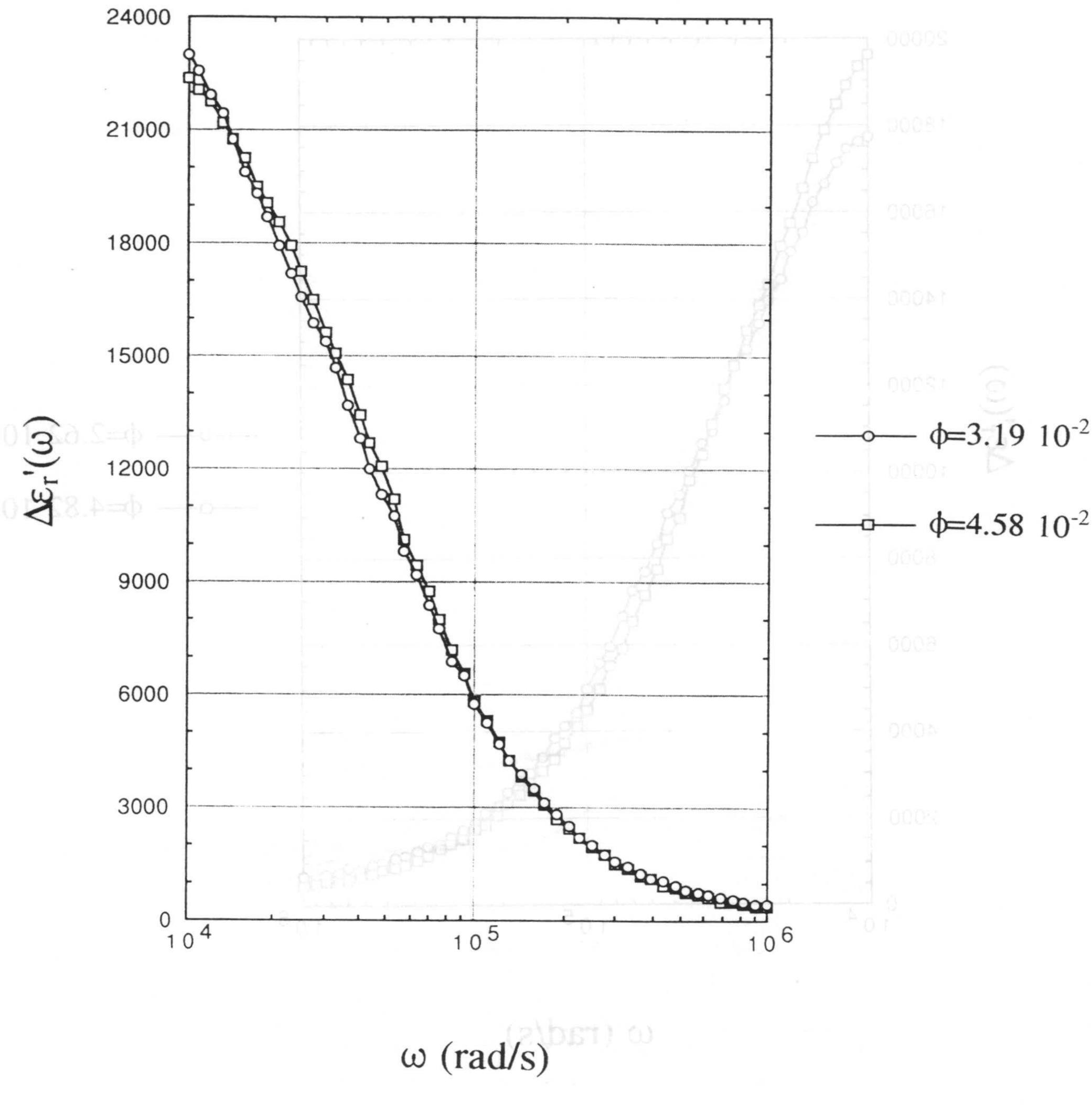


•**Fig.IV.3.8.** Incremento de la parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 2.10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.

POL305 KCL 4.10^{-4} M



•**Fig.IV.3.9.** Incremento de la parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 4.10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.



•**Fig.IV.3.10.** Incremento de la parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 6.10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.

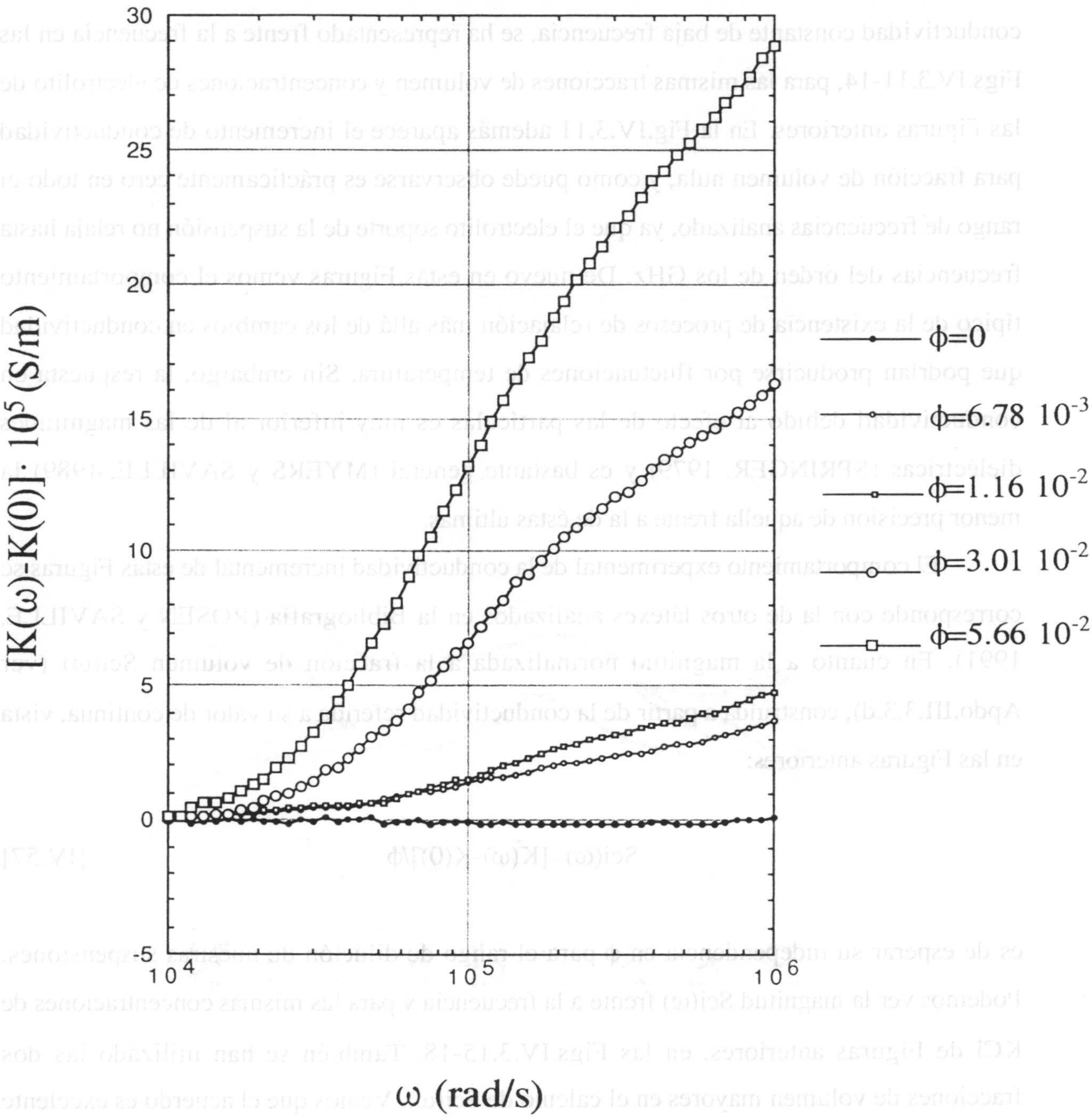
IV.3.3.b. CONDUCTIVIDAD DE LAS SUSPENSIONES.

El incremento de la conductividad de las suspensiones analizadas referido al valor de conductividad constante de baja frecuencia, se ha representado frente a la frecuencia en las Figs.IV.3.11-14, para las mismas fracciones de volumen y concentraciones de electrolito de las Figuras anteriores. En la Fig.IV.3.11 además aparece el incremento de conductividad para fracción de volumen nula, y como puede observarse es prácticamente cero en todo el rango de frecuencias analizado, ya que el electrolito soporte de la suspensión no relaja hasta frecuencias del orden de los GHz. De nuevo en estas Figuras vemos el comportamiento típico de la existencia de procesos de relajación más allá de los cambios en conductividad que podrían producirse por fluctuaciones de temperatura. Sin embargo, la respuesta en conductividad debido al efecto de las partículas es muy inferior al de las magnitudes dieléctricas (SPRINGER, 1979) y es bastante general (MYERS y SAVILLE, 1989) la menor precisión de aquella frente a la de éstas últimas.

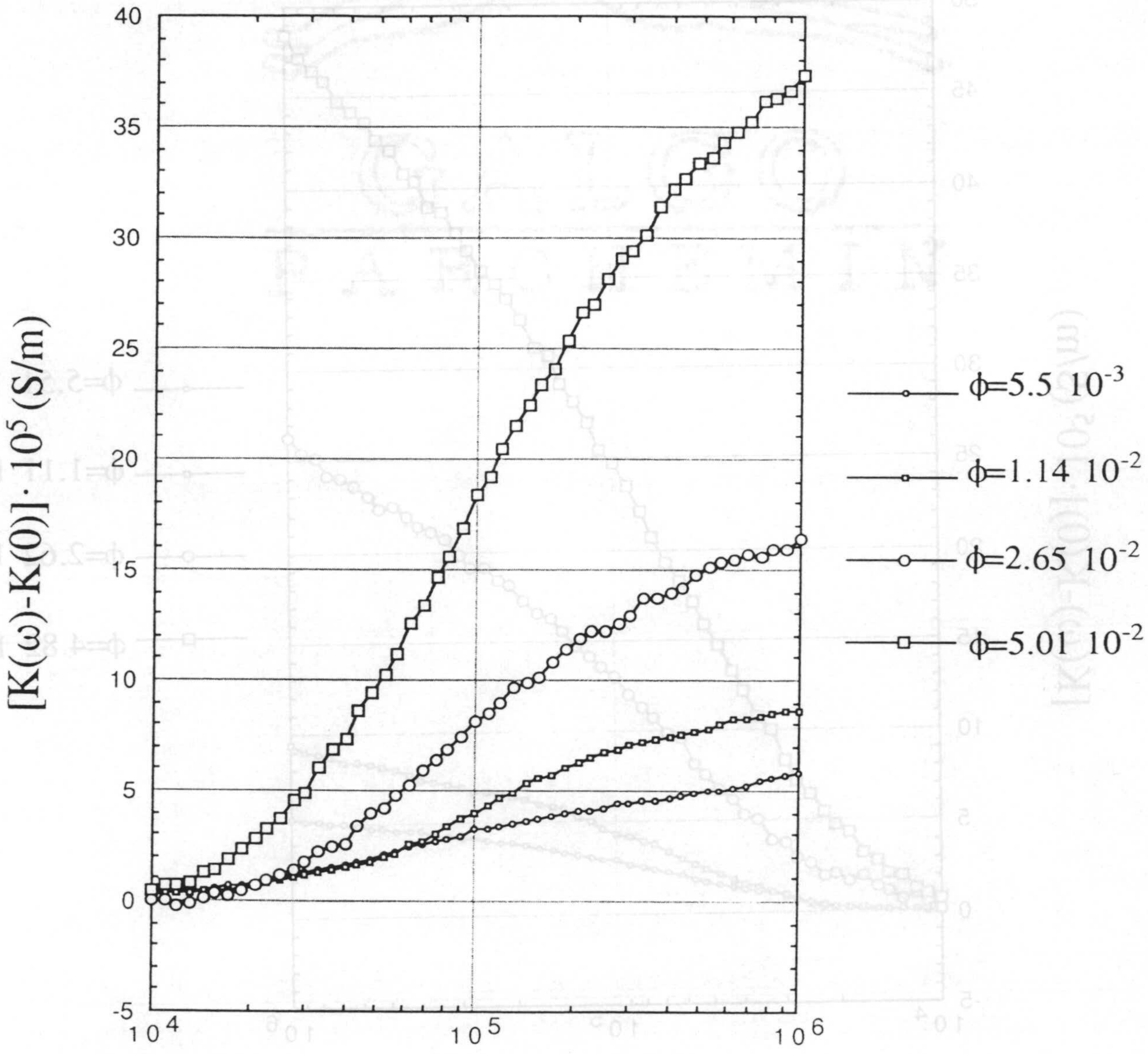
El comportamiento experimental de la conductividad incremental de estas Figuras se corresponde con la de otros látexes analizados en la Bibliografía (ROSEN y SAVILLE, 1991). En cuanto a la magnitud normalizada a la fracción de volumen Sci(ω) (ver Apdo.III.3.3.d), construída a partir de la conductividad referida a su valor de continua, vista en las Figuras anteriores:

$$Sci(\omega)=[K(\omega)-K(0)]/\phi \qquad [IV.57]$$

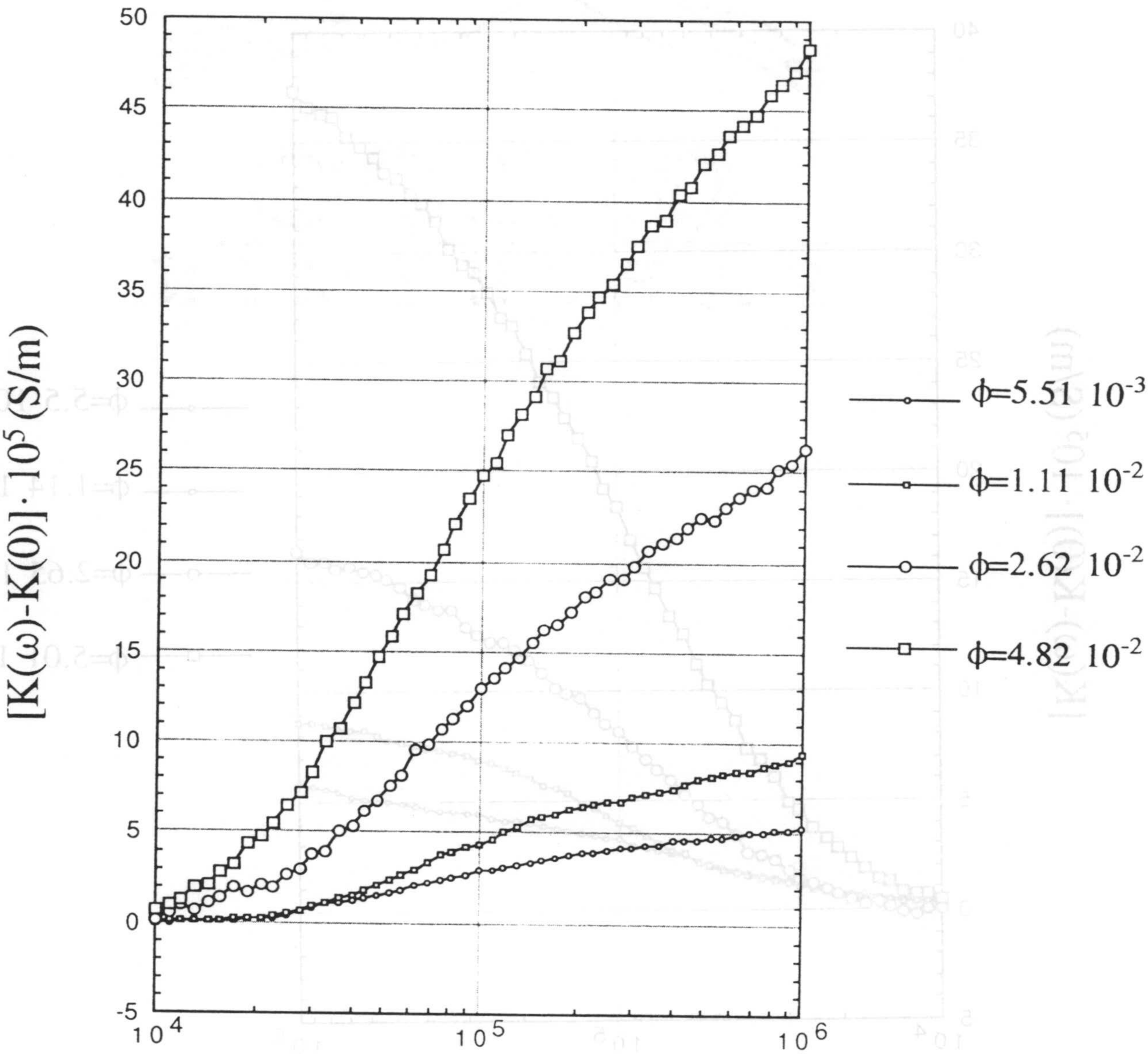
es de esperar su independencia en ϕ para el rango de dilución de nuestras suspensiones. Podemos ver la magnitud Sci(ω) frente a la frecuencia y para las mismas concentraciones de KCl de Figuras anteriores, en las Figs.IV.3.15-18. También se han utilizado las dos fracciones de volumen mayores en el cálculo de Sci(ω). Vemos que el acuerdo es excelente salvo para la concentración 2.10^{-4} M de KCl (Fig.IV.3.16). Es de extrañar este comportamiento máxime cuando el correspondiente $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ (Fig.IV.3.8) calculado según el mismo método visto en el Apdo.III.3.3.d a partir de los mismos datos experimentales de admitancia compleja, es prácticamente coincidente para las mismas dos fracciones de volumen. En mi opinión el error está en la determinación quizá defectuosa que se hizo de la



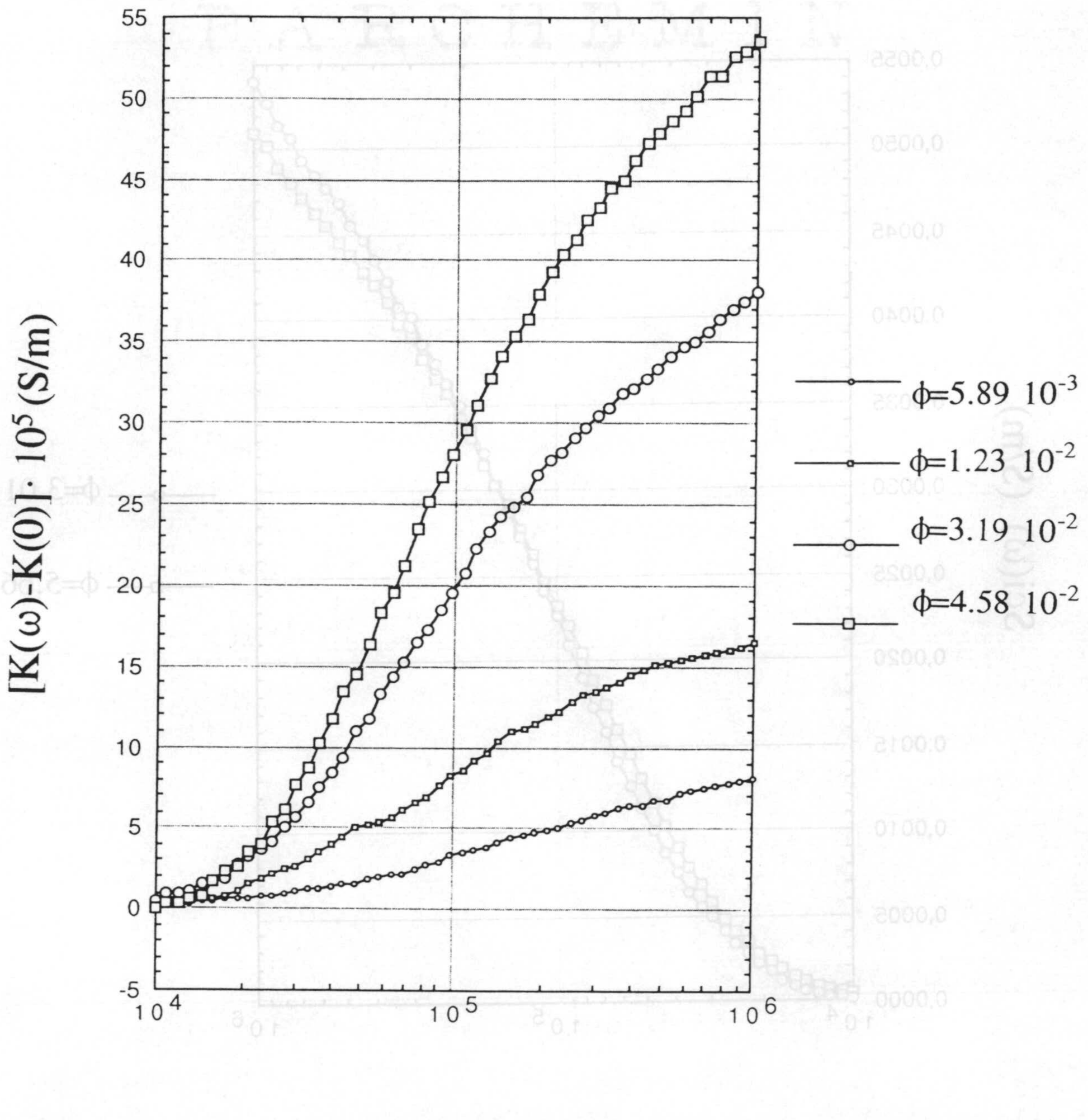
•Fig.IV.3.11. Conductividad incremental de la suspensión POL305 referida a su valor de continua frente a la frecuencia, para diversas fracciones de volumen con 10^{-4} M KCl.



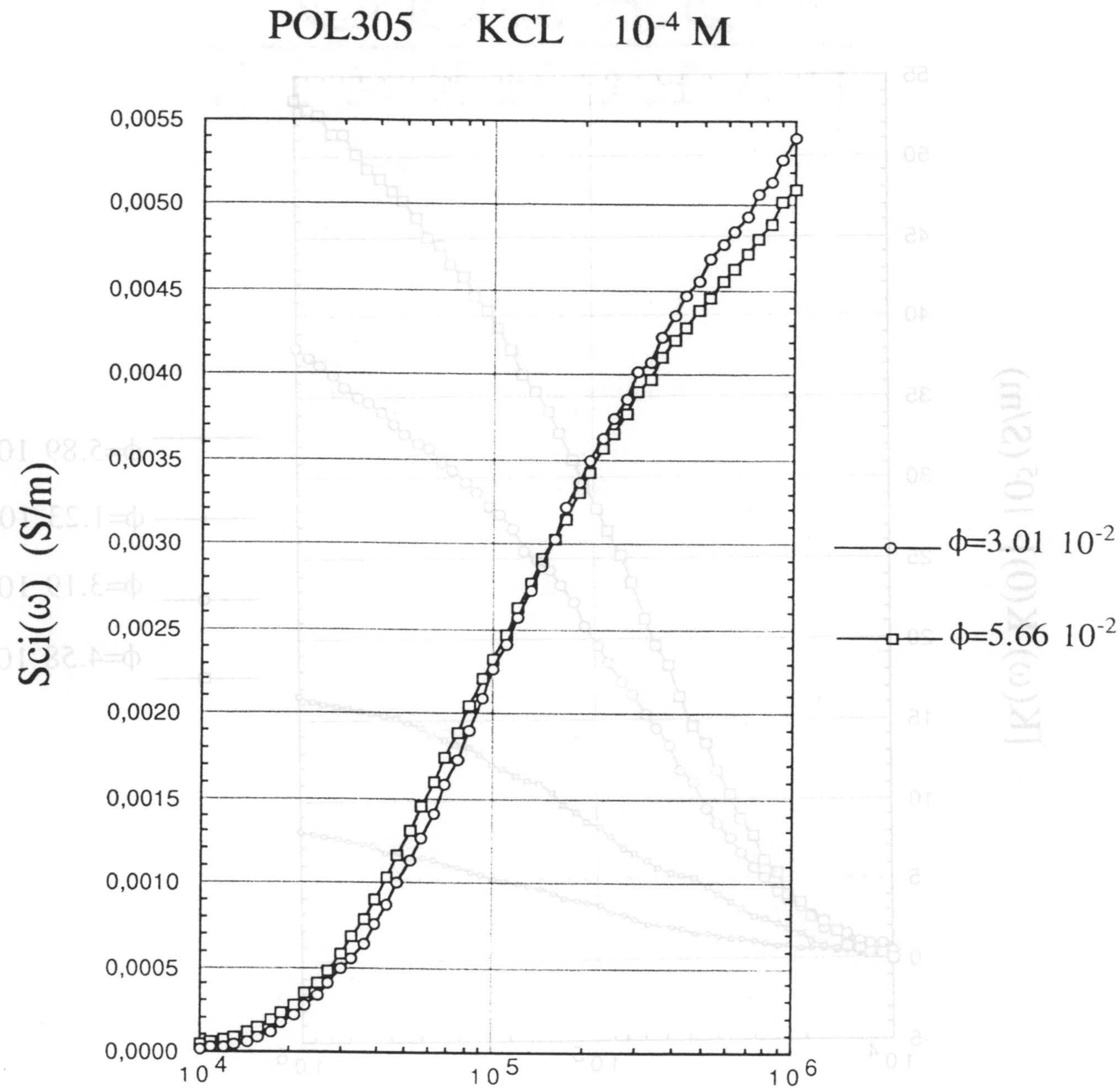
•**Fig.IV.3.12.** Conductividad incremental de la suspensión POL305 referida a su valor de continua frente a la frecuencia, para diversas fracciones de volumen con 2.10^{-4} M KCl.



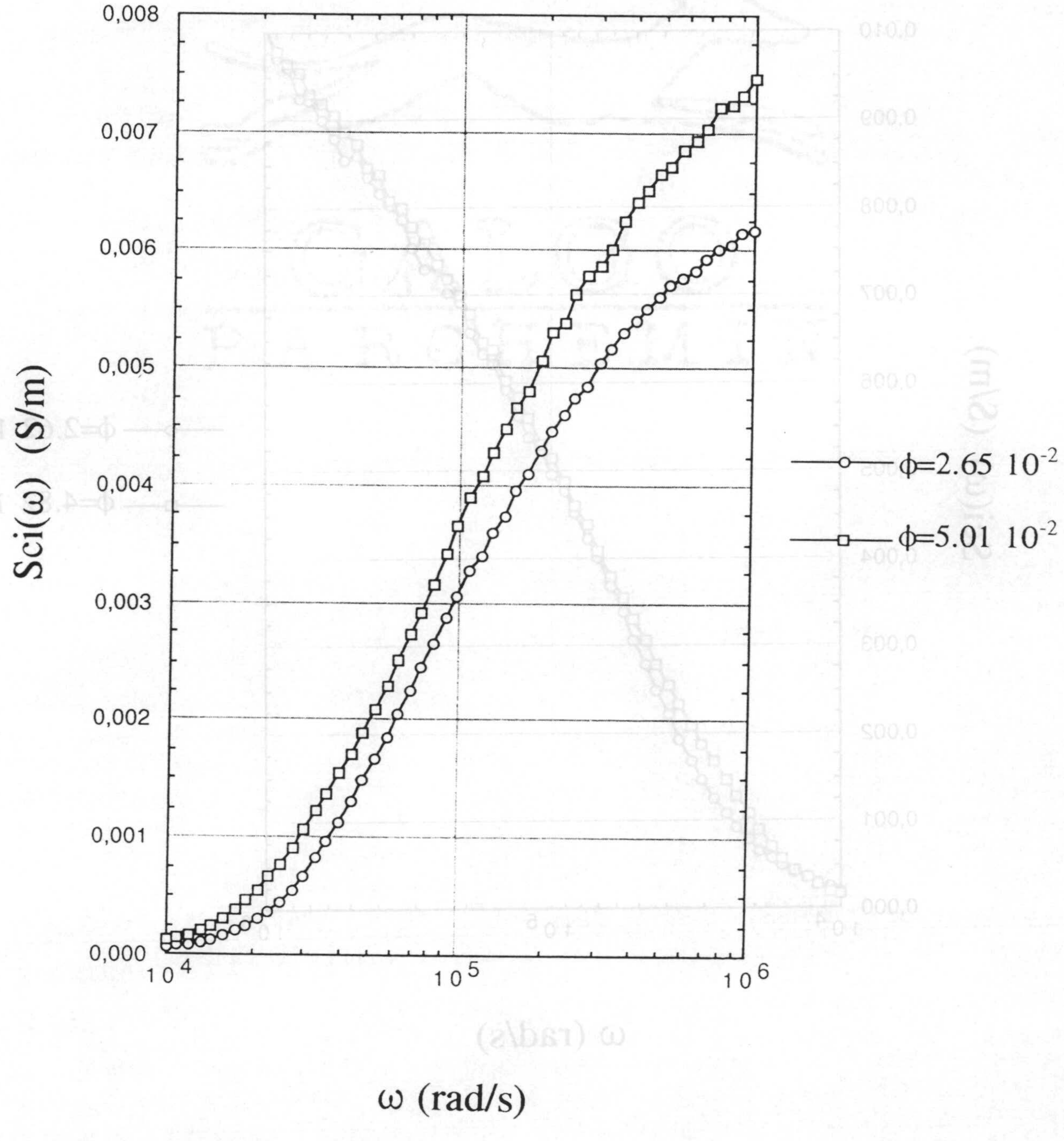
•**Fig.IV.3.13.** Conductividad incremental de la suspensión POL305 referida a su valor de continua frente a la frecuencia, para diversas fracciones de volumen con 4.10^{-4} M KCl.



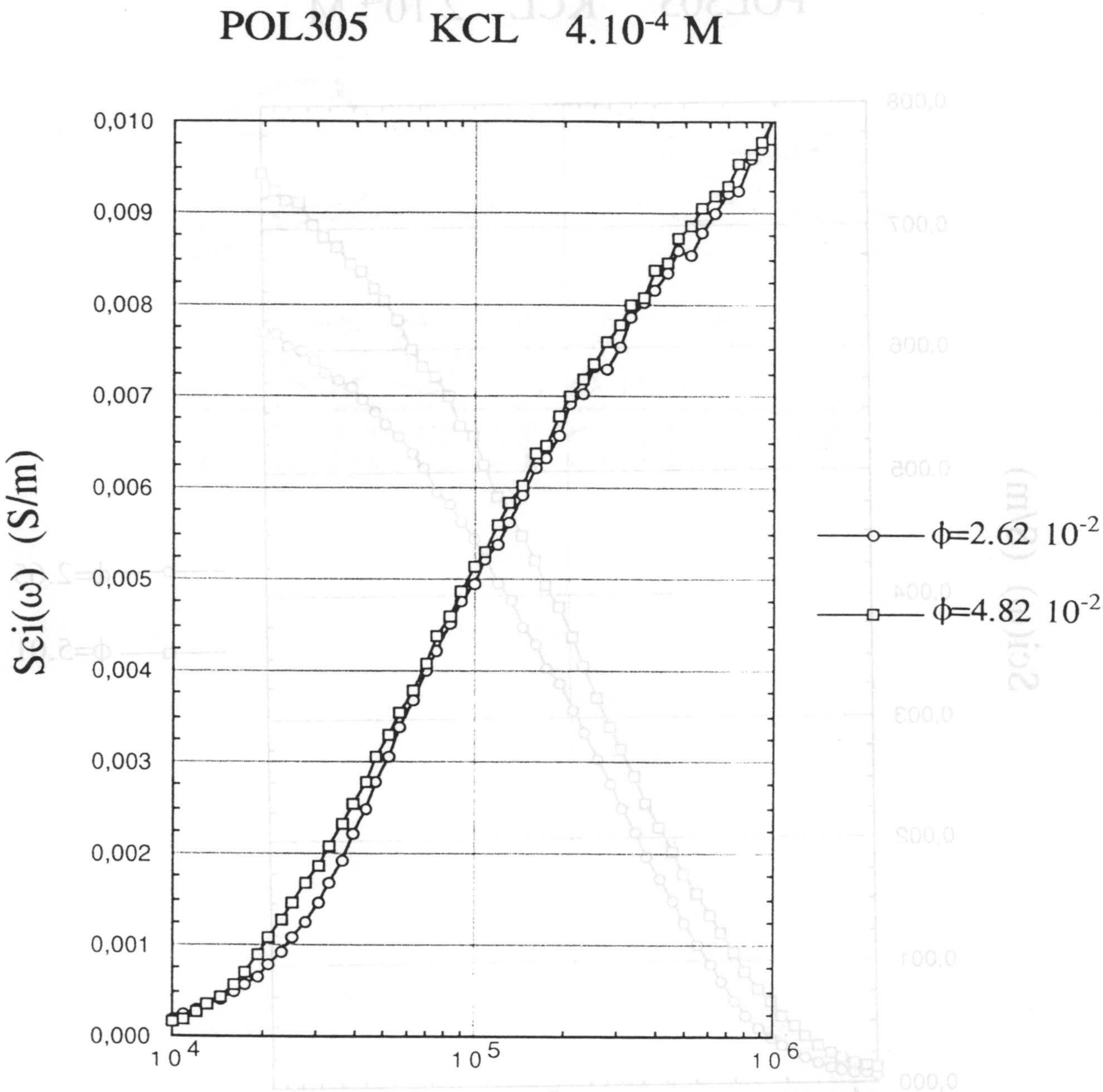
•**Fig.IV.3.14.** Conductividad incremental de la suspensión POL305 referida a su valor de continua frente a la frecuencia, para diversas fracciones de volumen con 6.10^{-4} M KCl.



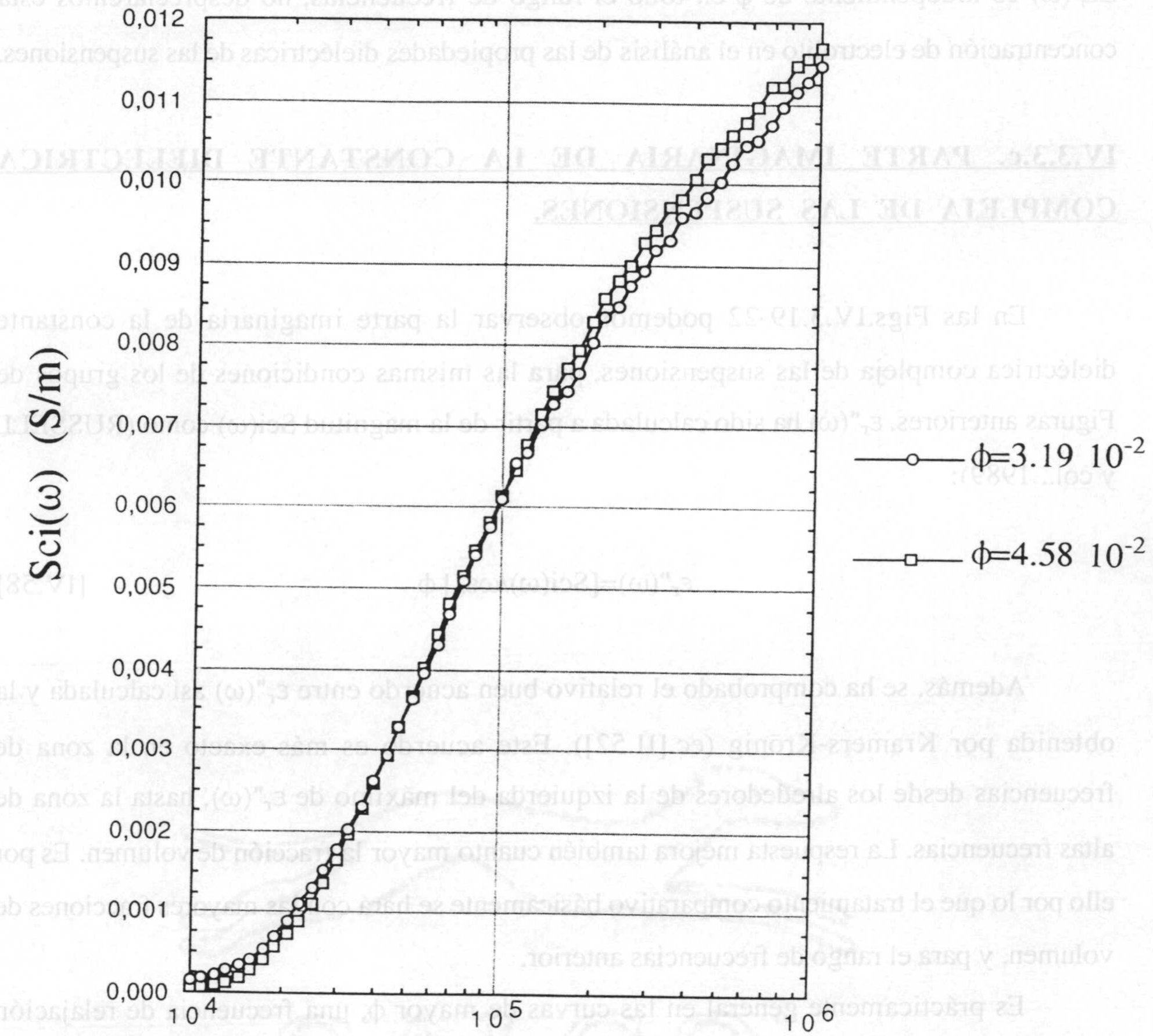
•Fig.IV.3.15. Incremento de conductividad específico frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.



•**Fig.IV.3.16.** Incremento de conductividad específico frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 2.10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.



•**Fig.IV.3.17.** Incremento de conductividad específico frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 4.10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.



•**Fig.IV.3.18.** Incremento de conductividad específico frente a la frecuencia para una suspensión POL305 con 6.10^{-4} M KCl, calculado con dos fracciones de volumen.

conductividad en continua, ya que un valor de continua ligeramente distinto provoca un solapamiento casi total de las curvas de la Fig.IV.3.16. Por tanto, dado que la magnitud $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ es independiente de ϕ en todo el rango de frecuencias, no despreciaremos esta concentración de electrolito en el análisis de las propiedades dieléctricas de las suspensiones.

IV.3.3.c. PARTE IMAGINARIA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA DE LAS SUSPENSIONES.

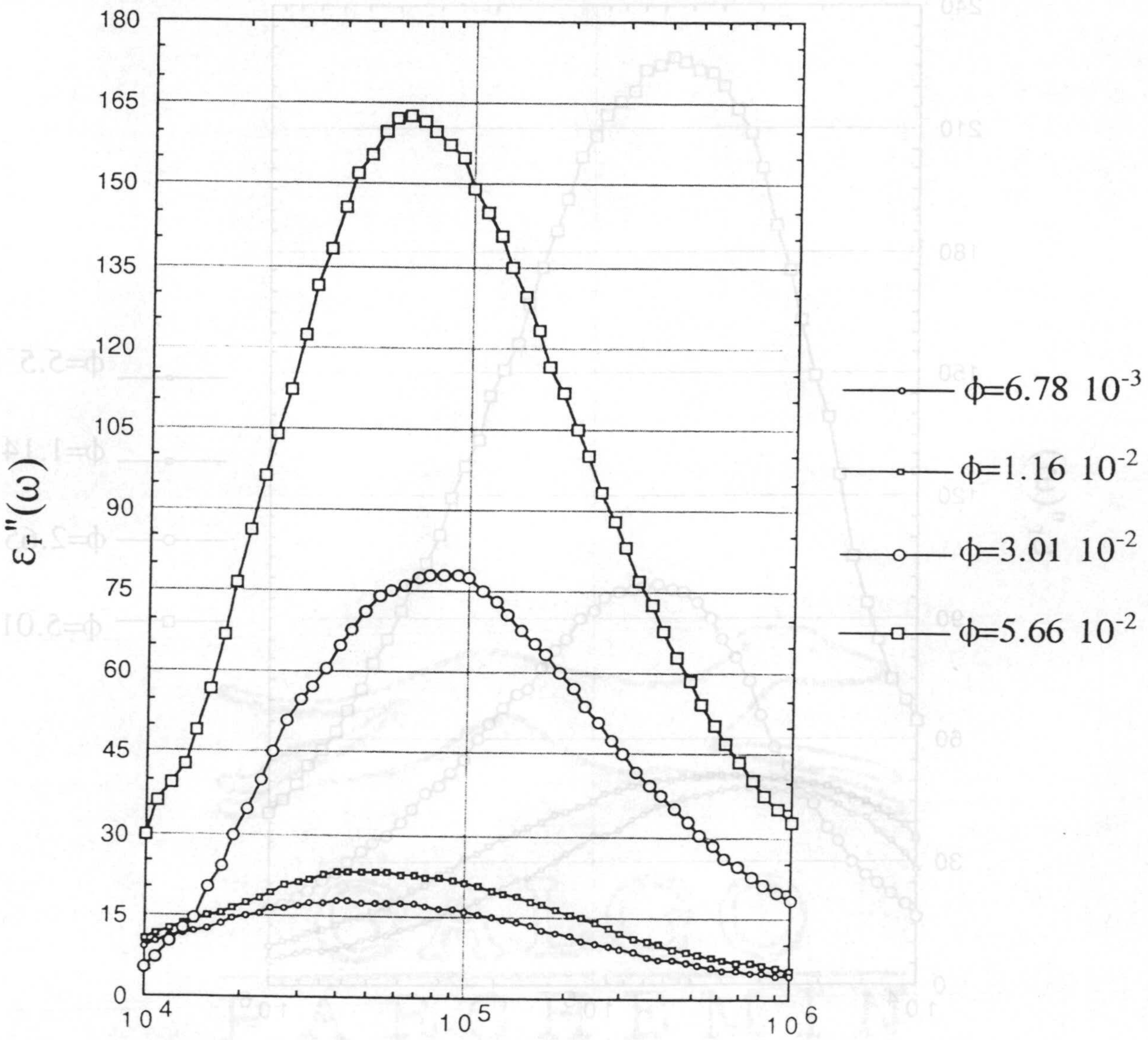
En las Figs.IV.3.19-22 podemos observar la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja de las suspensiones, para las mismas condiciones de los grupos de Figuras anteriores. $\varepsilon_r''(\omega)$ ha sido calculada a partir de la magnitud Sci(ω) como (RUSSELL y col., 1989):

$$\varepsilon_r''(\omega)=[Sci(\omega)/\omega\varepsilon_o]\,\phi \qquad [IV.58]$$

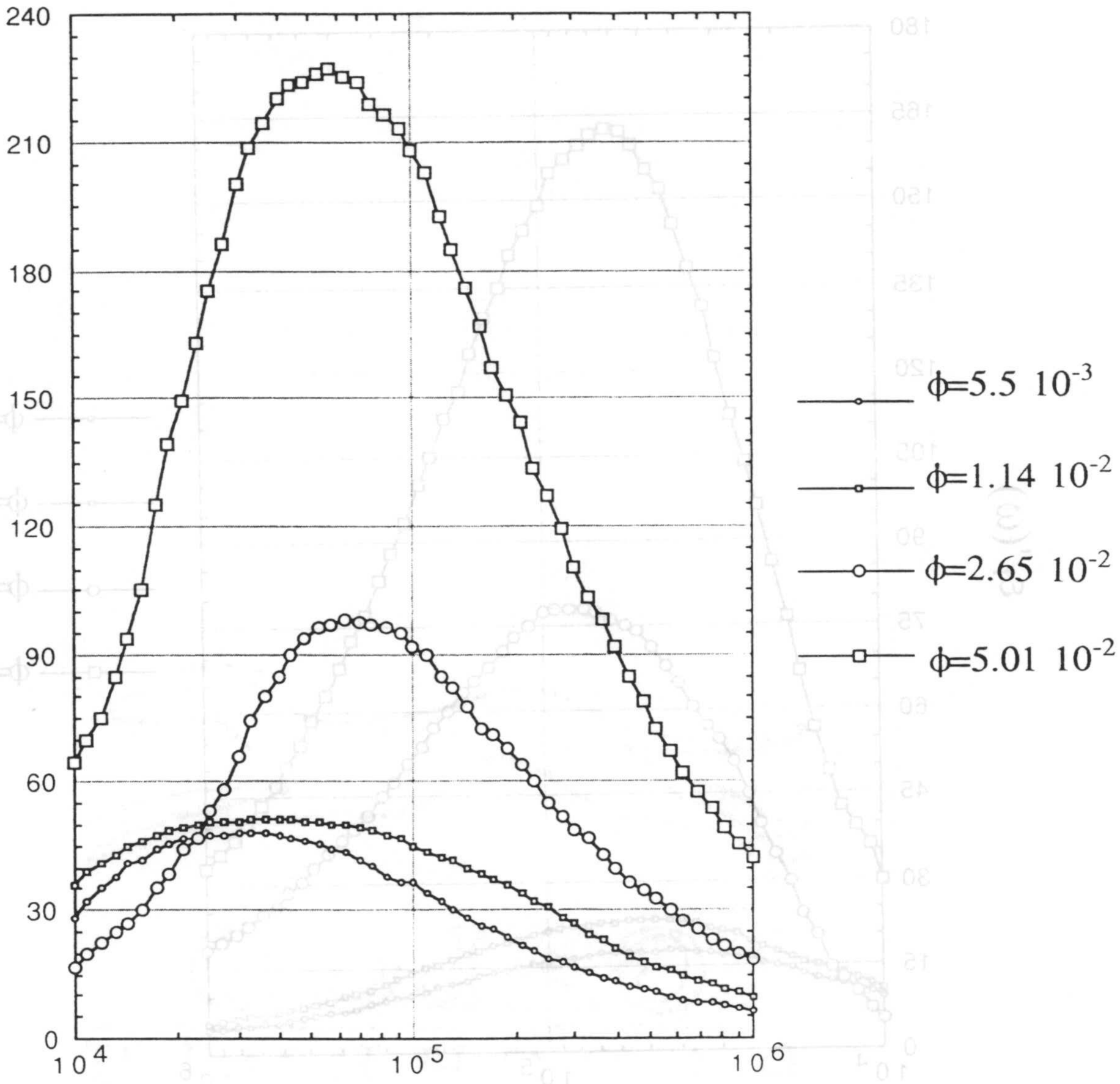
Además, se ha comprobado el relativo buen acuerdo entre $\varepsilon_r''(\omega)$ así calculada y la obtenida por Kramers-Krönig (ec.[II.52]). Este acuerdo es más exacto en la zona de frecuencias desde los alrededores de la izquierda del máximo de $\varepsilon_r''(\omega)$, hasta la zona de altas frecuencias. La respuesta mejora también cuanto mayor la fracción de volumen. Es por ello por lo que el tratamiento comparativo básicamente se hará con las mayores fracciones de volumen, y para el rango de frecuencias anterior.

Es prácticamente general en las curvas de mayor ϕ, una frecuencia de relajación (frecuencia del máximo de $\varepsilon_r''(\omega)$) relativamente independiente de la fracción de volumen. No haremos un tratamiento demasiado riguroso con estas curvas dado que los errores inherentes a la determinación de la conductividad de continua provocan notables irregularidades en la zona izquierda del máximo de $\varepsilon_r''(\omega)$, mayores cuanto menor la frecuencia, aunque casi se puede afirmar la existencia de una cierta asimetría entre estas curvas alrededor del máximo.

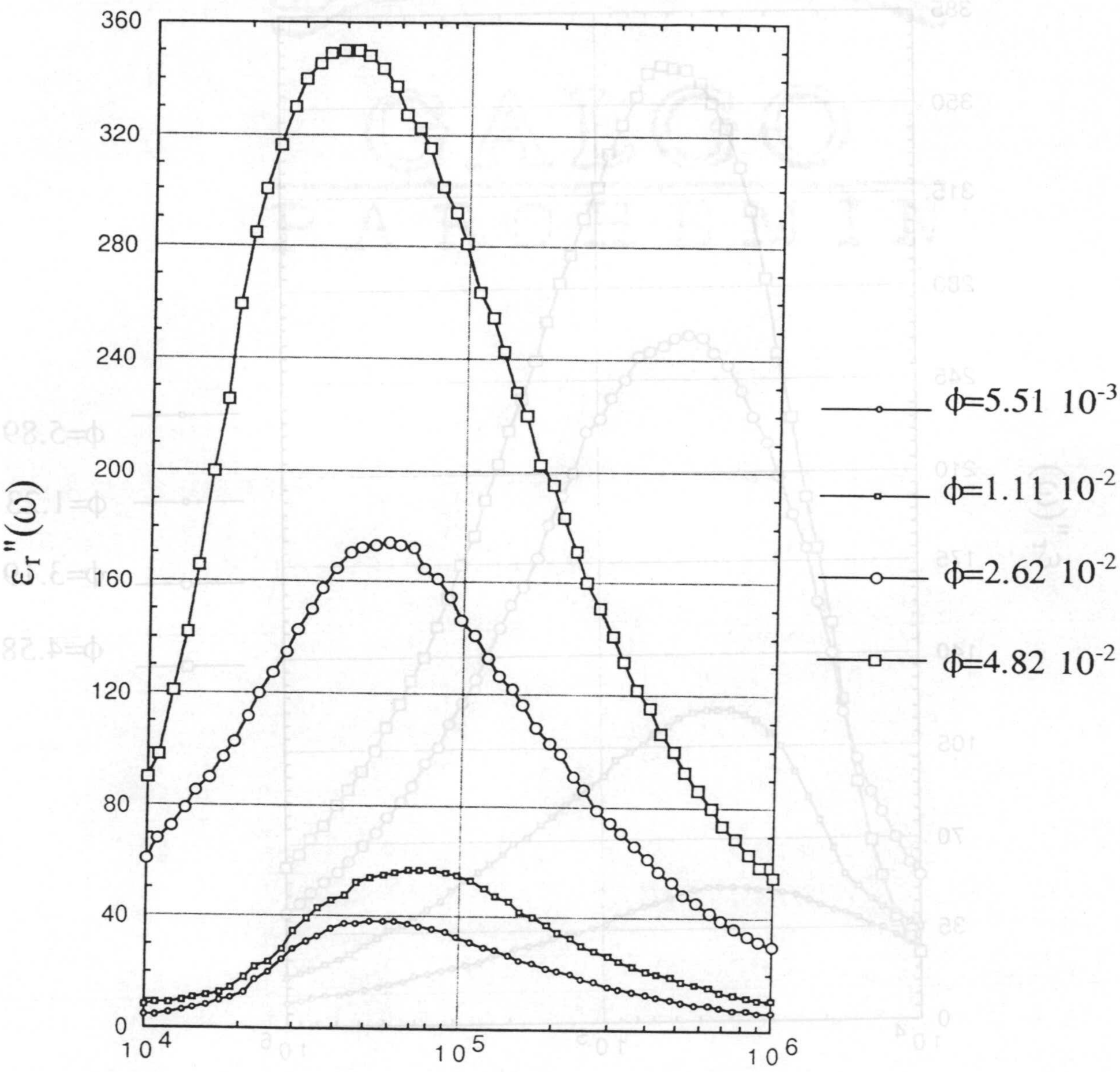
Recordemos que las curvas de $\varepsilon_r''(\omega)$ frente a la frecuencia, según la ecuación empírica de Cole-Cole (Apdo.II.4.3.a), han de ser simétricas. Este modelo empírico es ampliamente usado para caracterizar los resultados experimentales debido al hecho del



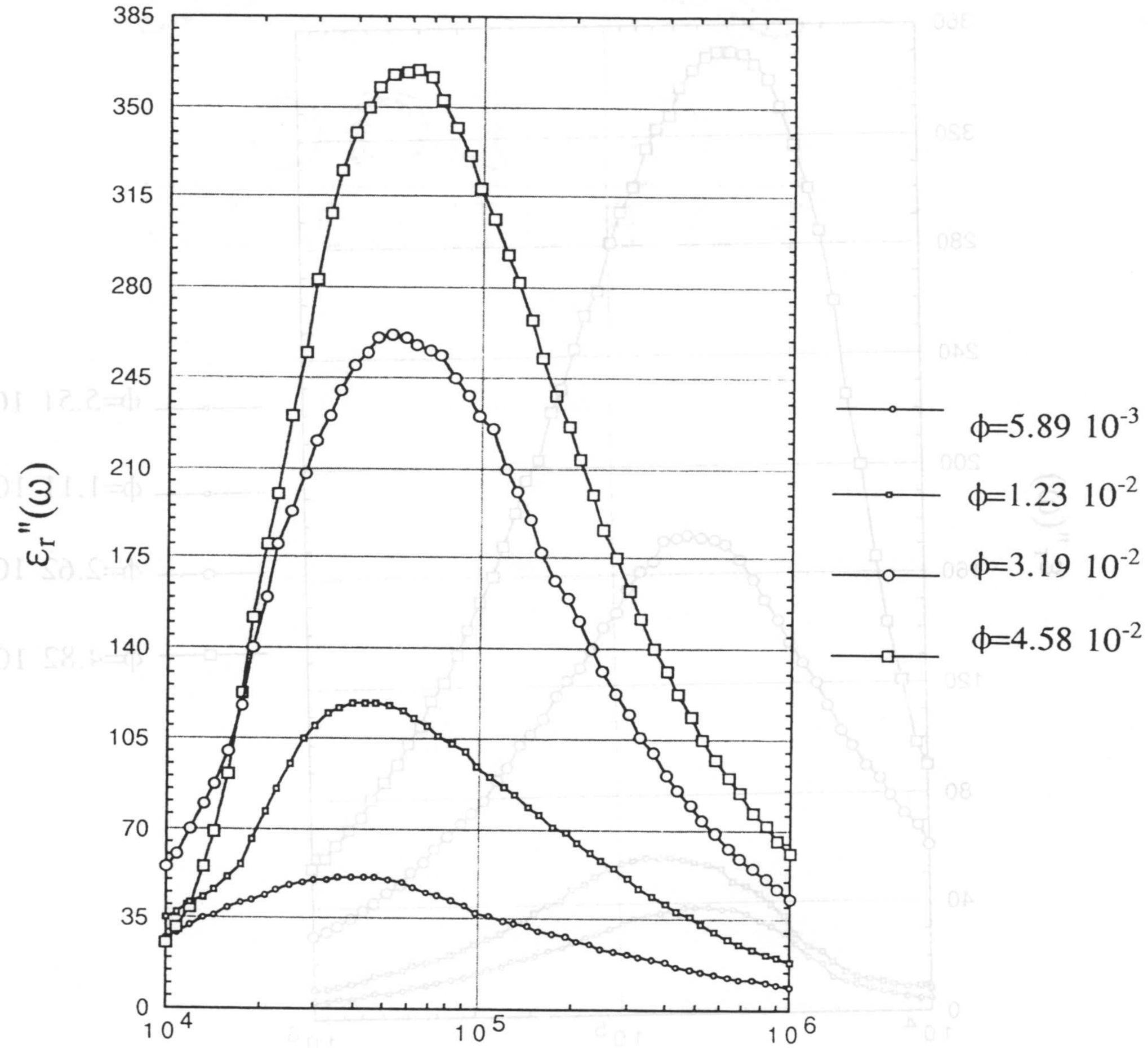
·**Fig.IV.3.19.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 10^{-4} M KCl.



•**Fig.IV.3.20.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 2.10^{-4} M KCl.



•**Fig.IV.3.21.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 4.10^{-4} M KCl.



•**Fig.IV.3.22.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 6.10^{-4} M KCl.

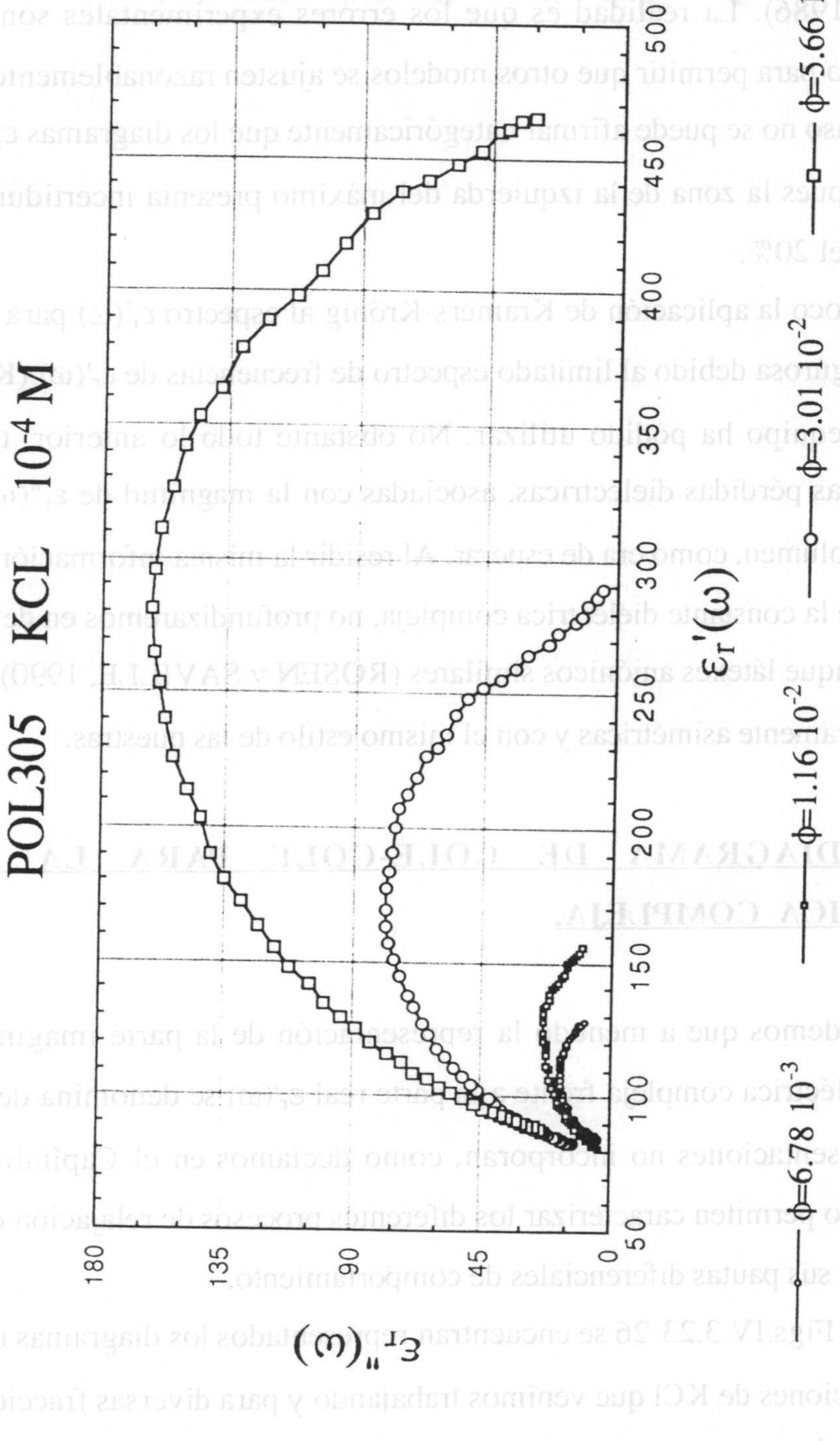
depresamiento simétrico que supone este modelo en el diagrama $\varepsilon_r"(\omega)$-$\varepsilon_r'(\omega)$, depresamiento bastante frecuente en las medidas experimentales (SPRINGER, 1979; LIM y FRANSES, 1986). La realidad es que los errores experimentales son suficientemente amplios como para permitir que otros modelos se ajusten razonablemente a los resultados. En nuestro caso no se puede afirmar categóricamente que los diagramas $\varepsilon_r"(\omega)$-$\log(\omega)$ sean asimétricos, pues la zona de la izquierda del máximo presenta incertidumbres en algunos casos hasta del 20%.

Tampoco la aplicación de Kramers-Krönig al espectro $\varepsilon_r'(\omega)$ para obtener $\varepsilon_r"(\omega)$ es demasiado rigurosa debido al limitado espectro de frecuencias de $\varepsilon_r'(\omega)$ (KIJLSTRA, 1992) que nuestro equipo ha podido utilizar. No obstante todo lo anterior, tenemos un claro aumento de las pérdidas dieléctricas, asociadas con la magnitud de $\varepsilon_r"(\omega)$, al aumentar la fracción de volumen, como era de esperar. Al residir la misma información en la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja, no profundizaremos en detalle en el estudio de $\varepsilon_r"(\omega)$, aunque látexes aniónicos similares (ROSEN y SAVILLE, 1990) presentan curvas análogas ligeramente asimétricas y con el mismo estilo de las nuestras.

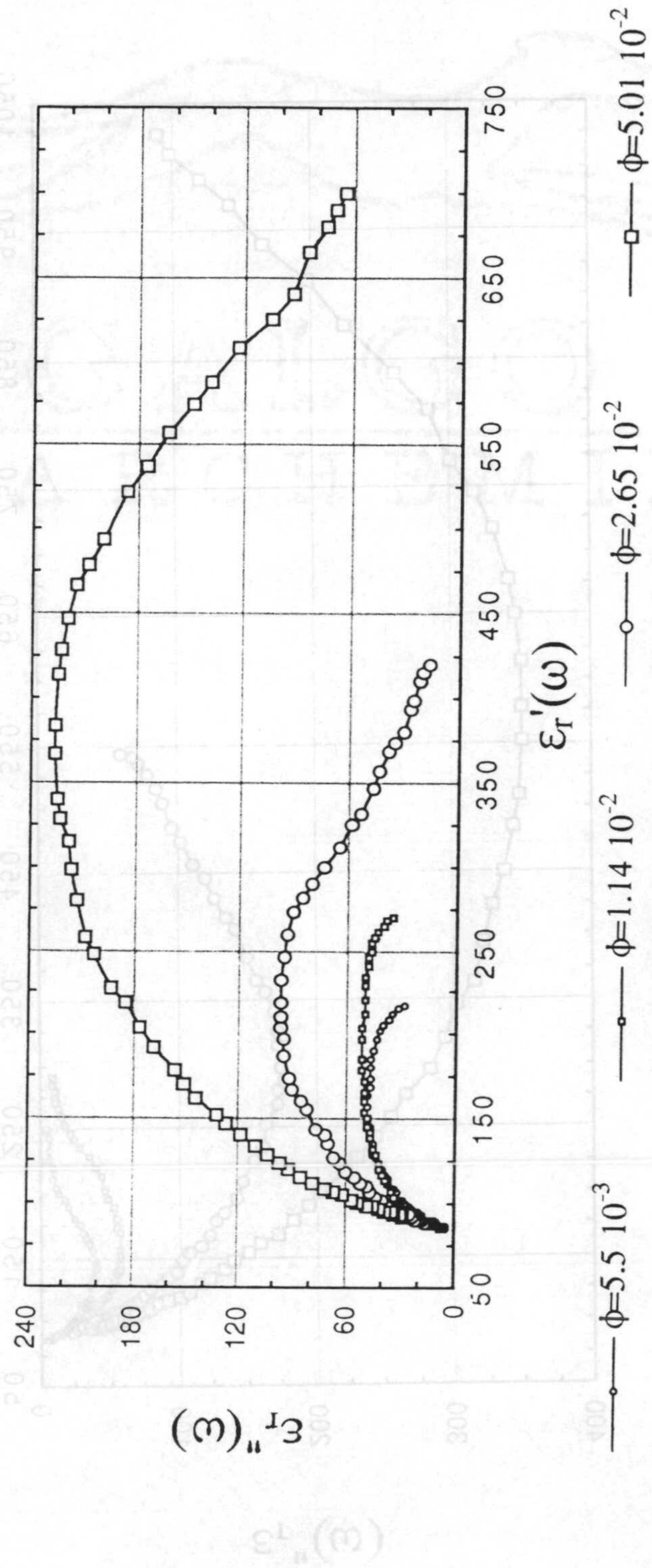
IV.3.3.d. DIAGRAMA DE COLE-COLE PARA LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA.

Recordemos que a menudo la representación de la parte imaginaria $\varepsilon_r"(\omega)$ de la constante dieléctrica compleja frente a la parte real $\varepsilon_r'(\omega)$ se denomina de esta forma. Este tipo de representaciones no incorporan, como decíamos en el Capítulo II, información adicional, pero permiten caracterizar los diferentes procesos de relajación que pueden sufrir los sistemas y sus pautas diferenciales de comportamiento.

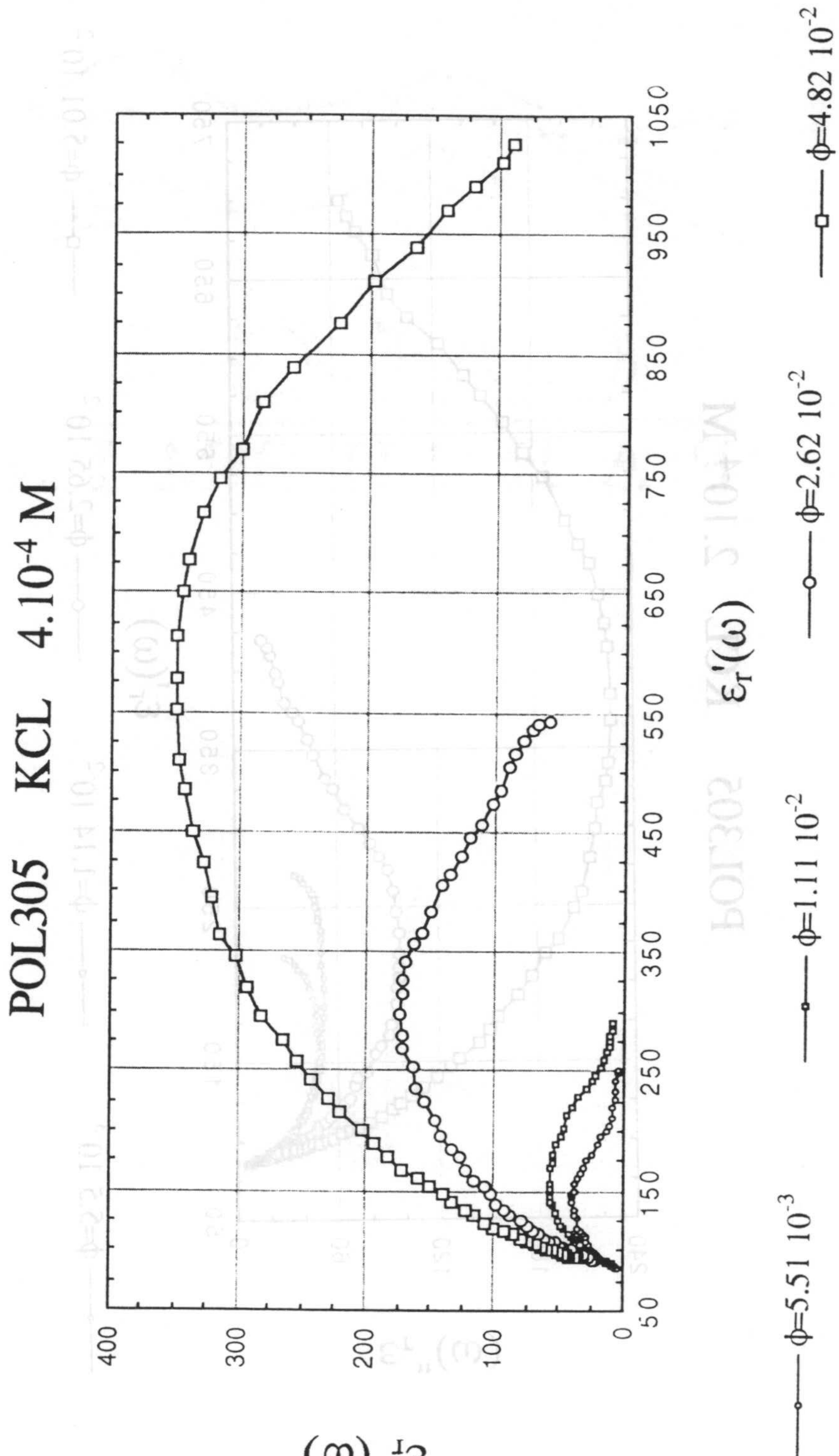
En las Figs.IV.3.23-26 se encuentran representados los diagramas $\varepsilon_r"(\omega)$-$\varepsilon_r'(\omega)$ para las concentraciones de KCl que venimos trabajando y para diversas fracciones de volumen. Nuestro análisis se centrará en las curvas de mayor ϕ debido a las incertidumbres de las medidas de menor ϕ por su inferior relación señal-ruído. Como puede observarse, en todas ellas existe cierta similitud con el modelo empírico de Cole-Cole de semicírculo depresado, si eliminamos la zona inicial de baja frecuencia (parte derecha de los diagramas) en donde se manifiesta una cierta asimetría de orígen incierto proviniente de las curvas $\varepsilon_r"(\omega)$-$\log(\omega)$.



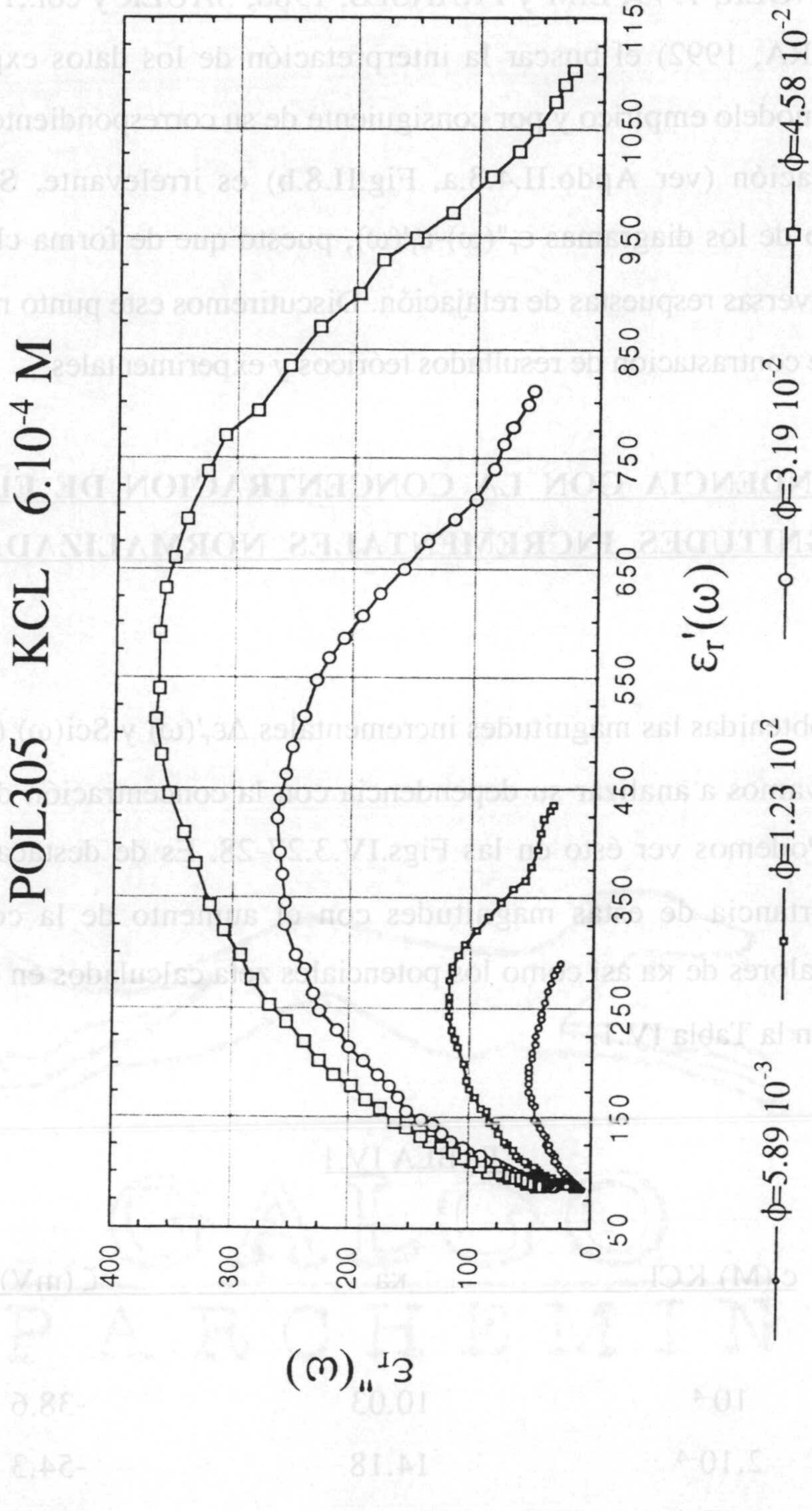
•**Fig.IV.3.23.** Diagramas de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 10^{-4} M KCl.



•**Fig.IV.3.24.** Diagramas de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 2.10^{-4} M KCl.



·Fig.IV.3.25. Diagramas de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 4.10^{-4} M KCl.



•**Fig.IV.3.26.** Diagramas de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja para diversas fracciones de volumen de suspensión POL305 con 6.10^{-4} M KCl.

Este resultado es frecuente en la bibliografía para diversos tipos de partículas (BALLARIO y col., 1979; SPRINGER, 1979; LIM y FRANSES, 1986; SAUER y col.,1990). Para otros autores (KIJLSTRA, 1992) el buscar la interpretación de los datos experimentales en términos de este modelo empírico y por consiguiente de su correspondiente distribución de tiempos de relajación (ver Apdo.II.4.3.a, Fig.II.8.b) es irrelevante. Sin embargo, es importante el uso de los diagramas $\varepsilon_r''(\omega)$-$\varepsilon_r'(\omega)$, puesto que de forma clara nos permite caracterizar las diversas respuestas de relajación. Discutiremos este punto más en detalle en el Apdo.IV.3.4 de contrastación de resultados teóricos y experimentales.

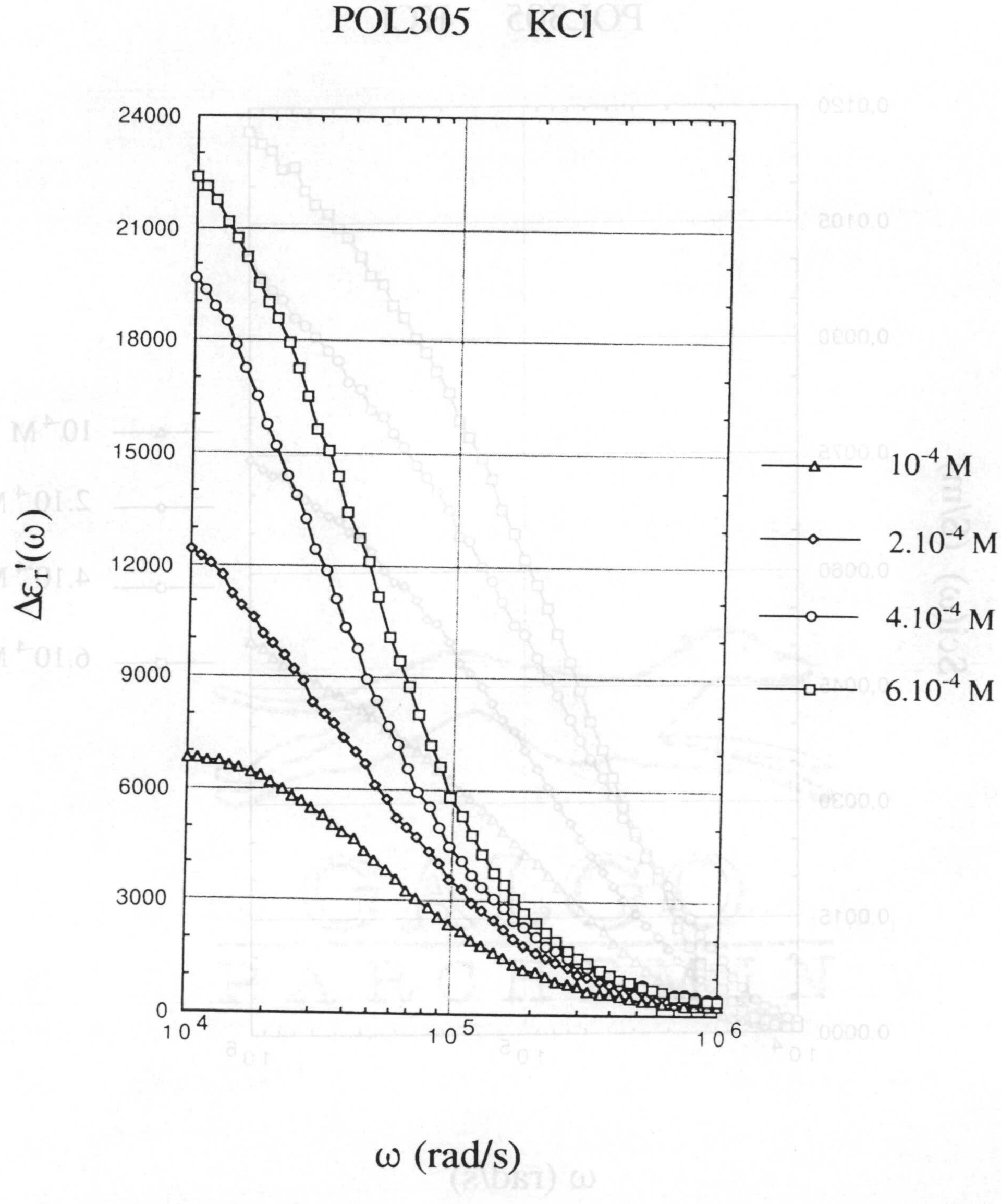
IV.3.3.e. DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACION DE ELECTROLITO DE LAS MAGNITUDES INCREMENTALES NORMALIZADAS: $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y Sci(ω).

Una vez obtenidas las magnitudes incrementales $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y Sci(ω) (ver Figs.IV.3.7-10, IV.3.15-18) vamos a analizar su dependencia con la concentración de KCl (o con el parámetro κa). Podemos ver ésto en las Figs.IV.3.27-28. Es de destacar en ambas una progresiva importancia de estas magnitudes con el aumento de la concentración de electrolito. Los valores de κa así como los potenciales zeta calculados en esas situaciones, podemos verlos en la Tabla IV.1.

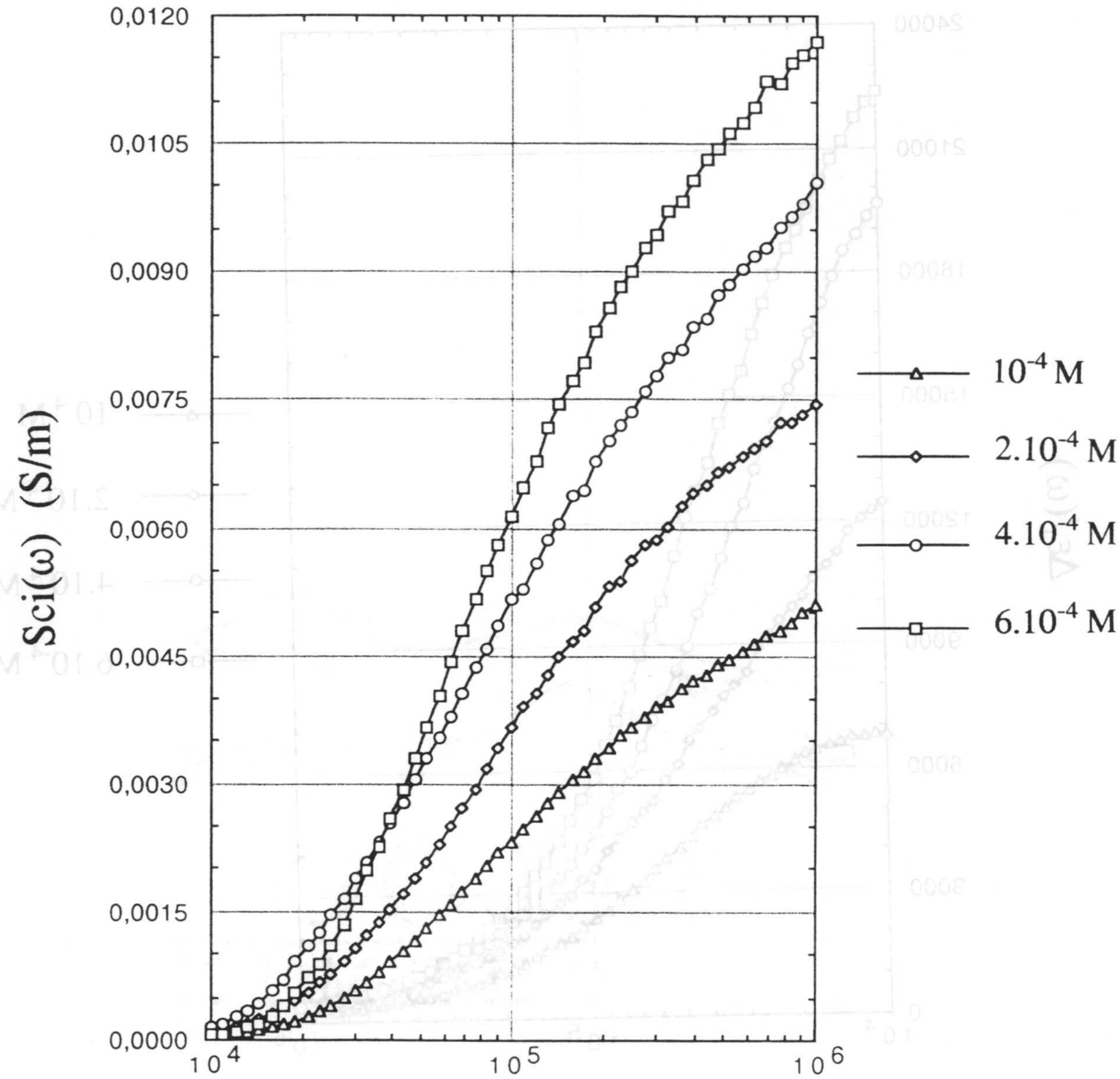
TABLA IV.1

c (M) KCl	κa	ζ (mV)
10^{-4}	10.03	-38.6
2.10^{-4}	14.18	-54.3
4.10^{-4}	20.05	-68.9
6.10^{-4}	24.56	-70.2

Como vemos, el aumento de la concentración lleva consigo aumentos de κa y $|\zeta|$, con lo que no se puede discernir entre las contribuciones que cada parámetro por separado



•**Fig.IV.3.27.** Incremento de la parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para una suspensión POl305 y diversas concentraciones de electrolito KCl.



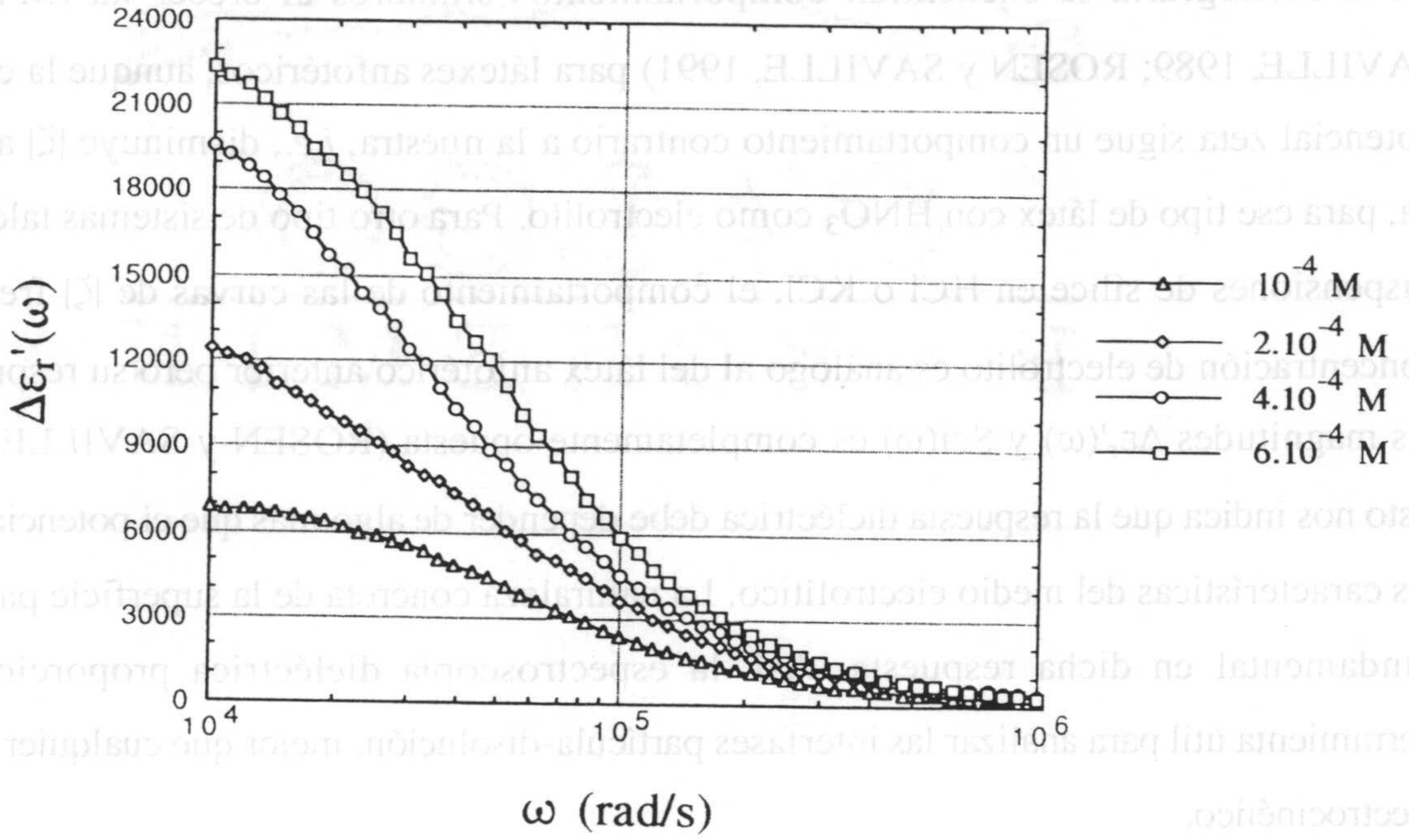
•**Fig.IV.3.28.** Incremento de conductividad específico frente a la frecuencia para una suspensión POl305 y diversas concentraciones de electrolito KCl.

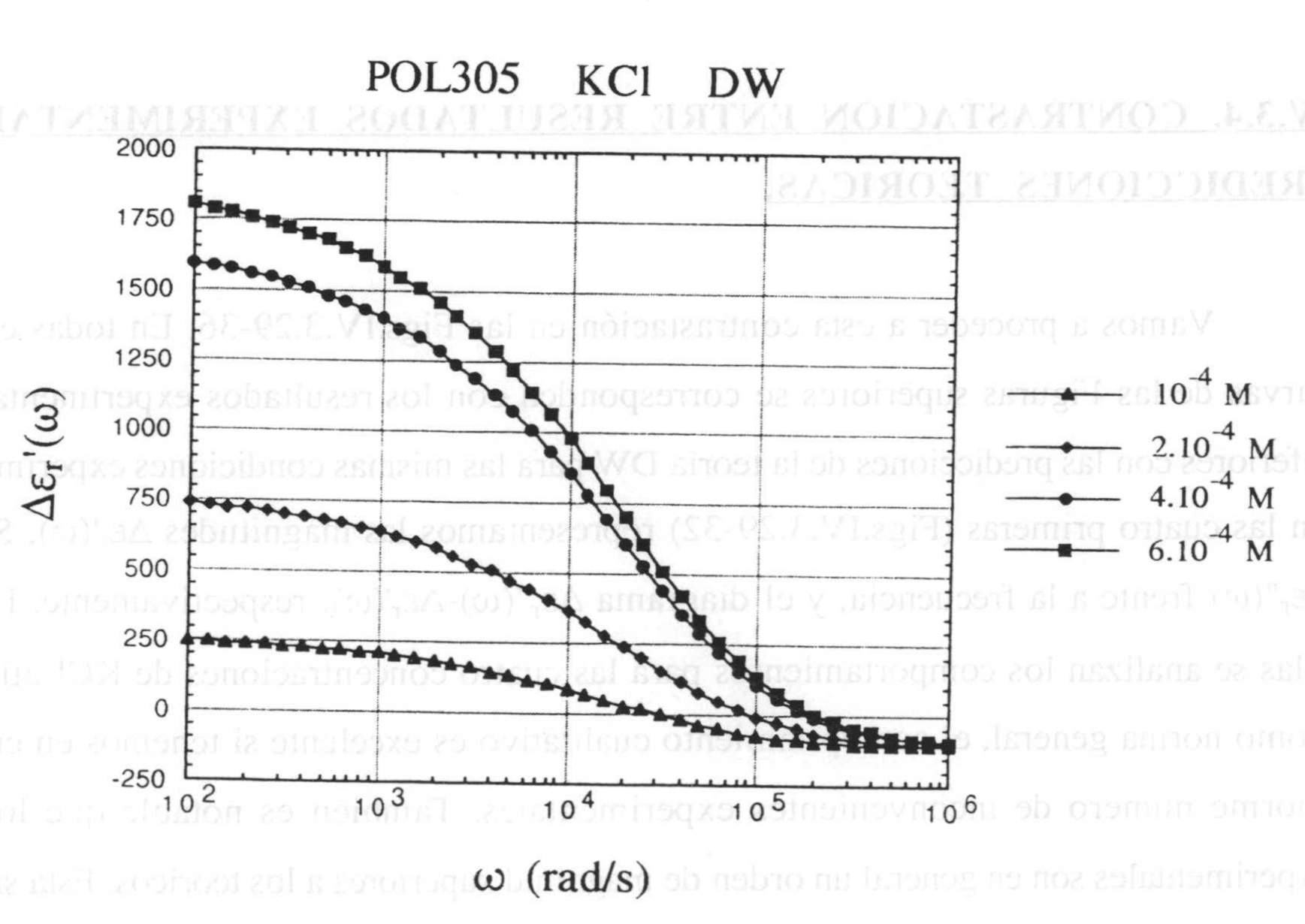
supone en los aumentos con la concentración de KCl de las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y $Sci(\omega)$. En la bibliografía se encuentran comportamientos similares al crecer κa (MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1991) para látexes anfotéricos, aunque la curva de potencial zeta sigue un comportamiento contrario a la nuestra, *i.e.*, disminuye $|\zeta|$ al crecer κa, para ese tipo de látex con HNO_3 como electrolito. Para otro tipo de sistemas tales como suspensiones de sílice en HCl o KCl, el comportamiento de las curvas de $|\zeta|$ frente a la concentración de electrolito es análogo al del látex anfotérico anterior pero su respuesta en las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y $Sci(\omega)$ es completamente opuesta (ROSEN y SAVILLE, 1991). Esto nos indica que la respuesta dieléctrica debe depender de algo más que el potencial zeta y las características del medio electrolítico. La naturaleza concreta de la superficie parece ser fundamental en dicha respuesta. Así, la espectroscopía dieléctrica proporciona una herramienta útil para analizar las interfases partícula-disolución, mejor que cualquier método electrocinético.

IV.3.4. CONTRASTACION ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEORICAS.

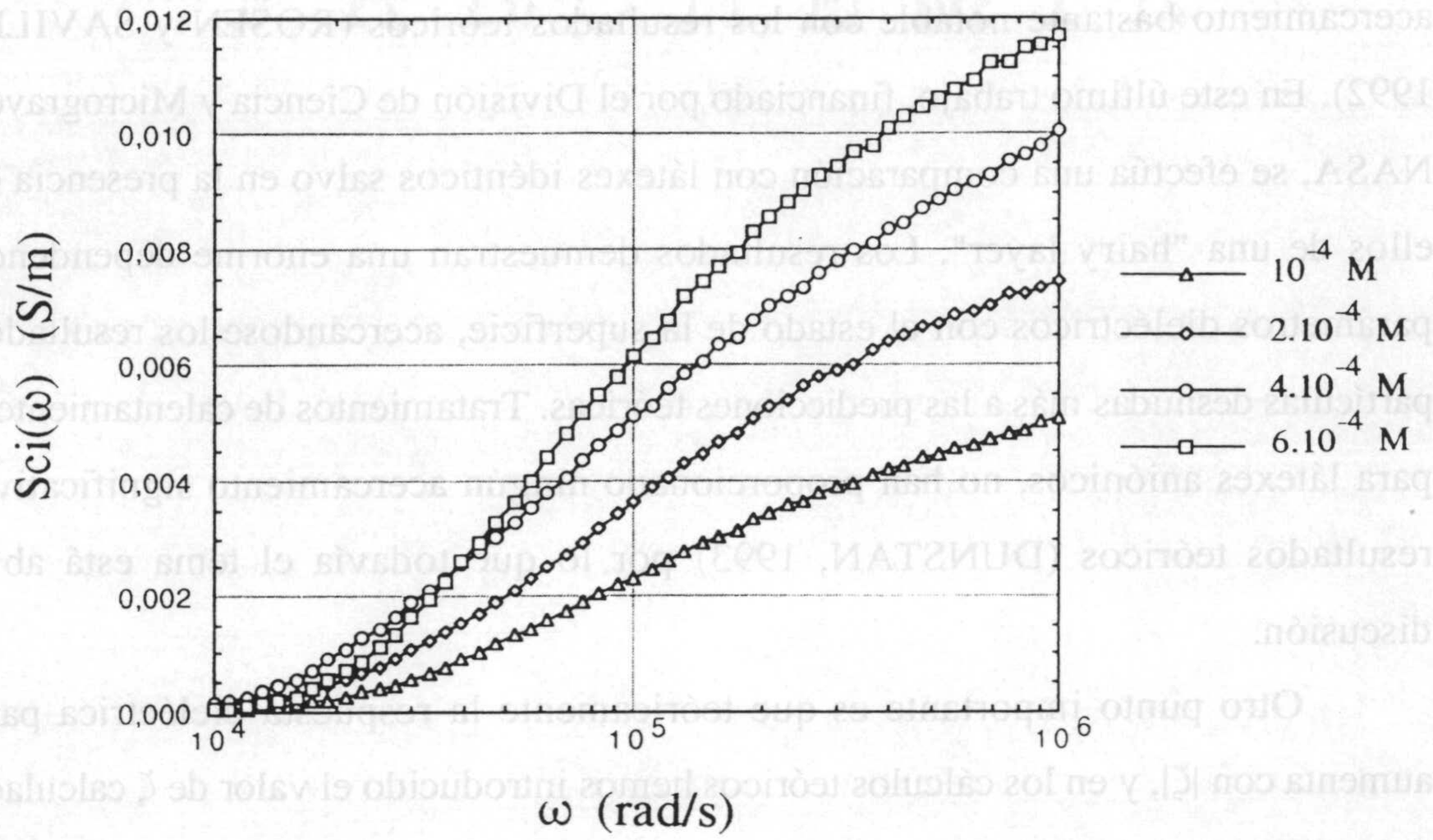
Vamos a proceder a esta contrastación en las Figs.IV.3.29-36. En todas ellas, las curvas de las Figuras superiores se corresponden con los resultados experimentales, las inferiores con las predicciones de la teoría DW para las mismas condiciones experimentales. En las cuatro primeras (Figs.IV.3.29-32) representamos las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$, $Sci(\omega)$ e $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$ frente a la frecuencia, y el diagrama $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$, respectivamente. En todas ellas se analizan los comportamientos para las cuatro concentraciones de KCl utilizadas. Como norma general, el comoprtamiento cualitativo es excelente si tenemos en cuenta el enorme número de inconvenientes experimentales. También es notable que los datos experimentales son en general un orden de magnitud superiores a los teóricos. Esta situación es bastante común para los látexes en la bibliografía (MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1990, 1991, 1992; DUNSTAN, 1993).

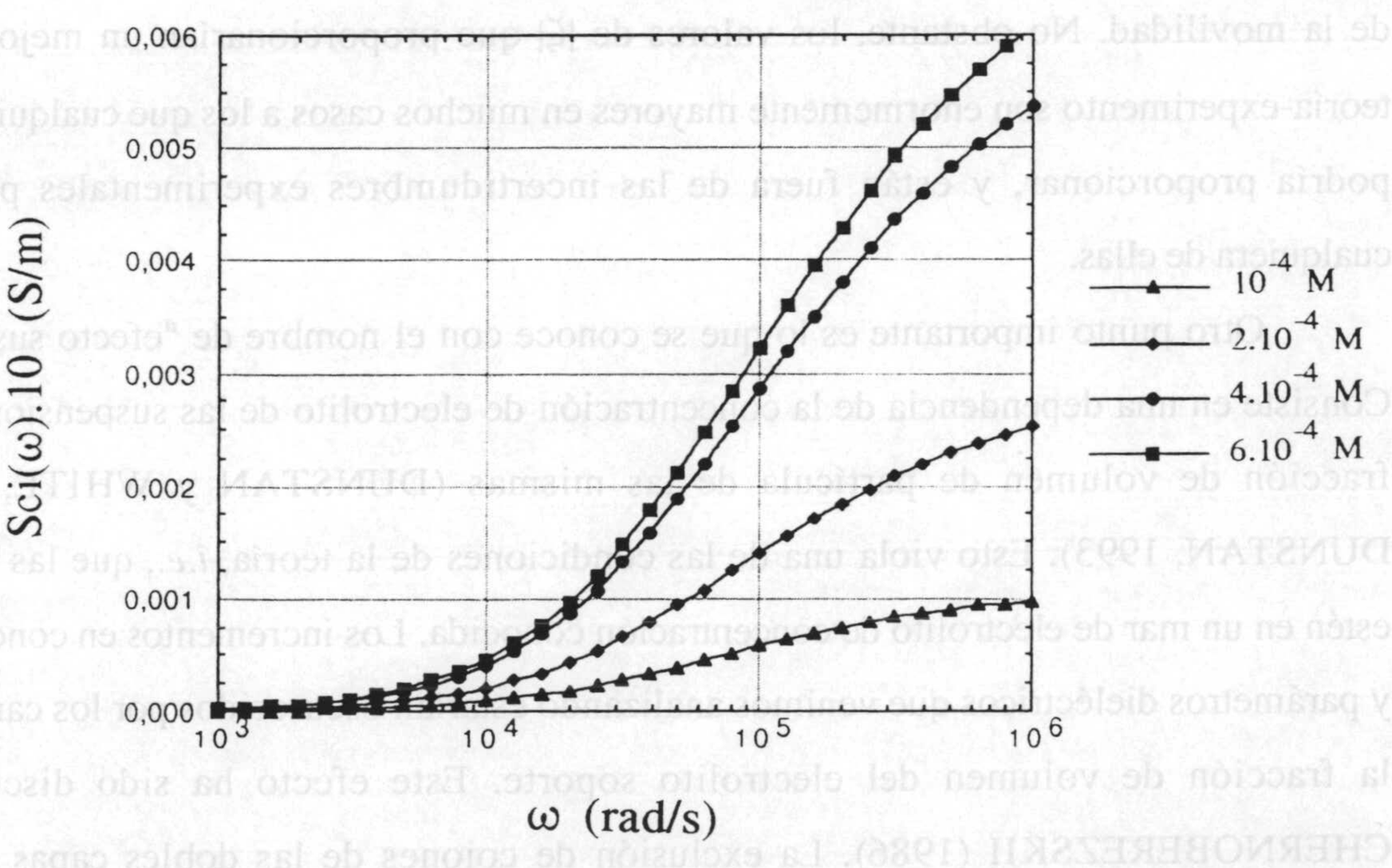
Se han barajado numerosas hipótesis que intentan justificar estos comportamientos. Entre ellas, la presencia de una "hairy layer" sobre la superficie de las partículas. Experimentos con látexes sometidos a altas temperaturas, los cuales se supone que





•**Fig.IV.3.29.** Contrastación entre los incrementos experimental y teórico de la parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para la suspensión POL305 y diversas concentraciones de electrolito KCl.





•**Fig.IV.3.30.** Contrastación entre los incrementos de conductividad específicos experimental y teórico frente a la frecuencia para la suspensión POL305 y diversas concentraciones de electrolito KCl.

transcurrido el tratamiento de calor han "suavizado" su superficie, manifiestan un acercamiento bastante notable con los resultados teóricos (ROSEN y SAVILLE, 1990, 1992). En este último trabajo, financiado por el División de Ciencia y Microgravedad de la NASA, se efectúa una comparación con látexes idénticos salvo en la presencia en uno de ellos de una "hairy layer". Los resultados demuestran una enorme dependencia de los parámetros dieléctricos con el estado de la superficie, acercándose los resultados con las partículas desnudas más a las predicciones teóricas. Tratamientos de calentamiento similares para látexes aniónicos, no han proporcionado ningún acercamiento significativo con los resultados teóricos (DUNSTAN, 1993) por lo que todavía el tema está abierto a la discusión.

Otro punto importante es que teóricamente la respuesta dieléctrica para κa fijo aumenta con $|\zeta|$, y en los cálculos teóricos hemos introducido el valor de ζ calculado a partir de medidas de movilidad electroforética. Como sabemos, el valor de ζ depende de la técnica usada en su determinación, siendo en general menor en valor absoluto el calculado a partir de la movilidad. No obstante, los valores de $|\zeta|$ que proporcionarían un mejor acuerdo teoría-experimento son enormemente mayores en muchos casos a los que cualquier técnica podría proporcionar, y están fuera de las incertidumbres experimentales propias de cualquiera de ellas.

Otro punto importante es lo que se conoce con el nombre de "efecto suspensión". Consiste en una dependencia de la concentración de electrolito de las suspensiones con la fracción de volumen de partícula de las mismas (DUNSTAN y WHITE, 1992a,b; DUNSTAN, 1993). Esto viola una de las condiciones de la teoría, *i.e.*, que las partículas estén en un mar de electrolito de concentración conocida. Los incrementos en conductividad y parámetros dieléctricos que venimos analizando estarían oscurecidos por los cambios con la fracción de volumen del electrolito soporte. Este efecto ha sido discutido por CHERNOBEREZSKII (1986). La exclusión de coiones de las dobles capas eléctricas (SAVILLE, 1983) ha sido postulada para justificar este comportamiento. Cálculos sobre la verdadera concentración del electrolito solución y del correspondiente parámetro κa corregido, no dan cuenta por sí sólos de la magnitud de los incrementos estudiados (DUNSTAN y WHITE, 1992b).

Otros efectos como los contraiones de la partícula añadidos a la suspensión y la

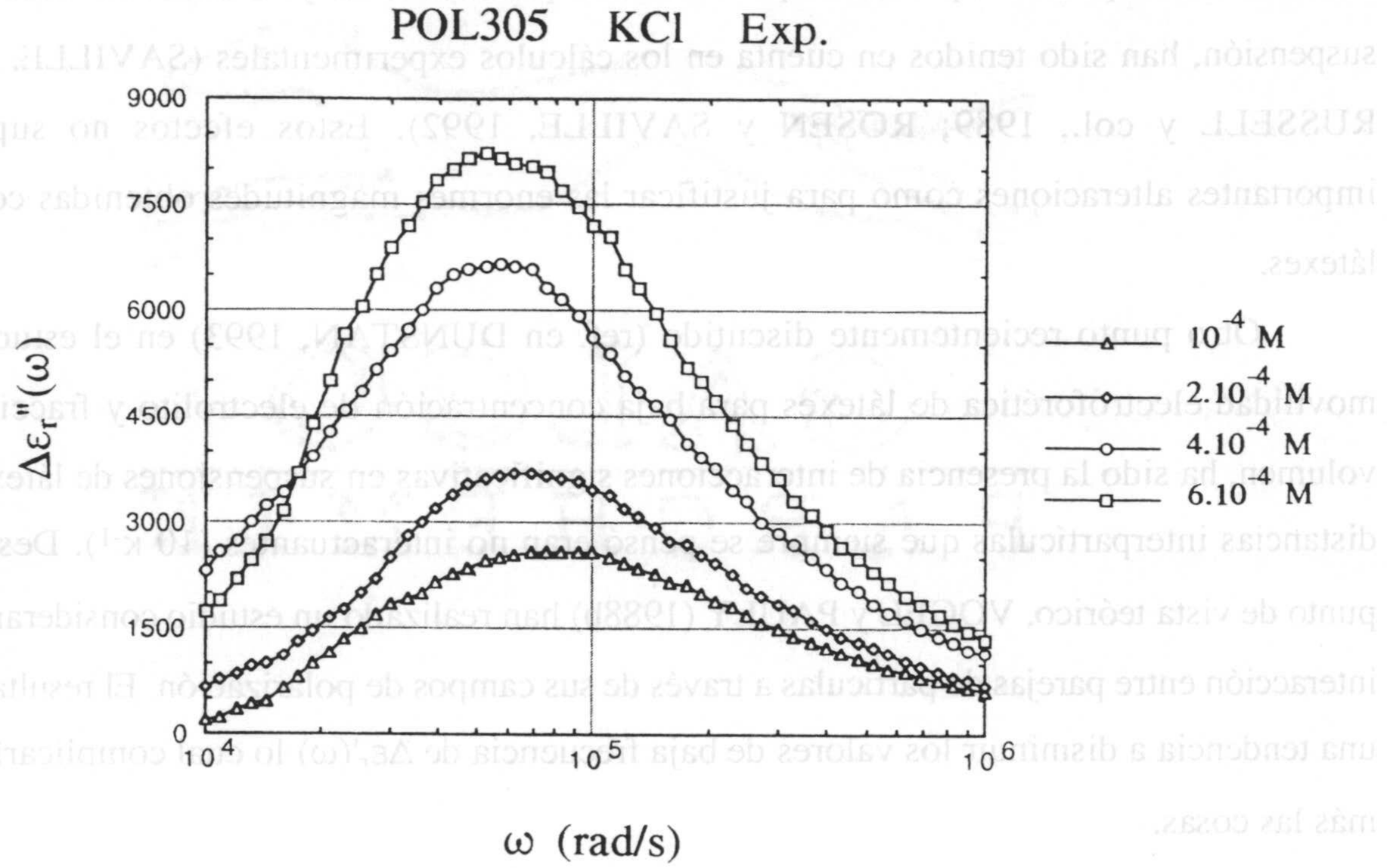
adsorción no específica, procesos que alteran el parámetro κa y la conductividad de la suspensión, han sido tenidos en cuenta en los cálculos experimentales (SAVILLE, 1983; RUSSELL y col., 1989; ROSEN y SAVILLE, 1992). Estos efectos no suponen importantes alteraciones como para justificar las enormes magnitudes obtenidas con los látexes.

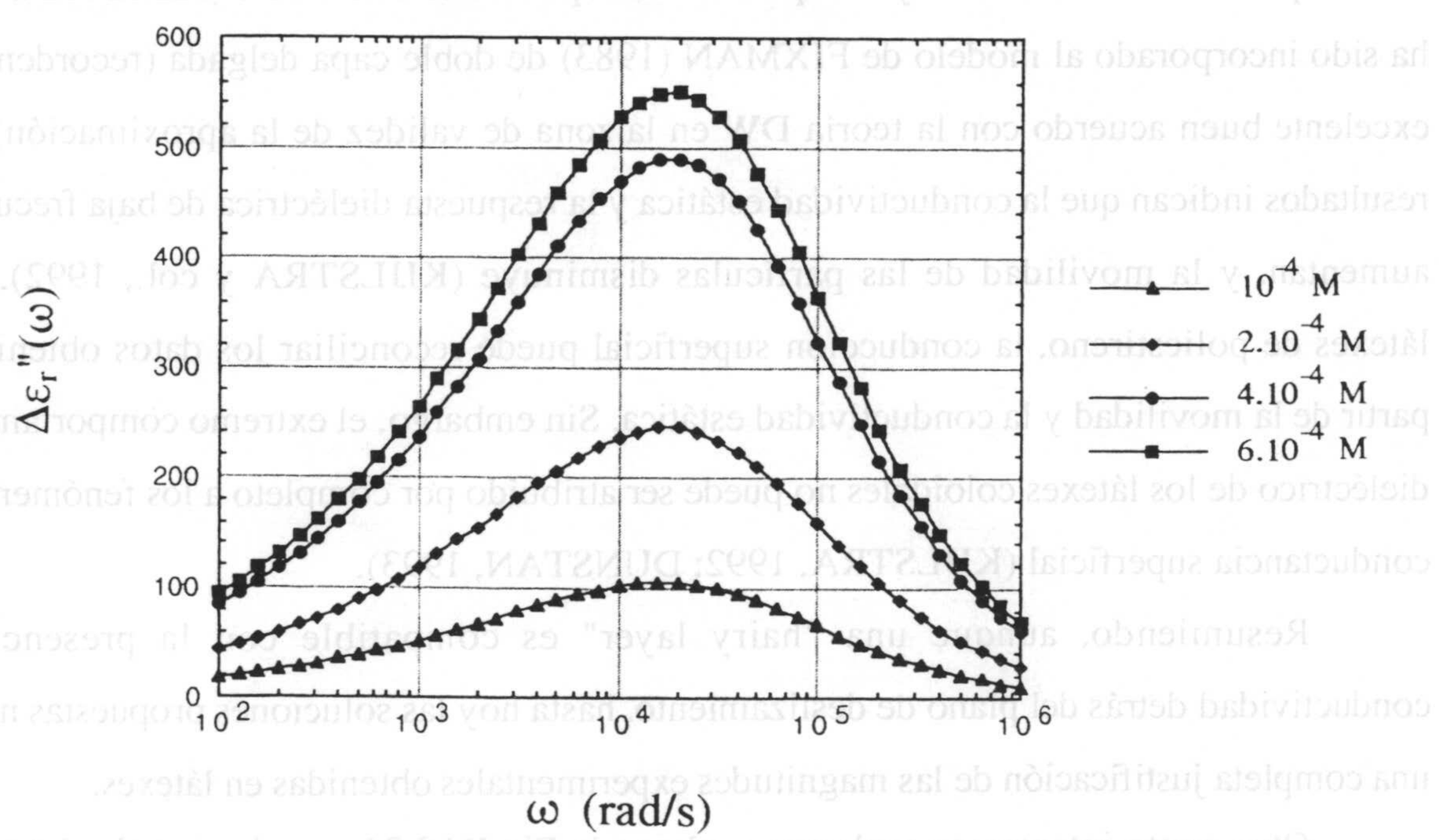
Otro punto recientemente discutido (ref. en DUNSTAN, 1993) en el estudio de movilidad electroforética de látexes para baja concentración de electrolito y fracción de volumen, ha sido la presencia de interacciones significativas en suspensiones de látex para distancias interpartículas que siempre se pensó eran no interactuantes (10 κ^{-1}). Desde un punto de vista teórico, VOGEL y PAULY (1988b) han realizado un estudio considerando la interacción entre parejas de partículas a través de sus campos de polarización. El resultado es una tendencia a disminuir los valores de baja frecuencia de $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ lo cual complicaría aún más las cosas.

Un efecto que está cogiendo cada vez mayor relevancia es la conducción superficial entre el plano de deslizamiento y la superficie de la partícula. Este efecto (KIJLSTRA, 1992) ha sido incorporado al modelo de FIXMAN (1983) de doble capa delgada (recordemos el excelente buen acuerdo con la teoría DW en la zona de validez de la aproximación). Los resultados indican que la conductividad estática y la respuesta dieléctrica de baja frecuencia aumentan, y la movilidad de las partículas disminuye (KIJLSTRA y col., 1992). Para látexes de poliestireno, la conducción superficial puede reconciliar los datos obtenidos a partir de la movilidad y la conductividad estática. Sin embargo, el extremo comportamiento dieléctrico de los látexes coloidales no puede ser atribuído por completo a los fenómenos de conductancia superficial (KIJLSTRA, 1992; DUNSTAN, 1993).

Resumiendo, aunque una "hairy layer" es compatible con la presencia de conductividad detrás del plano de deslizamiento, hasta hoy las soluciones propuestas no dan una completa justificación de las magnitudes experimentales obtenidas en látexes.

Otro punto interesante podemos verlo en la Fig.IV.3.31 para la magnitud $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$. Existe una cierta semejanza especular entre las curvas teóricas y experimentales, manteniéndose en ambos una cierta independencia de la posición de las frecuencias de relajación. Si acaso, se observa una ligera disminución de esta frecuencia en las curvas experimentales, con el aumento de la concentración de electrolito. Situación inversa al leve





•**Fig.IV.3.31.** Contrastación entre los incrementos experimental y teórico de la parte imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para la suspensión POL305 y diversas concentraciones de electrolito KCl.

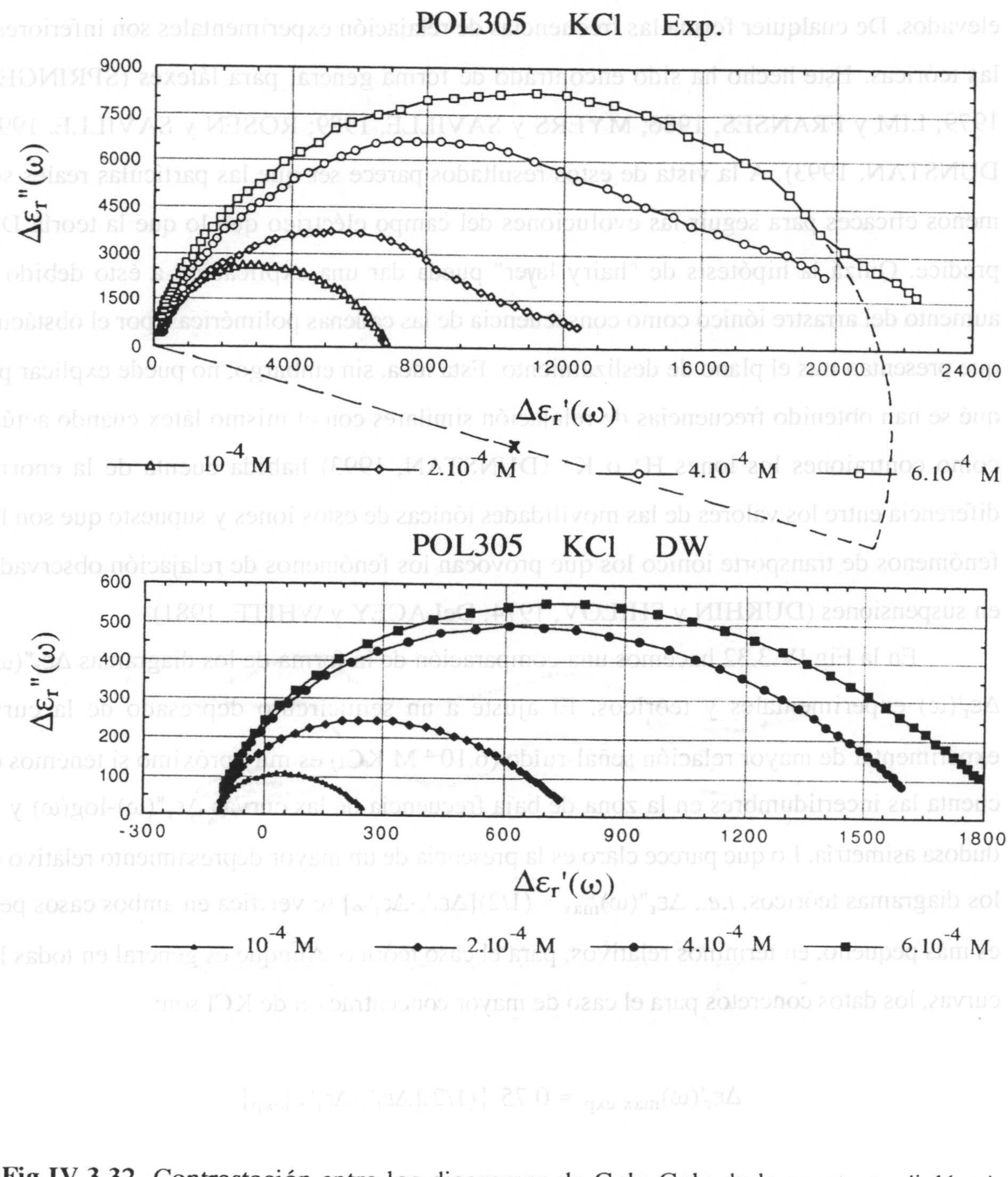
aumento en la frecuencia de relajación ω_r teórica asociado al aumento de κa (ver ec.[IV.1]), pues ω_r es proporcional a κ^2 para κa bajos e inversamente proporcional a a^2 para κa elevados. De cualquier forma las frecuencias de relajación experimentales son inferiores a las teóricas. Este hecho ha sido encontrado de forma general para látexes (SPRINGER, 1979; LIM y FRANSES, 1986; MYERS y SAVILLE, 1989; ROSEN y SAVILLE, 1990; DUNSTAN, 1993). A la vista de estos resultados parece ser que las partículas reales son menos eficaces para seguir las evoluciones del campo eléctrico que lo que la teoría DW predice. Quizá la hipótesis de "hairy layer" pueda dar una explicación a ésto debido al aumento del arrastre iónico como consecuencia de las cadenas poliméricas, por el obstáculo que presentan tras el plano de deslizamiento. Esta idea, sin embargo, no puede explicar por qué se han obtenido frecuencias de relajación similares con el mismo látex cuando actúan como contraiones los iones H^+ o K^+ (DUNSTAN, 1993) habida cuenta de la enorme diferencia entre los valores de las movilidades iónicas de estos iones y supuesto que son los fenómenos de transporte iónico los que provocan los fenómenos de relajación observados en suspensiones (DUKHIN y SHILOV, 1974; DeLACEY y WHITE, 1981).

En la Fig.IV.3.32 hacemos una comparación de la forma de los diagramas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-$\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ experimentales y teóricos. El ajuste a un semicírculo depresado de la curva experimental de mayor relación señal-ruído (6.10^{-4} M KCl) es muy próximo si tenemos en cuenta las incertidumbres en la zona de baja frecuencia de las curvas $\Delta\varepsilon_r''(\omega)$-log(ω) y su dudosa asimetría. Lo que parece claro es la presencia de un mayor depresamiento relativo en los diagramas teóricos, *i.e.*, $\Delta\varepsilon_r''(\omega)_{máx} < (1/2)[\Delta\varepsilon_r's-\Delta\varepsilon_r'\infty]$ se verifica en ambos casos pero es más pequeño, en términos relativos, para el caso teórico. Aunque es general en todas las curvas, los datos concretos para el caso de mayor concentración de KCl son:

$$\Delta\varepsilon_r'(\omega)_{máx\ exp} \approx 0.75\ \{(1/2)[\Delta\varepsilon_r's-\Delta\varepsilon_r'\infty]_{exp}\}$$

$$\Delta\varepsilon_r'(\omega)_{máx\ teor} \approx 0.55\ \{(1/2)[\Delta\varepsilon_r's-\Delta\varepsilon_r'\infty]_{teor}\}$$

Este menor depresamiento experimental está más allá de cualquier incertidumbre experimental. De cualquier forma, podemos decir que la teoría proporciona un comportamiento cualitativo correcto al variar la concentración de KCl.



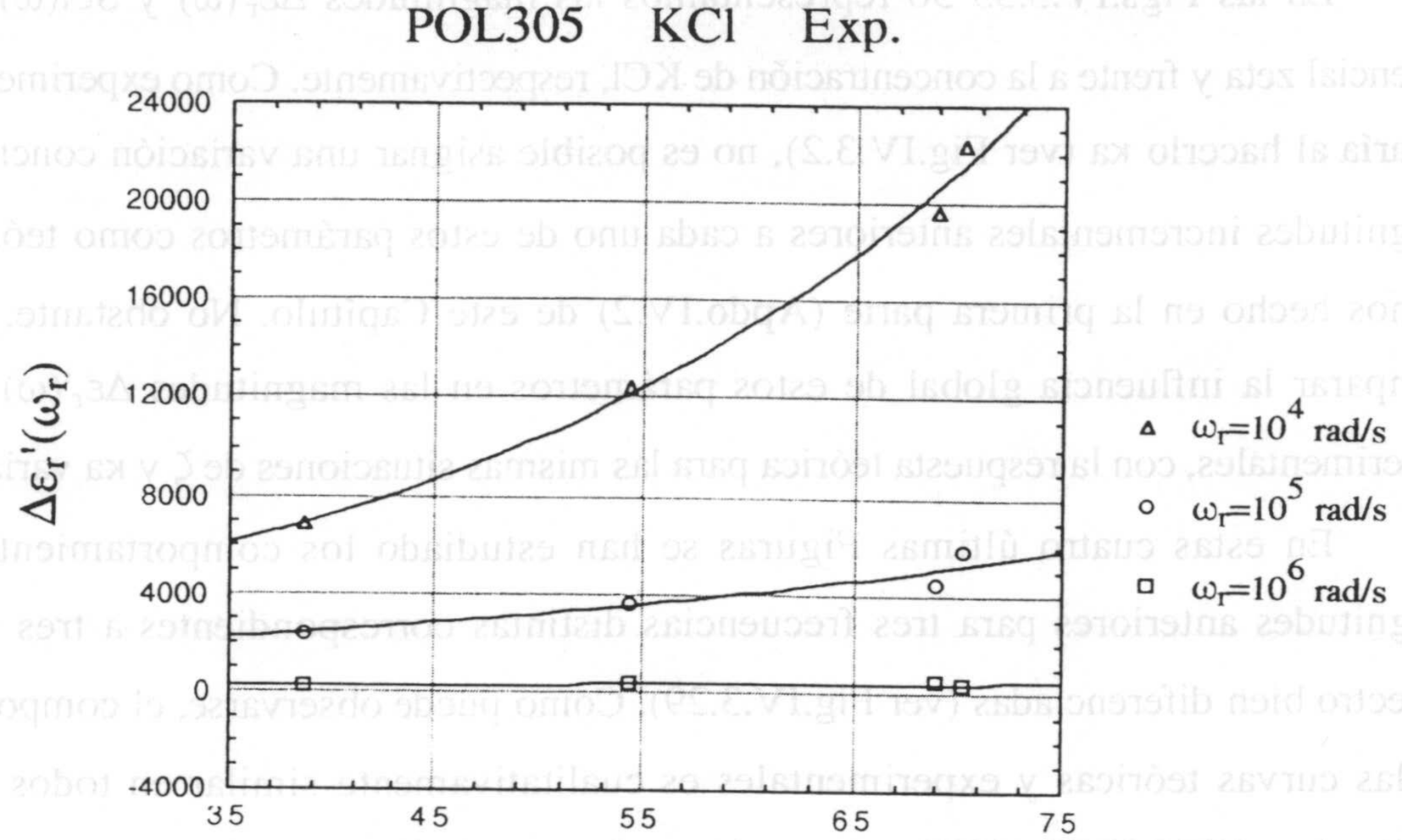
•**Fig.IV.3.32.** Contrastación entre los diagramas de Cole-Cole de la constante dieléctrica compleja experimental y teórica para la suspensión POL305 y diversas concentraciones de electrolito KCl (incluye un ajuste al modelo empírico de Cole-Cole para la curva 6.10^{-4} M).

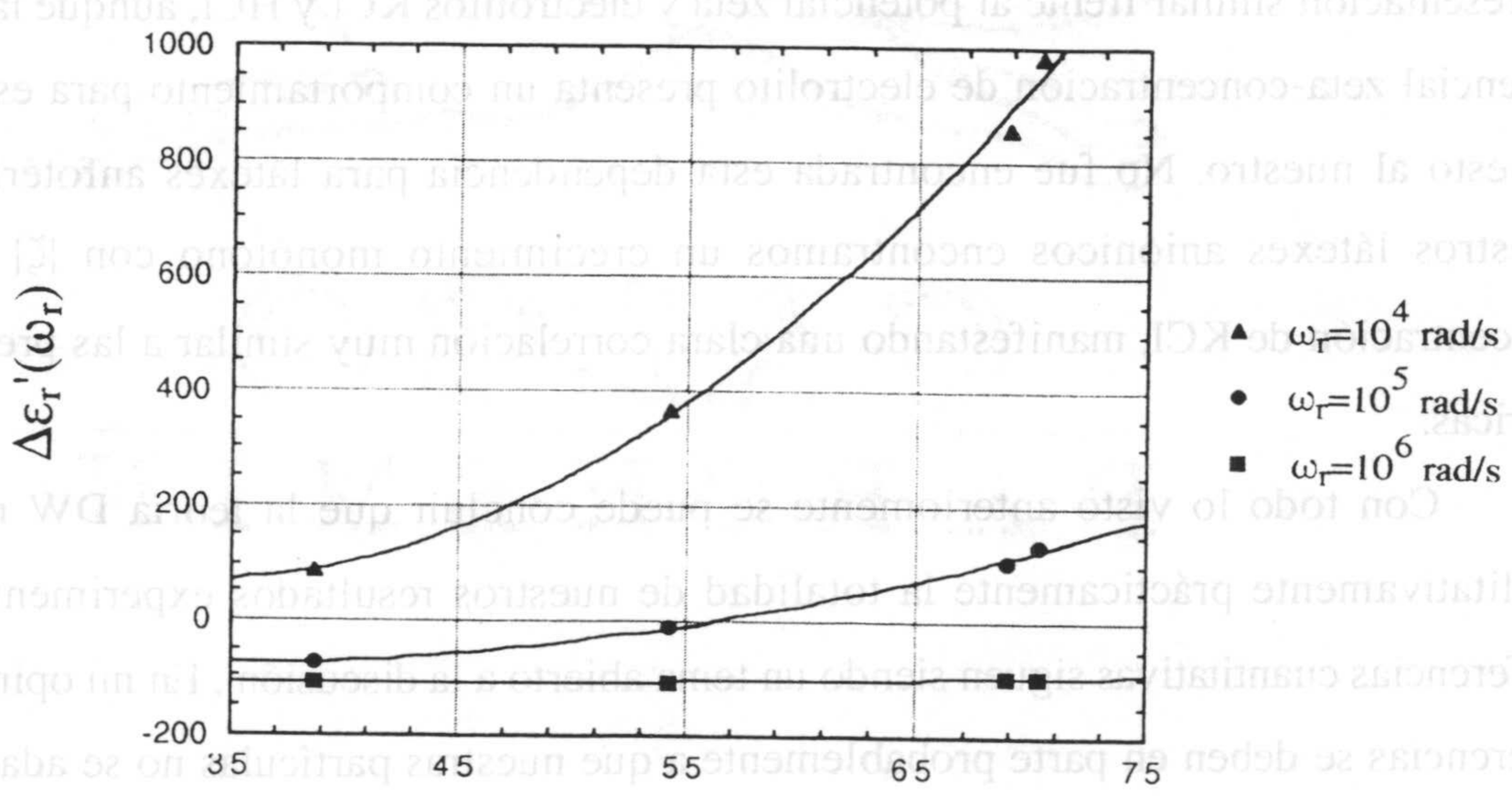
En las Figs.IV.3.33-36 representamos las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y Sci(ω) frente al potencial zeta y frente a la concentración de KCl, respectivamente. Como experimentalmente ζ varía al hacerlo κa (ver Fig.IV.3.2), no es posible asignar una variación concreta de las magnitudes incrementales anteriores a cada uno de estos parámetros como teóricamente hemos hecho en la primera parte (Apdo.IV.2) de este Capítulo. No obstante, podemos comparar la influencia global de estos parámetros en las magnitudes $\Delta\varepsilon_r'(\omega)$ y Sci(ω) experimentales, con la respuesta teórica para las mismas situaciones de ζ y κa variables.

En estas cuatro últimas Figuras se han estudiado los comportamientos de las magnitudes anteriores para tres frecuencias distintas correspondientes a tres zonas del espectro bien diferenciadas (ver Fig.IV.3.29). Como puede observarse, el comportamiento de las curvas teóricas y experimentales es cualitativamente similar en todos los casos analizados. SPRINGER (1979) encontró para látexes similares comportamientos análogos para las curvas $[\Delta\varepsilon_r'_s-\Delta\varepsilon_r'_\infty]$ frente a la concentración de electrolito KCl. Una dependencia lineal se ha encontrado para suspensiones de sílice (ROSEN y SAVILLE, 1991) en una representación similar frente al potencial zeta y electrolitos KCl y HCl, aunque la curva de potencial zeta-concentración de electrolito presenta un comportamiento para ese sistema opuesto al nuestro. No fue encontrada esta dependencia para látexes anfotéricos. Con nuestros látexes aniónicos encontramos un crecimiento monótono con $|\zeta|$ o con la concentración de KCl, manifestando una clara correlación muy similar a las predicciones teóricas.

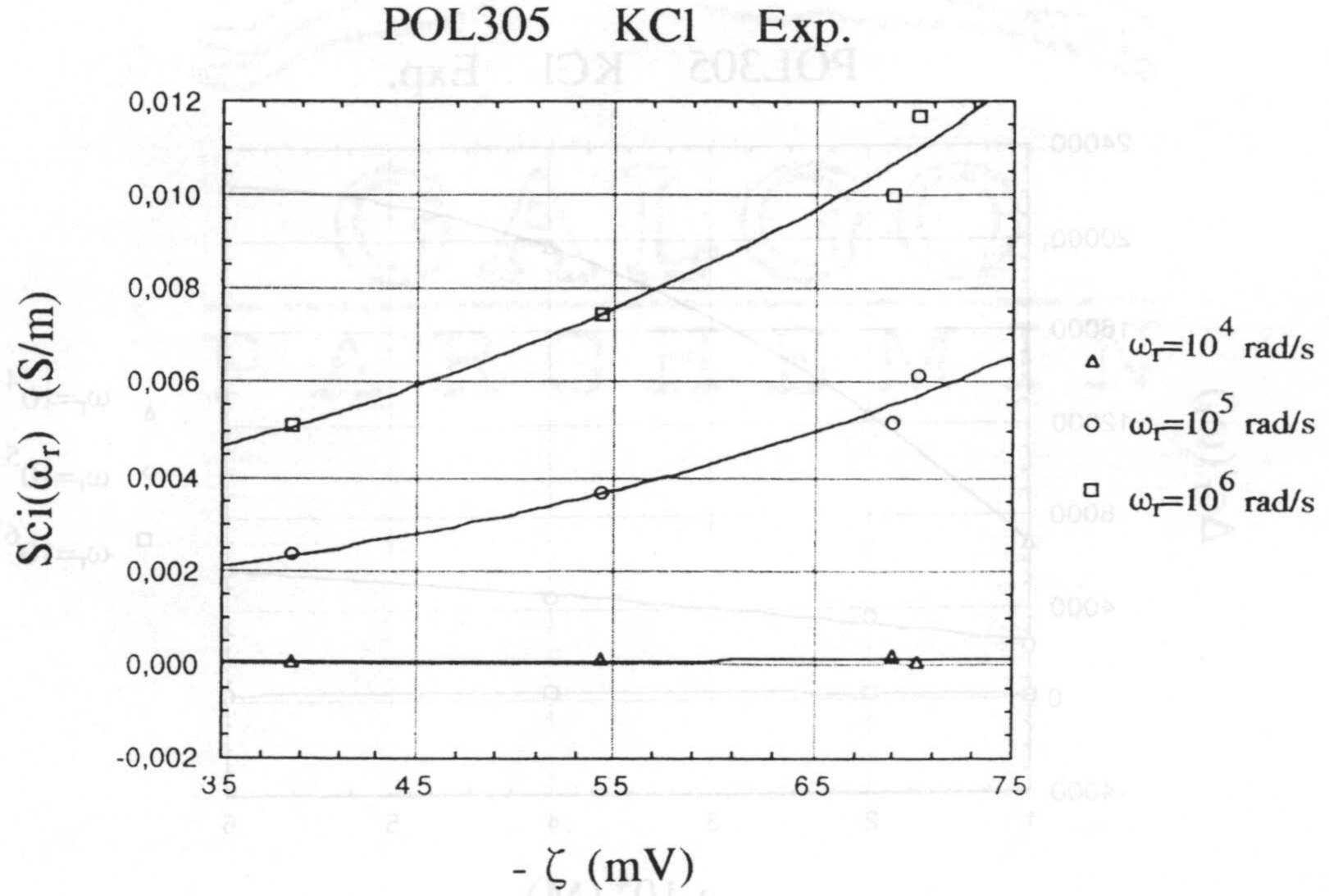
Con todo lo visto anteriomente se puede concluir que la teoría DW reproduce cualitativamente prácticamente la totalidad de nuestros resultados experimentales. Las deiferencias cuantitativas siguen siendo un tema abierto a la discusión . En mi opinión, estas diferencias se deben en parte probablemente a que nuestras partículas no se adaptan a las hipótesis del modelo teórico, y en parte a que no están incorporados en la teoría DW los efectos anteriomente discutidos, especialmente los relativos a la conductividad superficial.

En la bibliografía han sido investigadas otro tipo de partículas como posibles modelos coloidales y en algunos casos la adecuación teoría-experimento ha mejorado notablemente (ROSEN y SAVILLE, 1991, con suspensiones de sílice; KIJLSTRA, 1992, con suspensiones de hematita y de sílice), aunque en general las respuestas parecen ser muy sensibles a la naturaleza concreta de las superficies de las partículas, y esta parte no está

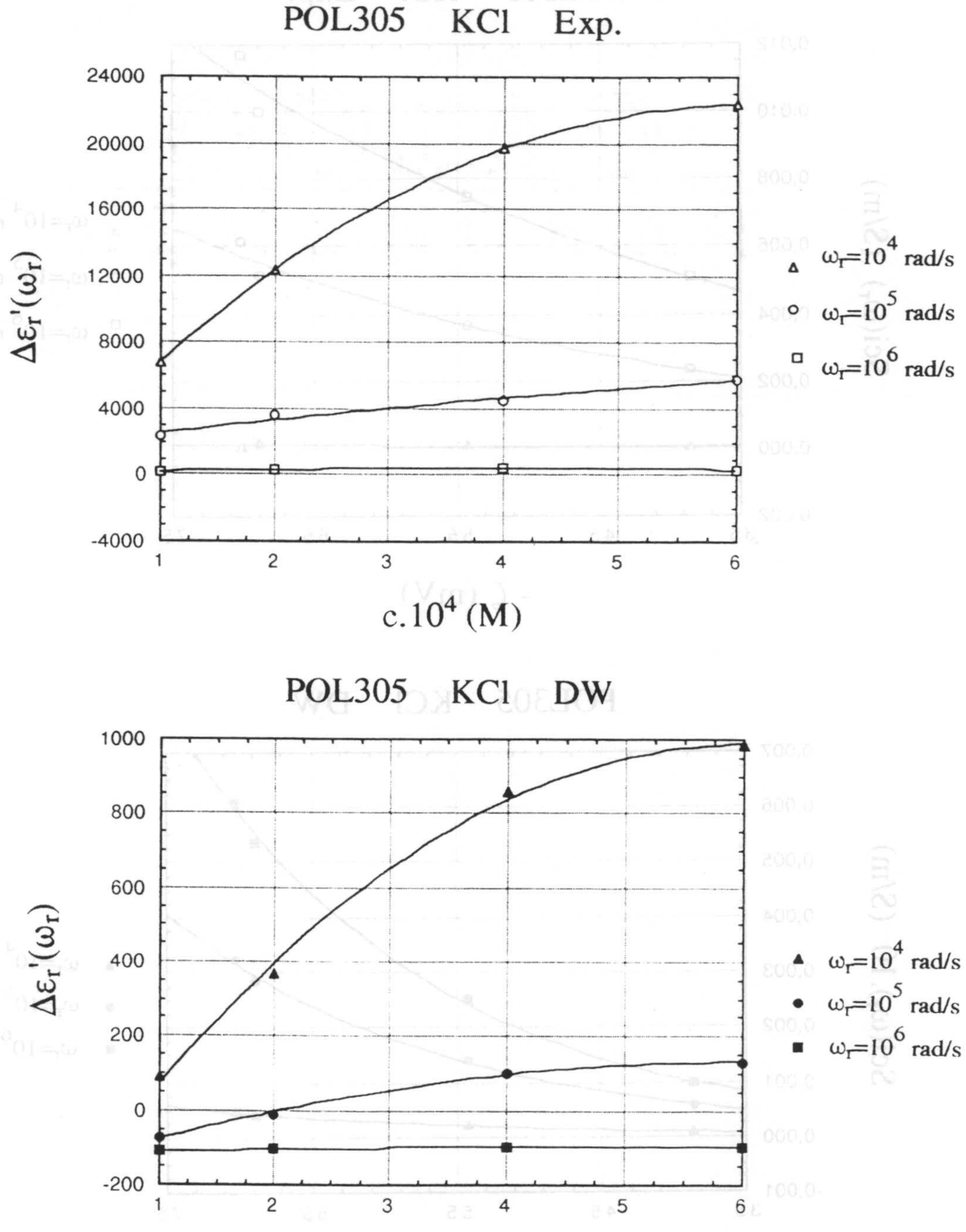




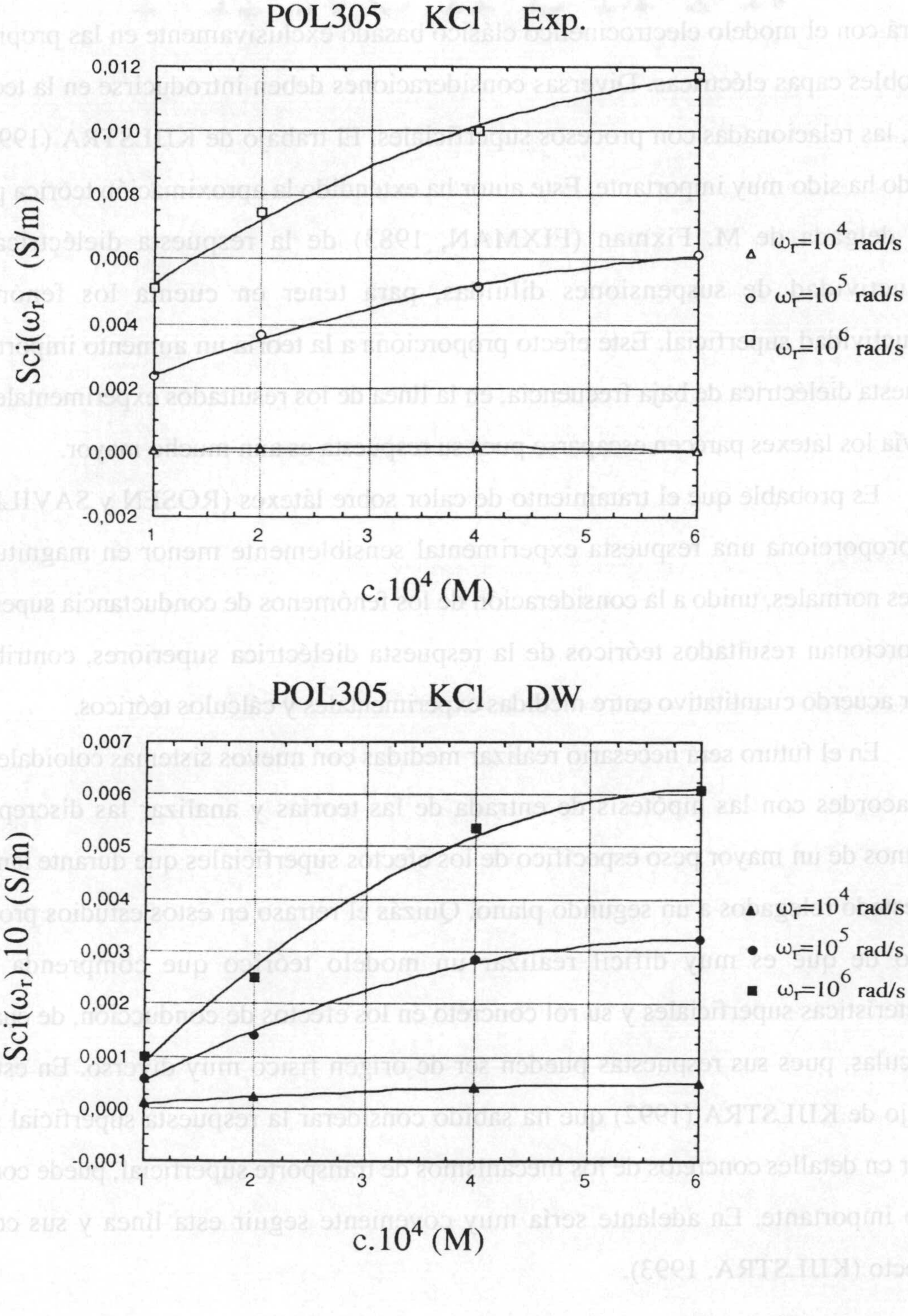
•**Fig.IV.3.33.** Contrastación entre los incrementos experimental y teórico de la parte real de la constante dieléctrica frente al potencial zeta para la suspensión POL305 y tres frecuencias del barrido distintas.



•**Fig.IV.3.34.** Contrastación entre los incrementos de conductividad específicos experimental y teórico frente al potencial zeta para la suspensión POL305 y tres frecuencias del barrido distintas.



·Fig.IV.3.35. Contrastación entre los incrementos experimental y teórico de la parte real de la constante dieléctrica frente a la concentración de electrolito KCl para la suspensión POL305 y tres frecuencias del barrido distintas.



•**Fig.IV.3.36.** Contrastación entre los incrementos de conductividad específicos experimental y teórico frente a la concentración de electrolito KCl para la suspensión POL305 y tres frecuencias del barrido distintas.

contemplada en la teoría DW. Como conclusión, parece ser que el acuerdo cuantitativo no vendrá con el modelo electrocinético clásico basado exclusivamente en las propiedades de las dobles capas eléctricas. Diversas consideraciones deben introducirse en la teoría, entre otras, las relacionadas con procesos superficiales. El trabajo de KIJLSTRA (1992) en este sentido ha sido muy importante. Este autor ha extendido la aproximación teórica para doble capa delgada de M. Fixman (FIXMAN, 1983) de la respuesta dieléctrica y de la conductividad de suspensiones diluídas, para tener en cuenta los fenómenos de conductividad superficial. Este efecto proporciona a la teoría un aumento importante de la respuesta dieléctrica de baja frecuencia, en la línea de los resultados experimentales, aunque todavía los látexes parecen escaparse pues su respuesta es aún mucho mayor.

Es probable que el tratamiento de calor sobre látexes (ROSEN y SAVILLE, 1992) que proporciona una respuesta experimental sensiblemente menor en magnitud a la de látexes normales, unido a la consideración de los fenómenos de conductancia superficial que proporcionan resultados teóricos de la respuesta dieléctrica superiores, contribuya a un mejor acuerdo cuantitativo entre medidas experimentales y cálculos teóricos.

En el futuro será necesario realizar medidas con nuevos sistemas coloidales modelo, más acordes con las hipótesis de entrada de las teorías y analizar las discrepancias en términos de un mayor peso específico de los efectos superficiales que durante tanto tiempo han estado relegados a un segundo plano. Quizás el retraso en estos estudios provenga del hecho de que es muy difícil realizar un modelo teórico que comprenda todas las características superficiales y su rol concreto en los efectos de conducción, de cualesquiera partículas, pues sus respuestas pueden ser de orígen físico muy diverso. En esta línea el trabajo de KIJLSTRA (1992) que ha sabido considerar la respuesta superficial global sin entrar en detalles concretos de los mecanismos de transporte superficial, puede constituir un logro importante. En adelante sería muy coveniente seguir esta línea y sus consejos al respecto (KIJLSTRA, 1993).

V. CONCLUSIONES.

V. CONCLUSIONES.

ACKNOWLEDGMENTS

V. CONCLUSIONES.

V. CONCLUSIONES.

1. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES.

V. CONCLUSIONES.

Se presentan finalmente las conclusiones más importantes en que se resumen los resultados obtenidos en la presente Memoria:

1) Se ha diseñado una célula de conductividad que nos ha permitido utilizar una versión adaptada del método de separación variable de la distancia entre electrodos, a fin de eliminar los efectos de polarización de los electrodos, capacidades residuales e influencias parásitas de la impedancia compleja registrada en el sistema completo: célula+suspensión+cables de conexión.

2) Se ha resuelto numéricamente el cuerpo de ecuaciones diferenciales de la teoría de DeLacey y White de la conductividad y de la respuesta dieléctrica de suspensiones diluidas de partículas coloidales mediante técnicas que emplean el algoritmo de 5º grado de Nordsieck.

3) Se ha realizado un programa FORTRAN que utiliza el método numérico anterior y que proporciona las funciones de salida de la teoría DW para muy diversos valores de κa, ζ, características iónicas del medio, etc.

4) Se ha realizado un análisis riguroso de las predicciones de la teoría DW, para muy diversas condiciones de los parámetros κa, ζ y valencias de los iones.

5) Se han separado las diferentes contribuciones a la parte real del incremento de conductividad complejo debidas a un término de conductividad propiamente dicha y a un término de conductividad asociada con pérdidas dieléctricas, que según los autores de la teoría DW no podían ser separadas.

6) Se ha demostrado mediante las relaciones de Kramers-Krönig que la magnitud incremento efectivo de la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja, de dudoso sentido físico para los autores de la teoría DW, es una magnitud de carácter físico fundamental, pues coincide exactamente con el incremento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja, intrínsecamente relacionada con las pérdidas energéticas de origen dieléctrico en el sistema.

7) Se han calculado otros parámetros de interés como la energía almacenada y la potencia disipada promedios por unidad de volumen en las suspensiones, una vez obtenida y caracterizada la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja. Además se ha discutido la representabilidad de las pérdidas energéticas en el sistema a través de los parámetros tangente de pérdidas y factor de disipación total, proporcionando este último informaciones a veces contradictorias.

8) Se ha procedido a un análisis de la teoría DW desde un punto de vista completamente alternativo como es el dominio del tiempo, a través del cálculo de la Función Respuesta Dieléctrica, y de las contribuciones a las corrientes de los transitorios generados en el sistema.

9) Se ha obtenido una Función de Distribución de Tiempos de Relajación para la teoría DW asignada a un solo tamaño de partícula, que proporciona una mejor correspondencia con los diagramas de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja que el modelo empírico de Cole-Cole de semicírculo depresado asignado en ocasiones a la teoría DW.

10) Se ha procedido a una contrastación rigurosa entre los resultados numéricos de la teoría DW y los analíticos de la aproximación para dobles capas delgadas de M. Fixman, encontrándose un excelente acercamiento en el rango de validez de la aproximación.

11) Se ha determinado la respuesta dieléctrica y la conductividad de suspensiones de poliestireno a partir de las medidas experimentales de admitancia compleja del sistema.

12) Se han realizado toda una serie de programas que proporcionan la respuesta dieléctrica y la conductividad de las suspensiones, a partir del procesado y filtrado de los datos experimentales de admitancia compleja, en diferentes representaciones gráficas de interés.

13) Se han calculado las diversas magnitudes dieléctricas y de conductividad incrementales normalizadas a la fracción de volumen, demostrando en gran medida ser independientes de ésta, lo que nos ha permitido interpretar nuestros datos a la luz de la teoría DW para suspensiones diluidas.

14) Los diagramas de Cole-Cole experimentales para la constante dieléctrica compleja manifiestan una cierta semejanza con los descritos por el modelo empírico de Cole-Cole de semicírculo depresado.

15) En todos los casos experimentales analizados se ha observado un crecimiento de la magnitud de la respuesta incremental del sistema al hacerlo la concentración de electrolito soporte de las suspensiones.

16) Se ha obtenido para todos los casos experimentales estudiados un comportamiento cualitativo que en general presenta un buen acuerdo con las predicciones teóricas.

17) Desde un punto de vista cuantitativo sigue obteniéndose para suspensiones de látex, frecuencias de relajación inferiores a las teóricas y una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud entre los resultados experimentales y teóricos. Esta superior respuesta experimental podría ser debida a la presencia de una "hairy layer" sobre la superficie de las esferas de polímero, y a los efectos de conductividad superficial no incluídos en el tratamiento teórico.

V. CONCLUSIONES

VI. BIBLIOGRAFIA.

AT BIBLIOCRATY

VI. BIBLIOGRAFIA

- ALBELLA, J. M. y MARTINEZ, J. M., "Física de Dieléctricos". Boixareu Editores, Barcelona (1984).

- ALVAREZ, F., ALEGRIA, A. y COLMENERO, J., *Physical Review B* **44**, 7306 (1991).

- BALLARIO, C., BONINCONTRO, A. y CAMETTI, C., *J. Colloid Interface Sci.* **72**, 304 (1979).

- BENOIT, H., *Ann. Phys.* **6**, 561 (1951).

- BERBERIAN, J. G. y COLE, R. H., *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 811 (1969).

- BLOM, J., *J. Phys. E.* **12**, 889 (1979).

- BOOTH, F., *Proc. R. Soc. London*, Ser. A, **203**, 533 (1950).

- BOOTH, F., *J. Chem. Phys.* **22**, 1956 (1954).

- BÖTTCHER, C. J. F. y BORDEWIJK, P., "Theory of Electric Polarization", Vol.II, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1978).

- BROWER, W. M. y ZSOM, R. L. J., *Colloids and Surfaces* **24**, 195 (1987).

- CARRIQUE, F., SALCEDO, J., CABRERIZO, M. A., GONZALEZ-CABALLERO, F. y DELGADO, A. V., *Acta Polymerica* **42**, 261 (1991).

- CARRIQUE, F., CRIADO, C. y DELGADO, A. V., *J. Colloid Interface Sci.* **156**, 117 (1993).

- COLE, K. S. y COLE, R. H., *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).

- CRIADO, C., Tesis Doctoral. Universidad de Málaga (1992).

- CHERNOBEREZSKII, M. Y., *Surf. Colloid Sci.* **12**, 359 (1986).

- CHEW, W. C. y SEN, P. N., *J. Chem. Phys.* 77, 4683 (1982).

- CHEW, W. C., *J. Chem. Phys.* **80**, 4541 (1984).

- CHOW, R. S. y TAKAMURA, K., *J.Colloid Interface Sci.* **130**, 211 (1989a).

- CHOW, R. S. y TAKAMURA, K., *J.Colloid Interface Sci.* **130**, 226 (1989b).

- DAVIDSON, D. W. y COLE, R. H., *J. Chem. Phys.* **18**, 1417 (1950).

- DAVIDSON, D. W. y COLE, R. H., *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).

- DeLACEY, E. H. B. y WHITE, L. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2, 77, 2007

(1981).

- DISSADO, L. A. y HILL, R. M., *Nature* **279**, 685 (1979a).

- DISSADO, L. A. y HILL, R. M., *Nature* **281**, 286 (1979b).

- DUKHIN, S., y SHILOV, V. N., "Dielectric Phenomena and the Double-Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes". Wiley, New York (1974).

- DUNSTAN, D. E. y WHITE, L. R., *J. Colloid Interface Sci.* **152**, 297 (1992a).

- DUNSTAN, D. E. y WHITE, L. R., *J. Colloid Interface Sci.* **152**, 308 (1992b).

- DUNSTAN, D. E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 3, **89**, 521 (1993).

- DURNEY, C. H. y JOHNSON, C. C., "Introduction to Modern Electromagnetics". McGraw-Hill, Tokyo (1969).

- ELIMELECH, M. y O'MELIA, C. R., *Colloids Surf.* **44**, 165 (1990).

- FIXMAN, M., *J. Chem. Phys.* **72**, 5177 (1980).

- FIXMAN, M., *J. Chem. Phys.* **78**, 1483 (1983).

- FOSTER, K. R. y SCHWAN, H. P., "Dielectric Properties of Tissues". CRC Handbook of Biological Effects of Electromagnetics Fields. CRC Press Inc., Florida (1986).

- FRICKE, H. y CURTIS, H. J., *J. Phys. Chem.* **41**, 729 (1937).

- GOODWIN, J. W., HEARN, J., HO, C. C. y OTTEWILL, R. H., *Br. Polym. J.* **5**, 347 (1973).

- HAVRILIAK, S. y NEGAMI, S., *J. Polymer Sci.* **C14**, 99 (1966).

- HAYAKAWA, R. KANDA, H., SAKAMOTO, M. y WADA, Y., *Japan J. Appl. Phys.* **14**, 2039 (1975).

- HUNTER, R. J., "Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications". Academic Press, London (1981).

- HUNTER, R. J., "Foundations of Colloid Science", Vol.1, Clarendon Press, Oxford (1987).

- JENNINGS, B.R. y JERRARD, H. G., *J. Chem. Phys.* **42** (1965).

- JONSCHER, A. K., *Nature* **253**, 717 (1975a).

- JONSCHER, A. K., *Nature* **256**, 566 (1975b).

- JONSCHER, A. K., "Dielectric Relaxation in Solids". Chelsea Dielectric Group, London (1983).

- KAMEL, A. A., MA, C. M., EL-AASSER, M. S., MICALE, F. J. y VANDERHOFF, J.

W., *J. Disp. Sci. Technol.* **2**, 315 (1981).

- KIJLSTRA, J., Ph. D. Thesis. Wageningen University (1992).

- KIJLSTRA, J., VAN LEEWEN, H. P. y LYKLEMA, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3441 (1992).

- KIJLSTRA, J., Comunicación personal (1993).

- LANDAU, L. D. y LIFSHITZ, E. M., "Electrodynamics of Continuous Media". Pergamon Press, Oxford (1966).

- LIM, K. y FRANSES, E. I., *J. Colloid Interface Sci.* **110**, 201 (1986).

- LOPATKIN, B. A., "Conductometry and Oscilometry". Israel Program for Scientific Translations Ltd., Jerusalem (1971).

- LYKLEMA, J., DUKHIN, S. S., y SHILOV, V. N., *J. Electroanal. Chem.* **143**, 1 (1983).

- MANDEL, M., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **65**, 308 (1956).

- MANDEL, M., *Protides Biol. Fluids* **13**, 415 (1965).

- MANDEL, M. y ODIJK, T., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 75 (1984).

- MANGELSDORF, C. S. y WHITE, L. R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2859 (1990).

- MEIJER, A. E. J., VAN MEGEN, W. J. y LYKLEMA, J., *J. Colloid Interface Sci.* **66**, 99 (1978).

- MIDMORE, B. R. y HUNTER, R. J., *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 521 (1988).

- MOSER, P., SQUIRE, P. G. y O'KONSKI, C. T., *J. Phys. Chem.* **70**, 744 (1966).

- MYERS, D. F. y SAVILLE, D.A., *J. Colloid Interface Sci.* **131**, 448 (1989).

- MYERS, D. F. y SAVILLE, D. A., *J. Colloid Interface Sci.* **131**, 448 (1991).

- NORDSIECK, A., *Math. Comp.*, Vol.6, 22 (1962).

- O'BRIEN, R. W. y WHITE, L. R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2, **74**, 1607 (1978).

- O'BRIEN, R. W., *Adv. in Colloid and Interface Sci.* **16**, 281 (1982).

- O'BRIEN, R. W. y PERRINS, W. T., *J. Colloid Interface Sci.* **99**, 20 (1984).

- O'BRIEN, R. W., *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 234 (1991).

- O'KONSKI, C. T. y PYTKOWICZ, R. M., J. Am. Chem. Soc. **79** (1957).

- ONCLEY, J. L., *Chem. Rev.* **30**, 433 (1942).

- PROVENCHER, S. W., *Comput. Physics Commun.* **27**, 213 (1982).

- ROSEN, D., BIGNALL, R., WISSE, J. D. M. y VAN der DRIFT, A. C. M., *J. Phys. E.* **2**, 22 (1969).

- ROSEN, L. A. y SAVILLE, D. A., *J. Colloid Interface Sci.* **140**, 82 (1990).

- ROSEN, L. A. y SAVILLE, D. A., *Langmuir* 7, 36 (1991).

- ROSEN, L.A. y SAVILLE, D. A., *J. Colloid Interface Sci.* **149**, 542 (1992).

- RUSSELL, W. B., SAVILLE, D. A. y SCHOWALTER, W. R., "Colloidal Dispersions". Cambridge University Press, Cambridge (1989).

- SAKAMOTO, M., KANDA, H., HAYAKAWA, R. y WADA, Y., *Biopolymers* **15**, 879 (1976).

- SAKAMOTO, M., HAYAKAWA, R. y WADA, Y., *Biopolymers* **17**, 1507 (1978).

- SALCEDO, J., Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1988).

- SASAKI, S., ISHIKAWA, A. y HANAI, T., *Biophys. Chem.* **14**, 45 (1981).

- SAUER, B., STOCK, R. S., LIM, K. y RAY, W. H., *J. Appl. Polymer Sci.* **39**, 2419 (1990).

- SAVILLE, D. A., J. *Colloid Interface Sci.* **91**, 34 (1983).

- SCHURR, J. M., *J. Phys. Chem.* **68**, 2407 (1964).

- SCHWAN, H. P., "Physical Techniques in Biological Research", Vol.6. Nastuk, W. L. (Ed.), Academic Press, New York (1963).

- SCHWAN, H. P., *Biophysik* **3**, 181 (1966).

- SCHWAN, H. P., *Ann. New York Acad. Sci.* **148**, 191 (1968).

- SCHWARZ, G., *J. Phys. Chem.* **66**, 2636 (1962).

- SHAH, M. J., *J. Phys. Chem.* **67** (1965).

- SHAW, D. J., "Introduction to Colloid and Surface Chemistry". Butterworths, London (1970).

- SPRINGER, M.M., Ph. D. Thesis. Wageningen University (1979).

- SPRINGER, M. M., KORTEWEG, A. y LYKLEMA, J., *J. Electroanal. Chem.* **153**, 55 (1983).

- STERN, Z. O., *Elektrochem.* **30**, 508 (1924).

- TAKASHIMA, S., *Biochem. Biophys. Acta* **79**, 531 (1964).

- TAMAMUSHI, R. y TAKAHASHI, K., *Electroanal. Chem. & Interf. Electrochem.* **50**, 277 (1974).

- VAN den HOVEN, Th. J. J. y BIJSTERBOSCH, B. H., *Colloids Surf.* **22**, 187 (1987).

- VAN der PUT, A. G. y BIJSTERBOSCH, B. H., *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 512 (1980).

- VAN der PUT, A. G. y BIJSTERBOSCH, B. H., *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 499 (1983).

- VAN der TOW, F. y MANDEL, M., *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1336 (1971).

- VAN der TOW, F., MANDEL, M., HONIJK, D. D. y VERHOOG, H. G. F., *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1343 (1971).

- VAN der TOW, F., SELIER, G. y MANDEL, M., *J. Phys. E.* **8**, 844 (1975).

- VAN LEEUWEN, H. P., *Electrochim. Acta* **23**, 207 (1978).

- VOEGTLI, L. P. y ZUKOSKI IV, C. F., *J. Colloid Interface Sci.* **141**, 92 (1991).

- VOGEL, E. y PAULY, H., *J. Chem. Phys.* **89**, 3823 (1988a).

- VOGEL, E. y PAULY, H., *J. Chem. Phys.* **89**, 3830 (1988b).

- WATTERSON, I. G. y WHITE, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2, **77**, 1115 (1981).

- WILLIAMS, G. y WATTS, D. C., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).

- YOUNG, S. E. y GRANT, E. H., *J. Phys. E.* **1**, 429 (1968).

- ZUKOSKI IV, C. F. y SAVILLE, D. A., *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 322 (1985).

- ZUKOSKI IV, C. F. y SAVILLE, D. A., *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 32 (1986a).

- ZUKOSKI IV, C. F. y SAVILLE, D. A., *J. Colloid Interface Sci.* **114**, 45 (1986b).

APENDICE I.

APENDICE I: RESOLUCION NUMERICA DEL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES DE LA TEORIA DW DE LA RESPUESTA DIELECTRICA Y DE LA CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE PARTICULAS COLOIDALES.

I. CASO DE FRECUENCIAS NO NULAS.

I.1. METODO NUMERICO.

Volvamos sobre el sistema general de ecuaciones visto en el Apdo.II.5.2.a, que por comodidad representamos de nuevo:

$$\nabla^2\Phi_j(\mathbf{r})+\frac{i\omega\lambda_j}{K_BT}\,[\delta\Psi(\mathbf{r})+\Phi_j(\mathbf{r})+\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}]=\frac{z_je}{K_BT}\,\nabla\Psi^{(o)}(\mathbf{r})\cdot\left[\nabla\Phi_j(\mathbf{r})+\frac{\lambda_j\mathbf{u}(\mathbf{r})}{z_je}+\mathbf{E}\right]\qquad(j=1,2,...,N)$$

[II.89]

$$\nabla^2\delta\Psi(\mathbf{r})-\frac{e^2}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_oK_BT}\sum_{j=1}^{N}z_j^2n_j^{(o)}(\mathbf{r})[\delta\Psi(\mathbf{r})+\Phi_j(\mathbf{r})+\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}]=0$$

[II.90]

$$\nabla^2[\nabla\times\mathbf{u}(\mathbf{r})]=\left\lceil\frac{e^2}{\eta K_BT}\right\rceil\nabla\Psi^{(o)}(\mathbf{r})\times\sum_{j=1}^{N}n_j^{(o)}(\mathbf{r})\,z_j^2\,[\nabla\Phi_j(\mathbf{r})+\mathbf{E}]$$

[II.91]

La respuesta de una suspensión diluida al campo aplicado puede expresarse en términos del comportamiento asintótico o de campo lejano de las funciones $\delta\Psi$ y Φ_j (j=1,2,...,N) para una partícula aislada (DeLACEY y WHITE, 1981). Dado que el potencial no perturbado $\Psi^{(o)}(\mathbf{r})$ decae exponencialmente desde la superficie de la partícula hacia la disolución en una longitud del orden de κ^{-1}, se puede comprobar que lejos de la partícula fuera de la doble capa, los segundos miembros de las ecs.[II.89] y [II.91] son nulos. De este modo, las funciones $\delta\Psi$ y Φ_j (j=1,2,...,N) se comportan asintóticamente según la ecuación:

$$\nabla^2\chi(\mathbf{r})-[A]\chi(\mathbf{r})=0 \qquad [A.I.1]$$

donde χ es el vector columna:

$$\chi(\mathbf{r})=\begin{pmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}) \\ \Phi_2(\mathbf{r}) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Phi_N(\mathbf{r}) \\ \delta\Psi(\mathbf{r})+\mathbf{E}\cdot\mathbf{r} \end{pmatrix} \qquad [A.I.2]$$

y [A] es una matriz de la forma:

$$[A]=\begin{pmatrix} -\frac{i\omega\lambda_1}{K_BT} & 0 & \cdots & 0 & -\frac{i\omega\lambda_1}{K_BT} \\ 0 & -\frac{i\omega\lambda_2}{K_BT} & \cdots & 0 & -\frac{i\omega\lambda_2}{K_BT} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & -\frac{i\omega\lambda_N}{K_BT} & -\frac{i\omega\lambda_N}{K_BT} \\ \beta_1 & \beta_2 & \cdots & \beta_N & \kappa^2 \end{pmatrix} \qquad [A.I.3]$$

con:

$$\beta_j=\frac{e^2}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\, n_j^{\infty} z_j^2 \qquad (j=1,2,\ldots,N)$$

$$\kappa^2=\sum_{j=1}^{N}\beta_j \qquad [A.I.4]$$

y donde λ_j y κ son el coeficiente de arrastre de la especie iónica j-ésima y el inverso de la longitud de Debye-Hückel (ver ec.[II.8]), respectivamente.

El acoplamiento entre $\delta\Psi$ y Φ_j (j=1,2,...,N) puede ser eliminado de las ecuaciones. Para ello se construye un nuevo vector columna $\mathbf{X}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{X}(\mathbf{r})=[R]^{-1}\chi(\mathbf{r}) \qquad [A.I.5]$$

donde la matriz [R] diagonaliza a la matriz [A], *i.e.*,

$$[R]^{-1}[A]\,[R]=\mathrm{diag}[\alpha_0,\alpha_1,...,\alpha_N] \qquad [A.I.6]$$

donde α_j (j=0,1,...,N) son los autovalores de la matriz [A], y satisfacen la ecuación característica $|[A]-\alpha[I]|=0$, siendo [I] la matriz identidad. Se puede demostrar que los autovalores son:

$$\alpha_o(\omega)=0$$
$$\alpha_j(\omega)\neq 0 \quad (j=1,2,...,N) \qquad [A.I.7]$$

para frecuencias no nulas. Para frecuencia $\omega=0$, los autovalores son:

$$\alpha_j(0)=0 \quad (j=0,1,...,N-1)$$
$$\alpha_N(0)=\kappa^2 \qquad [A.I.7']$$

A partir de la ec.[A.I.5], la ec.[A.I.1] se desacopla para dar una serie de ecuaciones en las componentes $X_j(\mathbf{r})$ de $\mathbf{X}(\mathbf{r})$:

$$\nabla^2 X_j(\mathbf{r}) - \alpha_j X_j(\mathbf{r})=0 \qquad (j=0,1,\ldots,N) \qquad [A.I.8]$$

Para $\alpha_j\neq 0$, la solución para $X_j(\mathbf{r})$ es de tipo exponencial decreciente. Si $\alpha_j=0$, $X_j(\mathbf{r})$ satisface la ecuación de Laplace y su solución decaerá según una ley inversa de una

potencia. Vamos a simbolizar a partir de ahora con la notación $X_j(\mathbf{r})$ (j=0,1,...,N) al conjunto de soluciones fundamentales decrecientes de la ec.[A.I.8]. Entonces el comportamiento asintótico de $\delta\Psi$ y Φ_j (j=1,2,...,N) vendrá dado por:

$$\chi(\mathbf{r}) \approx [R] \cdot \begin{pmatrix} C_o X_o(\mathbf{r}) \\ C_1 X_1(\mathbf{r}) \\ \dots \\ \dots \\ C_N X_N(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \qquad [A.I.9]$$

donde las constantes C_j (j=0,1,...,N) se determinan resolviendo el conjunto completo de ecuaciones desde la zona asintótica hasta la superficie de deslizamiento de la partícula, en donde deben verificarse las correspondientes condiciones de contorno (ver Apdo.II.5).

Para frecuencias no nulas, la solución $X_o(\mathbf{r})$ dada su ley de decaimiento de tipo inverso de una potencia, será el término dominante para grandes valores de $|\mathbf{r}|$ en las expresiones para $\Phi_j(\mathbf{r})$ (j=1,2,...,N) y $\delta\Psi(\mathbf{r})+\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}$ (ver ec.[A.I.2]) dadas en la ec.[A.I.8]. Por tanto, la contribución del término $C_oX_o(\mathbf{r})$ a cada función $\Phi_j(\mathbf{r})$ (j=1,2,...,N) y a $\delta\Psi(\mathbf{r})+\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}$, vendrá dada por la primera columna de la matriz [R] cuyas componentes son (ver Apéndice 1 en DeLACEY y WHITE, 1981):

$$R_{ko}=-1 \qquad (k=0,1,...,N-1)$$
$$R_{No}=1 \qquad [A.I.10]$$

Llegamos así a un resultado importante para frecuencias no nulas. La contribución dominante, asociada a la ley decreciente con el inverso de una potencia, para las expresiones asintóticas de $\Phi_j(\mathbf{r})$ (j=1,2,...,N) tiene el mismo valor en todas ellas, y es igual y de signo contrario, a la correspondiente a la expresión asintótica de $\delta\Psi(\mathbf{r})+\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}$. El caso $\omega=0$, dada la anulación de los primeros N autovalores (ver Ec.[A.I.7']) será tratado de forma independiente más adelante.

Para el caso de simetría esférica, el comportamiento asintótico de las funciones $\phi_j(r)$ (j=1,2,...,N) y $\psi(r)$ está dado por:

$$\begin{pmatrix} \phi_1(r) \\ \phi_2(r) \\ \cdots \\ \cdots \\ \phi_N(r) \\ \psi(r) \end{pmatrix} \approx [R] \cdot \begin{pmatrix} C_o x_o(r) \\ C_1 x_1(r) \\ \cdots \\ \cdots \\ C_{N-1} x_{N-1}(r) \\ C_N x_N(r) \end{pmatrix} \qquad [A.I.11]$$

donde se han tenido en cuenta las ecs.[II.102,103], [A.I.2,8] y la ecuación de conexión $X_j(\mathbf{r})=(\mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{r}})x_j(r)$. Ahora las funciones $x_j(r)$ satisfacen la ecuación:

$$L\, x_j(r)-\alpha_j x_j(r)=0 \qquad [A.I.12]$$

siendo L el operador diferencial definido en la ec.[II.110]. Las soluciones fundamentales para frecuencias no nulas se eligen de la siguiente forma:

$$x_o(r)=\frac{1}{r^2}$$

$$x_j(r)=-\frac{d}{dr}\left[\frac{\exp[-(\alpha_j)^{1/2}(r-a)]}{r}\right] \quad (j=1,2,...,N) \qquad [A.I.13]$$

donde el signo de $(\alpha_j)^{1/2}$ se toma de modo que $\mathrm{Re}(\alpha_j)^{1/2}\geq 0$.

La forma asintótica de la función F(r) a partir de la ec.[II.107] es (O'BRIEN y WHITE, 1978):

$$F(r) \approx C_{N+1}+\frac{C_{N+2}}{r^2}+\vartheta(e^{-\kappa r}) \qquad [A.I.14]$$

Todas las funciones $\phi_j(r)$ (j=1,2,...,N), $\psi(r)$ y F(r) son en general funciones complejas, *i.e.*,

$$\phi_j(r)=\phi_j'(r)+i\ \phi_j''(r) \qquad (j=1,2,...,N)$$
$$\psi(r)=\psi'(r)+i\ \psi''(r) \qquad [A.I.15]$$
$$F(r)=F'(r)+i\ F''(r)$$

Los coeficientes asintóticos C_j (j=0,1,...,N+2) son también complejos así como la movilidad μ:

$$\mu=\mu'+i\ \mu''$$
$$C_j=c_{2j+1}+i\ c_{2j+2} \qquad (j=0,1,...,N+2) \qquad [A.I.16]$$

Podemos obtener el conjunto de ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno para las funciones componentes, sustituyendo la ec.[A.I.15] en las ecs.[II.105-107] y [II.113-114] respectivamente. El resultado es un conjunto de dos ecuaciones diferenciales lineales, no homogéneas, acopladas de 4º orden y 2N+2 de 2º orden, para las 2N+4 funciones componentes. Existen por tanto 2N+6 soluciones linealmente independientes del sistema homogéneo, que pueden obtenerse de la siguiente manera: para cada valor del índice k (k=1,2,...,2N+6) que designa las posibles soluciones, asignamos los coeficientes asintóticos c_j como:

$$^{(k)}c_j=\delta_{jk} \qquad (j=1,2,...,2N+6) \qquad [A.I.17]$$

donde δ_{jk} es Delta de Kröcneker: $\delta_{jk}=0$ si $j\neq k$ y $\delta_{jk}=1$ si j=k. Se comenzará en algún punto r_o tal que $\kappa(r_o-a)\gg 1$ para asegurarnos de que la forma asintótica dada en la ec.[A.I.11] es válida, y resolveríamos el conjunto de ecuaciones homogéneo asociado al sistema de ecuaciones [II.105-107] hasta el valor r=a. De este modo obtendríamos el conjunto de funciones complejas solución del sistema homogéneo: $[\{^{(k)}\phi_j(r)\},\ ^{(k)}\psi(r),\ ^{(k)}F(r)]$, en el cual los valores iniciales: $[\{^{(k)}\phi_j(r_o)\},\ ^{(k)}\psi(r_o),\ ^{(k)}F(r_o)]$ vendrían calculados a partir de las formas asintóticas expresadas en las ecs.[A.I.11,14] utilizando las ecs.[A.I.16-17].

Por otro lado, nos falta una solución particular del sistema de ecuaciones no

homogéneo completo, la cual podemos obtener de la forma (DeLACEY y WHITE, 1981):

$$\begin{pmatrix} \{^{(o)}\phi_j(r)\} \\ {}^{(o)}\psi(r) \\ {}^{(o)}F(r) \end{pmatrix} + \mu' \begin{pmatrix} \{^{(R)}\phi_j(r)\} \\ {}^{(R)}\psi(r) \\ {}^{(R)}F(r) \end{pmatrix} + \mu'' \begin{pmatrix} \{^{(I)}\phi_j(r)\} \\ {}^{(I)}\psi(r) \\ {}^{(I)}F(r) \end{pmatrix} \qquad [A.I.18]$$

utilizando todos los valores iniciales de todas las funciones como cero en $r=r_o$, y resolviendo el sistema no homogéneo completo desde $r=r_o$ hasta r=a (en el programa listado en el Apéndice II en vez de utilizar valores iniciales nulos como punto de partida para las funciones, se ha preferido utilizar para dichas funciones desarrollos asintóticos de orden $\vartheta(e^{-\kappa r})$ en la solución particular (véase Apéndice 2 en DeLACEY y WHITE, 1981); volveremos sobre ello más adelante).

En la ec[A.I.18], μ' y μ'' no se conocen todavía por lo que tenemos que calcular las tres soluciones particulares independientes de esta ecuación. Obtendremos [$\{^{(o)}\phi_j(r)\}$, $^{(o)}\psi(r)$, $^{(o)}F(r)$] haciendo μ' y μ'' cero en la ec.[II.105] y resolviendo el conjunto completo de ecuaciones inhomogéneo desde $r=r_o$ hasta r=a con todos los valores iniciales de las funciones cero o su correspondiente valor asintótico en $r=r_o$. Para la obtención de [$\{^{(R)}\phi_j(r)\}$, $^{(R)}\psi(r)$, $^{(R)}F(r)$] hacemos $\mu'=1$ en la ec.[II.105] y eliminamos el resto de términos inhomogéneos del sistema de ecuaciones completo, y resolvemos el conjunto de ecuaciones inhomogéneo resultante desde $r=r_o$ hasta r=a con el mismo criterio que antes para los valores iniciales. Finalmente para obtener [$\{^{(I)}\phi_j(r)\}$, $^{(I)}\psi(r)$, $^{(I)}F(r)$] hacemos $\mu''=1$ y repetimos el mismo procedimiento anterior. De este modo la solución descrita en la ec.[A.I.18] contendrá dos incógnitas: μ' y μ'' explícitamente, y decaerá exponencialmente hacia cero a través de la doble capa.

La solución general del sistema de ecuaciones completo: ecs.[II.105-107], se calculará como suma de una combinación lineal de las 2N+6 soluciones independientes del sistema homogéneo, y de una solución particular del sistema inhomogéneo completo. Esta solución general podría expresarse de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} \{\phi_j(r)\} \\ \psi(r) \\ F(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{^{(o)}\phi_j(r)\} \\ ^{(o)}\psi(r) \\ ^{(o)}F(r) \end{pmatrix} + \mu' \begin{pmatrix} \{^{(R)}\phi_j(r)\} \\ ^{(R)}\psi(r) \\ ^{(R)}F(r) \end{pmatrix} + \mu'' \begin{pmatrix} \{^{(I)}\phi_j(r)\} \\ ^{(I)}\psi(r) \\ ^{(I)}F(r) \end{pmatrix} + \sum_{k=1}^{2N+6} c_k \begin{pmatrix} \{^{(k)}\phi_j(r)\} \\ ^{(k)}\psi(r) \\ ^{(k)}F(r) \end{pmatrix} \qquad [A.I.19]$$

Los coeficientes incógnitas c_k (k=1,2,...,2N+6) se determinan exigiendo que la solución [A.I.19] satisfaga las condiciones de frontera (ec.[II.114]) en la superficie de deslizamiento. Sustituyendo la ec.[A.I.19] en la ec.[II.114] e igualando y separando partes reales e imaginarias, se obtiene un conjunto de 2N+6 ecuaciones lineales para los 2N+6 coeficientes c_k:

$$[M]\cdot\mathbf{c} = {}^{(o)}\mathbf{B} + \mu' {}^{(R)}\mathbf{B} + \mu'' {}^{(I)}\mathbf{B} \qquad [A.I.20]$$

donde la matriz [M] y los vectores ${}^{(o)}\mathbf{B}$, ${}^{(R)}\mathbf{B}$ y ${}^{(I)}\mathbf{B}$ están dados en el Apéndice 3 en (DeLACEY y WHITE, 1981), y **c** es el vector columna de coeficientes c_k. La solución de este sistema de ecuaciones lineales puede expresarse como:

$$\mathbf{c} = {}^{(o)}\mathbf{c} + \mu' \; {}^{(R)}\mathbf{c} + \mu'' \; {}^{(I)}\mathbf{c} \qquad [A.I.21]$$

donde:

$$^{(\alpha)}\mathbf{c} = [M]^{-1}.{}^{(\alpha)}\mathbf{B} \qquad [A.I.22]$$

Se puede demostrar que el coeficiente complejo $c_{2j+1}+ic_{2j+2}$ (j=0,1,...,N+2) definido anteriormente coincide con el coeficiente C_j que multiplica a la función $x_j(r)$ en la forma asintótica de las funciones $\phi_j(r)$ (j=1,2,...,N) y $\psi(r)$ (ec.[A.I.11]). El coeficiente C_o que aparece iunto a la contribución que decae según una ley inversa de una potencia tomará la forma:

$$C_o = c_1 + i\, c_2 \qquad [A.I.23]$$

Sin explicitar los cálculos (véase (DeLACEY y WHITE, 1981)), la respuesta

dieléctrica y la conductividad de una suspensión diluida, viene determinada exclusivamente a través de este coeficiente C_o que recibe el nombre de "coeficiente dipolar".

Aún nos quedan por determinar las componentes μ' y μ'' de la movilidad para tener una descripción completa de la respuesta de una partícula esférica aislada. Como ha sido suficientemente documentado (O'BRIEN y WHITE, 1978), el coeficiente asintótico C_{N+1} ha de ser nulo al considerar nula la fuerza neta que actúa sobre la partícula en la zona de frecuencias de interés. Por tanto, de las ecs.[A.I.16,21-22], obtenemos el siguiente par de ecuaciones lineales en las variables μ' y μ'':

$$\begin{aligned} {}^{(o)}c_{2N+3} + \mu' {}^{(R)}c_{2N+3} + \mu'' {}^{(I)}c_{2N+3} &= 0 \\ {}^{(o)}c_{2N+4} + \mu' {}^{(R)}c_{2N+4} + \mu'' {}^{(I)}c_{2N+4} &= 0 \end{aligned} \qquad [A.I.24]$$

Conocidas μ' y μ'', las ecs.[A.I.19,21] sirven para determinar completamente la respuesta de una partícula esférica aislada a un campo eléctrico alterno uniforme.

Veamos ahora qué expresiones proporciona la teoría DW para las magnitudes dieléctricas y de conductividad que definimos en el Apdo.II.5.3. La magnitud $\Delta K^*(\omega)$ tomaba la forma:

$$\Delta K^*(\omega)=\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)-i\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r'(\omega) \qquad [II.121]$$

Dado que los cálculos son muy extensos, nos limitaremos a exponer los resultados para las partes real e imaginaria de $\Delta K^*(\omega)$ como hacen los autores (DELACEY y WHITE, 1981):

$$\Delta\varepsilon_r'(\omega)= \frac{3\varepsilon_{rd}}{a^3}\left[c_1(\omega) - \frac{K^\infty}{\omega\varepsilon_o\varepsilon_{rd}} c_2(\omega) \right] \qquad [A.I.25]$$

$$\Delta K(\omega)+\omega\varepsilon_o\Delta\varepsilon_r''(\omega)= \frac{3}{a^3}\left[K^\infty c_1(\omega) + \omega\varepsilon_o\varepsilon_{rd}c_2(\omega)\right] \qquad [A.I.26]$$

Las ecs.[II.122-124] para las magnitudes $\Delta K_{eff}(\omega)$, ΔK^∞ e $\Delta\varepsilon_r''{}_{eff}(\omega)$ vendrán

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO

expresadas como:

$$\Delta K_{eff}(\omega)= \frac{3}{a^3}\,[K^{\infty} c_1(\omega)+\omega\varepsilon_o\varepsilon_{rd} c_2(\omega)]$$

$$\Delta K^{(o)} = \frac{3K^{\infty}}{a^3} \lim_{\omega\to 0} c_1(\omega) \qquad [A.I.27]$$

$$\Delta\varepsilon_r{}''_{eff}(\omega)= \frac{3}{a^3}\left\{ \frac{K^{\infty}}{\omega\varepsilon_o}\left[c_1(\omega) - \lim_{\omega\to 0} c_1(\omega)\right] + \varepsilon_{rd} c_2(\omega)\right\}$$

I.2. MATRICES [A] Y [R].

Como vimos en el Apartado anterior, la matriz [R] diagonaliza a la matriz [A]:

$$[R]^{-1}[A]\,[R]=\mathrm{diag}[\alpha_0,\alpha_1,...,\alpha_N] \qquad [A.I.6]$$

Para la ejecución de nuestro problema hemos de hallar los autovalores de [A]. Para ello se ha de resolver la ecuación característica: $\det[A-\alpha I]=0$. Para el caso más sencillo de sólo dos especies iónicas (N=2), los autovalores son:

$$\alpha_o(\omega)=0 \qquad [A.I.28]$$

y $\alpha_1(\omega)$ y $\alpha_2(\omega)$ vendrían dados como soluciones de la ecuación:

$$\alpha^2-\left[(\beta_1+\beta_2) - \frac{i\omega(\lambda_1+\lambda_2)}{K_B T}\right]\alpha -\left[\frac{\omega^2}{(K_B T)^2}\,\lambda_1\lambda_2+ \frac{i\omega}{K_B T}\,(\lambda_1\beta_2+\lambda_2\beta_1)\right]=0 \qquad [A.I.29]$$

Para N arbitrario, los autovalores se obtendrían como solución de la ecuación:

$$\alpha\left[\prod_{j=1}^{N}\left(\frac{i\omega\lambda_j}{K_BT}+\alpha\right)\right]\left[1-\sum_{j=1}^{N}\frac{\beta_j}{\left(\frac{i\omega\lambda_j}{K_BT}+\alpha\right)}\right]=0 \qquad [A.I.30]$$

siendo todos los α_j (j=1,2,...,N) distintos de cero para frecuencias no nulas, excepto α_o=0.

A partir de aquí, la matriz [R] cuyos vectores columna son los vectores propios ($\mathbf{R_o}$, $\mathbf{R_1}$,...,$\mathbf{R_N}$) asociados a dichos autovalores, satisfaría la ecuación $[[A]-\alpha_j[I]]\cdot\mathbf{R_j}=0$ (j=1,2,...,N). Las componentes de estos vectores propios tomarán la forma:

$$R_{kj}=-\frac{(i\omega\lambda_{k+1}/K_BT)}{[(i\omega\lambda_{k+1}/K_BT)+\alpha_j]}R_{Nj} \qquad \begin{matrix}(k=0,1,...,N-1)\\(j=0,1,...,N)\end{matrix} \qquad [A.I.31]$$

Por norma general, los vectores columna han de estar normalizados, *i.e.*,

$$\sum_{k=0}^{N} R_{kj}\,R_{kj}^{*}=1 \qquad [A.I.32]$$

El signo "*" se refiere a magnitud compleja conjugada. De la ec.[A.I.32] se pueden determinar los R_{Nj} que aparecen en la ec.[A.I.31]. Sin embargo, no es necesario normalizar a la unidad. El criterio seguido por DeLacey y White (DeLACEY y WHITE, 1981) para el primer vector columna R_o (asociado al autovalor α_o=0), fue normalizarlo al valor N+1, eligiendo así R_{No}=1. Para el resto de las columnas se pueden seguir criterios parecidos o distintos, lo importante por razones numéricas es que todos los elementos de [R] sean de órdenes similares. Dadas las complicaciones numéricas que acarrea un inadecuado criterio de normalización, hemos probado con varios, tales como normalizar a la unidad el resto de las columnas o asignar valores unitarios a todos los R_{Nj} (j=1,2,...,N). Finalmente se introdujo un parámetro de normalización (FNORM(j) (j=1,2...,N)) cuya única limitación tenía que ser la de no anularse cuando $\omega\rightarrow 0$, si le admitíamos alguna dependencia con la frecuencia. No obstante, en los casos analizados, la normalización más sencilla a la unidad para las restantes columnas ha proporcionado en general resultados satisfactorios. Como puede verse en el Apéndice 1 en DELACEY y WHITE (1981) los casos de degeneración no

suponen tampoco problemas para la construcción de la matriz [R], aunque nosotros no hemos trabajado con autovalores degenerados.

I.3. TRANSFORMACIONES.

La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales tal y como aparece expresado en las ecs.[II.105-107] es poco menos que imposible en el sentido de los numerosos problemas numéricos que surgen a la hora de integrar las ecuaciones. Esto es así debido a la enorme diferencia en órdenes de magnitud que puede surgir entre algunos términos de las ecuaciones así como para diversas frecuencias en los extremos del barrido. Por otro lado, la diferente dimensionalidad de las magnitudes que intervienen exige un correcto control en cada paso y en cada operación para no alterar de forma anárquica la dimensión de muchos términos. A la vista de éstos y otros problemas asociados, lo usual es trabajar con funciones y magnitudes adimensionales que nos permitan manejarnos con números razonables, sin peligro de incorrecciones dimensionales.

I.3.1. SISTEMA DE ECUACIONES.

En primer lugar vamos a expresar el sistema de ecuaciones diferenciales [II.105-107] para partícula esférica considerando las partes real e imaginaria de las magnitudes complejas que intervienen:

$$\frac{d^2\phi_j'}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\phi_j'}{dr}-\frac{2}{r^2}\phi_j'-\frac{\omega\lambda_j}{K_BT}\phi_j''-\frac{\omega\lambda_j}{K_BT}\psi''=\frac{z_je}{K_BT}\left(\frac{d\Psi^{(o)}}{dr}\right)\left[\frac{d\phi_j'}{dr}-\frac{\lambda_j}{z_je}\mu'-\frac{2\lambda_j}{z_jer}F'+1\right]$$

$$(j=1,2,\ldots,N)$$

$$\frac{d^2\phi_j''}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\phi_j''}{dr}-\frac{2}{r^2}\phi_j''+\frac{\omega\lambda_j}{K_BT}\phi_j'+\frac{\omega\lambda_j}{K_BT}\psi'=\frac{z_je}{K_BT}\left(\frac{d\Psi^{(o)}}{dr}\right)\left[\frac{d\phi_j''}{dr}-\frac{\lambda_j}{z_je}\mu''-\frac{2\lambda_j}{z_jer}F''\right]$$

$$(j=1,2,\ldots,N)$$

$$\frac{d^2\psi'}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\psi'}{dr}-\frac{2}{r^2}\psi'-\frac{e^2}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\sum_{j=1}^{N} z_j^2 n_j^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{z_j e}{K_B T}\right)\Psi^{(o)}\right](\phi_j'+\psi')=0$$

$$\frac{d^2\psi''}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\psi''}{dr}-\frac{2}{r^2}\psi''-\frac{e^2}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\sum_{j=1}^{N} z_j^2 n_j^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{z_j e}{K_B T}\right)\Psi^{(o)}\right](\phi_j''+\psi'')=0$$

$$\frac{d^4F'}{dr^4}+\frac{4}{r}\frac{d^3F'}{dr^3}-\frac{4}{r^2}\frac{d^2F'}{dr^2}=-\frac{e^2}{\eta K_B T}\left(\frac{d\Psi^{(o)}}{dr}\right)\sum_{j=1}^{N} z_j^2 n_j^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{z_j e}{K_B T}\right)\Psi^{(o)}\right]\left(\frac{\phi_j'}{r}+1\right)$$

$$\frac{d^4F''}{dr^4}+\frac{4}{r}\frac{d^3F''}{dr^3}-\frac{4}{r^2}\frac{d^2F''}{dr^2}=-\frac{e^2}{\eta K_B T}\left(\frac{d\Psi^{(o)}}{dr}\right)\sum_{j=1}^{N} z_j^2 n_j^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{z_j e}{K_B T}\right)\Psi^{(o)}\right]\left(\frac{\phi_j''}{r}\right)$$

[A.I.33]

Dado que ϕ_j (j=1,2,...,N) y ψ tienen dimensiones de longitud y F dimensiones de movilidad por longitud, nuestro particular conjunto de transformaciones ha sido el siguiente:

$$x=\kappa r$$

$$\tilde{\phi}_j'=\kappa\phi_j', \qquad \tilde{\phi}_j''=\kappa\phi_j''$$

$$\tilde{\psi}'=\kappa\psi', \qquad \tilde{\psi}''=\kappa\psi''$$

$$\tilde{\Psi}^{(o)}=\frac{e}{K_B T}\Psi^{(o)}$$

[A.I.34]

$$\tilde{\mu}'=\frac{\eta e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\mu', \qquad \tilde{\mu}''=\frac{\eta e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\mu''$$

$$\tilde{\Lambda}_j = \frac{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{z_j e^2 \eta}\,\lambda_j \qquad (j=1,2,\ldots,N)$$

$$\tilde{F}' = \frac{\kappa\eta e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\,F', \qquad \tilde{F}'' = \frac{\kappa\eta e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\,F''$$

$$\tilde{c}_j = \frac{c_j}{\sum_{j=1}^{N} c_j z_j^2} = \frac{n_j^{\infty}}{\sum_{j=1}^{N} n_j^{\infty} z_j^2} \qquad (j=1,2,\ldots,N)$$

En esta última expresión, c_j es la concentración molar de la especie iónica j-ésima, y está relacionada con n_j^{∞}, número de iones de la especie iónica j-ésima por unidad de volumen en la solución lejos de la partícula, mediante la relación: $n_j^{\infty}=10^3 N_A c_j$.

Las transformaciones [A.I.34] nos conducen al siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales, transformado de [A.I.33]:

$$\frac{d^2\tilde{\phi}_j'}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d\tilde{\phi}_j'}{dx}-\frac{2}{x^2}\tilde{\phi}_j'-\frac{\omega\lambda_j}{K_B T\kappa^2}\tilde{\phi}_j''-\frac{\omega\lambda_j}{K_B T\kappa^2}\tilde{\psi}''=z_j\left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx}\right)\left[\frac{d\tilde{\phi}_j'}{dx}-\tilde{\Lambda}_j\tilde{\mu}'-\frac{2}{x}\tilde{\Lambda}_j\tilde{F}'+1\right]$$

$$\frac{d^2\tilde{\phi}_j''}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d\tilde{\phi}_j''}{dx}-\frac{2}{x^2}\tilde{\phi}_j''+\frac{\omega\lambda_j}{K_B T\kappa^2}\tilde{\phi}_j'+\frac{\omega\lambda_j}{K_B T\kappa^2}\tilde{\psi}'=z_j\left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx}\right)\left[\frac{d\tilde{\phi}_j''}{dx}-\tilde{\Lambda}_j\tilde{\mu}''-\frac{2}{x}\tilde{\Lambda}_j\tilde{F}''\right]$$

$$\frac{d^2\tilde{\psi}'}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d\tilde{\psi}'}{dx}-\frac{2}{x^2}\tilde{\psi}'-\sum_{j=1}^{N} z_j^2\tilde{c}_j\exp\left[-z_j\tilde{\Psi}^{(o)}\right]\left(\tilde{\phi}_j'+\tilde{\psi}'\right)=0$$

$$\frac{d^2\tilde{\psi}''}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d\tilde{\psi}''}{dx}-\frac{2}{x^2}\tilde{\psi}''-\sum_{j=1}^{N} z_j^2\tilde{c}_j\exp\left[-z_j\tilde{\Psi}^{(o)}\right]\left(\tilde{\phi}_j''+\tilde{\psi}''\right)=0$$

$$\frac{d^4\tilde{F}'}{dx^4}+\frac{4}{x}\frac{d^3\tilde{F}'}{dx^3}-\frac{4}{x^2}\frac{d^2\tilde{F}'}{dx^2}=-\left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx}\right)\sum_{j=1}^{N} z_j^2\,\tilde{c}_j\exp\left[-z_j\tilde{\Psi}^{(o)}\right]\left(\frac{\tilde{\Phi}_j'}{x}+1\right)$$

$$\frac{d^4\tilde{F}''}{dx^4}+\frac{4}{x}\frac{d^3\tilde{F}''}{dx^3}-\frac{4}{x^2}\frac{d^2\tilde{F}''}{dx^2}=-\left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx}\right)\sum_{j=1}^{N} z_j^2\,\tilde{c}_j\exp\left[-z_j\tilde{\Psi}^{(o)}\right]\left(\frac{\tilde{\Phi}_j''}{x}\right) \qquad [A.I.35]$$

I.3.2. RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO.

El comportamiento asintótico de las funciones $\tilde{\Phi}_j(x)$ $(j=1,2,...,N)$ y $\tilde{\Psi}(x)$ estará dado por:

$$\begin{pmatrix}\tilde{\Phi}_1\\ \tilde{\Phi}_2\\ \cdots\\ \tilde{\Phi}_N\\ \tilde{\Psi}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}R_{oo} & R_{o1} & \cdots & R_{oN}\\ R_{1o} & R_{11} & \cdots & R_{1N}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ R_{No} & R_{N1} & \cdots & R_{NN}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\tilde{C}_o\tilde{x}_o\\ \tilde{C}_1\tilde{x}_1\\ \cdots\\ \tilde{C}_{N-1}\tilde{x}_{N-1}\\ \tilde{C}_N\tilde{x}_N\end{pmatrix} \qquad [A.I.36]$$

donde:

$$\tilde{C}_j=\kappa^3 C_j \qquad (j=0,1,...,N) \qquad [A.I.37]$$

y,

$$\tilde{x}_j=\frac{x_j}{\kappa^2} \qquad (j=0,1,...,N) \qquad [A.I.38]$$

estando C_j y x_j definidos en las ecs.[A.I.11] y [A.I.13] respectivamente. El comportamiento asintótico para $\tilde{F}(x)$ es:

$$\tilde{F}(x)=\tilde{C}_{N+1}+\frac{\tilde{C}_{N+2}}{x^2} \qquad [A.I.39]$$

donde nuestras constantes $\tilde{C}_{N+1}$ y $\tilde{C}_{N+2}$ se relacionan con las C_{N+1} y C_{N+2} de la ec.[A.I.14] mediante las transformaciones:

$$\tilde{C}_{N+1}=\frac{\kappa\eta e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}C_{N+1}$$

$$\tilde{C}_{N+2}=\frac{\kappa^3\eta e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}C_{N+2} \qquad [A.I.40]$$

Para hallar las 2N+6 soluciones linealmente independientes del sistema homogéneo seguiríamos los pasos del método descrito en el Apdo.I.1. Los valores iniciales en x_o, con $x_o \gg \kappa a$, de las formas asintóticas de estas soluciones se expresarían como:

$$[\{^{(k)}\tilde{\phi}_j(x_o)\}, {}^{(k)}\tilde{\psi}(x_o), {}^{(k)}\tilde{F}(x_o)] \quad (j=1,2,...,N),\ (k=1,2....,2N+6) \qquad [A.I.41]$$

Las relaciones entre estas soluciones transformadas y las que aparecen en el Apdo.I.1 son:

$$^{(k)}\tilde{\phi}_j=\frac{1}{\kappa^2}{}^{(k)}\phi_j, \qquad {}^{(k)}\tilde{\psi}=\frac{1}{\kappa^2}{}^{(k)}\psi, \qquad {}^{(k)}\tilde{F}=\frac{\eta e}{\kappa^2\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{}^{(k)}F \qquad (k=1,2,...,2N+2)$$

$$^{(k)}\tilde{\phi}_j=\frac{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\eta e}{}^{(k)}\phi_j, \qquad {}^{(k)}\tilde{\psi}=\frac{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\eta e}{}^{(k)}\psi, \qquad {}^{(k)}\tilde{F}={}^{(k)}F \qquad (k=2N+3,2N+4)$$

$$^{(k)}\tilde{\phi}_j=\frac{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\kappa^2\eta e}{}^{(k)}\phi_j, \qquad {}^{(k)}\tilde{\psi}=\frac{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\kappa^2\eta e}{}^{(k)}\psi, \qquad {}^{(k)}\tilde{F}=\frac{1}{\kappa^2}{}^{(k)}F \qquad (k=2N+5,2N+6)$$

[A.I.42]

cuya particular adimensionalización no es más que un recurso matemático que por un lado nos lleva sin"perder dimensiones" a unas funciones solución generales con sus correctas dimensiones físicas, y por otro, al mantenimiento de expresiones importantes en la resolución numérica del sistema de ecuaciones, pero ahora para magnitudes adimensionales,

con la misma forma explícita que expresiones no transformadas de interés. No debemos olvidar que las magnitudes de [A.I.42] son en general complejas siendo inmediato obtener sus partes real e imaginaria.

Finalmente los valores asintóticos en $x_o \gg \kappa a$ transformados que encontramos para estas funciones solución son:

$$\begin{array}{cccccccccc} & k=1 & k=2 & \cdots & k=2N+1 & k=2N+2 & k=2N+3 & k=2N+4 & k=2N+5 & k=2N+6 \\ \left(\right. & R_{oo}\tilde{x}_o(x_0) & iR_{oo}\tilde{x}_o(x_o) & \cdots & R_{oN}\tilde{x}_N(x_o) & iR_{oN}\tilde{x}_N(x_o) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & R_{No}\tilde{x}_o(x_o) & iR_{No}\tilde{x}_o(x_o) & \cdots & R_{NN}\tilde{x}_N(x_o) & iR_{NN}\tilde{x}_N(x_o) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & i & 1/x_o^2 & i/x_o^2 \end{array} \left. \right) \qquad [A.I.43]$$

en donde después de operar en la ec.[A.I.13] y teniendo en cuenta la ec.[A.I.38], $\tilde{x}_j$ (j=0,1,...,N) puede expresarse como:

$$\tilde{x}_o(x)= \frac{1}{x^2}$$

$$\tilde{x}_j(x)=\left[\frac{1+x\kappa^{-1}(\alpha_j)^{1/2}}{x^2} \right] \exp\left[- \kappa^{-1}(\alpha_j)^{1/2}(x-\kappa a) \right] \qquad (j=1,2,...,N) \qquad [A.I.44]$$

La solución general del sistema homogéneo, partiendo de estos valores asintóticos iniciales para las funciones transformadas y, después de resolver el sistema de ecuaciones homogéneo completo, sería:

$$\tilde{\Phi}_{jh}=\sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k{}^{(k)}\tilde{\Phi}_j \qquad (j=1,2,...,N)$$

$$\tilde{\Psi}_h=\sum_{k=1}^{2N+6} \tilde{c}_k{}^{(k)}\tilde{\Psi}$$

$$\tilde{F}_h=\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k{}^{(k)}\tilde{F} \qquad [A.I.45]$$

donde los coeficientes $\tilde{c}_k$ (k=1,2,...,2N+6) se relacionan con las constantes complejas $\tilde{C}_k$ de la ecuación [A.I.37] mediante:

$$\tilde{C}_k=\tilde{c}_{2k+1}+i\,\tilde{c}_{2k+2} \qquad (k=0,1,...,N+2) \qquad [A.I.46]$$

I.3.3. SOLUCION PARTICULAR.

La solución particular (ver Apdo.I.1) puede expresarse como:

$$\begin{pmatrix}\{\tilde{\Phi}_{jp}\}\\ \tilde{\Psi}_p\\ \tilde{F}_p\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\{{}^{(o)}\tilde{\Phi}_j\}\\ {}^{(o)}\tilde{\Psi}\\ {}^{(o)}\tilde{F}\end{pmatrix}+\tilde{\mu}'\begin{pmatrix}\{{}^{(R)}\tilde{\Phi}_j\}\\ {}^{(R)}\tilde{\Psi}\\ {}^{(R)}\tilde{F}\end{pmatrix}+\tilde{\mu}''\begin{pmatrix}\{{}^{(I)}\tilde{\Phi}_j\}\\ {}^{(I)}\tilde{\Psi}\\ {}^{(I)}\tilde{F}\end{pmatrix} \qquad [A.I.47]$$

gracias a las transformaciones:

$${}^{(o)}\tilde{\Phi}_j=\kappa\,{}^{(o)}\Phi_j$$

$${}^{(R)}\tilde{\Phi}_j=\frac{\kappa\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\eta e}\,{}^{(R)}\Phi_j$$

$${}^{(I)}\tilde{\Phi}_j=\frac{\kappa\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\eta e}\,{}^{(I)}\Phi_j \qquad (j=1,2,...,N)$$

$${}^{(o)}\tilde{\Psi}=\kappa\,{}^{(o)}\Psi$$

$${}^{(R)}\tilde{\Psi}=\frac{\kappa\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\eta e}\,{}^{(R)}\Psi$$

$$ {}^{(I)}\tilde{\psi}=\frac{\kappa\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}{\eta e}\,{}^{(I)}\psi $$

$$ {}^{(o)}\tilde{F}=\frac{\kappa\eta e}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o K_B T}\,{}^{(o)}F $$

$$ {}^{(R)}\tilde{F}=\kappa\,{}^{(R)}F $$

$$ {}^{(I)}\tilde{F}=\kappa\,{}^{(I)}F \qquad [A.I.48] $$

En este punto hay que hacer constar que todas las funciones transformadas de estos últimos Apartados son consecuencia de los criterios de adimensionalidad y de la elección concreta de las constantes de adimensionalización que hemos hecho. Manteniendo siempre el mismo criterio y en base a las transformaciones originales (ec.[A.I.34]), las soluciones adoptan la misma forma explícita que con las magnitudes sin transformar.

I.3.4. SOLUCION GENERAL Y CONDICIONES DE CONTORNO. MOVILIDAD Y COEFICIENTE DIPOLAR C_Q.

La solución general del sistema completo vendrá dada como suma de la solución particular más la general del sistema homogéneo. Después de todas las transformaciones que hemos realizado, la solución general puede expresarse como:

$$ \begin{pmatrix} \{\tilde{\phi}_j'+i\,\tilde{\phi}_j''\} \\ \tilde{\psi}'+i\,\tilde{\psi}'' \\ \tilde{F}'+i\,\tilde{F}'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{{}^{(o)}\tilde{\phi}_j'+i\,{}^{(o)}\tilde{\phi}_j''\} \\ {}^{(o)}\tilde{\psi}'+i\,{}^{(o)}\tilde{\psi}'' \\ {}^{(o)}\tilde{F}'+i\,{}^{(o)}\tilde{F}'' \end{pmatrix} + \tilde{\mu}' \begin{pmatrix} \{{}^{(R)}\tilde{\phi}_j'+i\,{}^{(R)}\tilde{\phi}_j''\} \\ {}^{(R)}\tilde{\psi}'+i\,{}^{(R)}\tilde{\psi}'' \\ {}^{(R)}\tilde{F}'+i\,{}^{(R)}\tilde{F}'' \end{pmatrix} + \tilde{\mu}'' \begin{pmatrix} \{{}^{(I)}\tilde{\phi}_j'+i\,{}^{(I)}\tilde{\phi}_j''\} \\ {}^{(I)}\tilde{\psi}'+i\,{}^{(I)}\tilde{\psi}'' \\ {}^{(I)}\tilde{F}'+i\,{}^{(I)}\tilde{F}'' \end{pmatrix} + \sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k \begin{pmatrix} \{{}^{(k)}\tilde{\phi}_j'+i\,{}^{(k)}\tilde{\phi}_j''\} \\ {}^{(k)}\tilde{\psi}'+i\,{}^{(k)}\tilde{\psi}'' \\ {}^{(k)}\tilde{F}'+i\,{}^{(k)}\tilde{F}'' \end{pmatrix} $$

[A.I.49]

Para hallar los coeficientes $\tilde{c}_k$ (k=1,2,...,2N+6) exigimos que la solución (ec.[A.I.49]) satisfaga las condiciones de contorno (ec.[II.114]) adecuadamente

transformadas para funciones y variables adimensionales, en la superficie de deslizamiento. Nuestra transformación nos conduce a las siguientes condiciones de contorno en x=κa:

$$\tilde{F}'(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}'}{2}\kappa a \quad , \quad \tilde{F}''(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}''}{2}\kappa a$$

$$\frac{d\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}'}{2}, \qquad \frac{d\tilde{F}''}{dx}(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}''}{2}$$

$$\frac{d\tilde{\phi}_j'}{dx}(\kappa a)= -1, \quad \frac{d\tilde{\phi}_j''}{dx}(\kappa a)= 0$$

$$\frac{d\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\tilde{\psi}'(\kappa a)= \frac{\varepsilon_{rd}-\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}}$$

$$\frac{d\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\tilde{\psi}''(\kappa a)= 0$$

[A.I.50]

La sustitución de la ec.[A.I.49] en la ec.[A.I.50] nos proporciona un sistema de ecuaciones lineales para los 2N+6 coeficientes $\tilde{c}_k$:

$$^{(o)}\tilde{F}'(\kappa a)+\tilde{\mu}'\,^{(R)}\tilde{F}'(\kappa a)+\tilde{\mu}''\,^{(I)}\tilde{F}'(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\,^{(k)}\tilde{F}'(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}'}{2}\kappa a$$

$$^{(o)}\tilde{F}''(\kappa a)+\tilde{\mu}'\,^{(R)}\tilde{F}''(\kappa a)+\tilde{\mu}''\,^{(I)}\tilde{F}''(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\,^{(k)}\tilde{F}''(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}''}{2}\kappa a$$

$$\frac{d\,^{(o)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}'\frac{d\,^{(R)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}''\frac{d\,^{(I)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\frac{d\,^{(k)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}'}{2}$$

$$\frac{d\,^{(o)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}'\frac{d\,^{(R)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}''\frac{d\,^{(I)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\frac{d\,^{(k)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a)= -\frac{\tilde{\mu}''}{2}$$

$$\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_j'}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}'\frac{d^{(R)}\tilde{\phi}_j'}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}''\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_j'}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\frac{d^{(k)}\tilde{\phi}_j'}{dx}(\kappa a)=-1$$

$$(j=1,2,\ldots,N)$$

$$\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_j''}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}'\frac{d^{(R)}\tilde{\phi}_j''}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}''\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_j''}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\frac{d^{(k)}\tilde{\phi}_j''}{dx}(\kappa a)=0$$

$$\frac{d^{(o)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}'\frac{d^{(R)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}''\frac{d^{(I)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\frac{d^{(k)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a)-$$

$$-\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\left\{{}^{(o)}\tilde{\psi}'(\kappa a)+\tilde{\mu}'\,{}^{(R)}\tilde{\psi}'(\kappa a)+\tilde{\mu}''\,{}^{(I)}\tilde{\psi}'(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\,{}^{(k)}\tilde{\psi}'(\kappa a)\right\}=\frac{\varepsilon_{rd}-\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}}$$

$$\frac{d^{(o)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}'\frac{d^{(R)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}''\frac{d^{(I)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\frac{d^{(k)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a)-$$

$$-\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\left\{{}^{(o)}\tilde{\psi}''(\kappa a)+\tilde{\mu}'\,{}^{(R)}\tilde{\psi}''(\kappa a)+\tilde{\mu}''\,{}^{(I)}\tilde{\psi}''(\kappa a)+\sum_{k=1}^{2N+6}\tilde{c}_k\,{}^{(k)}\tilde{\psi}''(\kappa a)\right\}=0$$

[A.I.51]

Este sistema puede expresarse como:

$$[\tilde{M}]\cdot\tilde{\mathbf{c}}={}^{(o)}\tilde{\mathbf{B}}+\tilde{\mu}'\,{}^{(R)}\tilde{\mathbf{B}}+\tilde{\mu}''\,{}^{(I)}\tilde{\mathbf{B}} \qquad [A.I.52]$$

y la solución $\tilde{\mathbf{c}}$ como:

$$\tilde{\mathbf{c}}={}^{(o)}\tilde{\mathbf{c}}+\tilde{\mu}'\,{}^{(R)}\tilde{\mathbf{c}}+\tilde{\mu}''\,{}^{(I)}\tilde{\mathbf{c}} \qquad [A.I.53]$$

con:

$${}^{(\alpha)}\tilde{\mathbf{c}}=[\tilde{M}]^{-1}\cdot{}^{(\alpha)}\tilde{\mathbf{B}} \qquad (\alpha=O,R,I) \qquad [A.I.54]$$

Las transformaciones seguidas imponen la siguiente forma a los elementos de la matriz $[\tilde{M}]$ y de los vectores columna ${}^{(o)}\tilde{\mathbf{B}}$, ${}^{(R)}\tilde{\mathbf{B}}$ y ${}^{(I)}\tilde{\mathbf{B}}$:

$$[\tilde{M}]=\begin{pmatrix} \tilde{M}_{11} & \tilde{M}_{12} & \cdots & \tilde{M}_{1,2N+6} \\ \tilde{M}_{21} & \tilde{M}_{22} & \cdots & \tilde{M}_{2,2N+6} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tilde{M}_{2N+6,1} & \tilde{M}_{2N+6,2} & \cdots & \tilde{M}_{2N+6,2N+6} \end{pmatrix}$$

$$\tilde{M}_{11}=\frac{d^{(1)}\tilde{\phi}_1'}{dx}(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{12}=\frac{d^{(2)}\tilde{\phi}_1'}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{1,2N+6}=\frac{d^{(2N+6)}\tilde{\phi}_1'}{dx}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{21}=\frac{d^{(1)}\tilde{\phi}_2'}{dx}(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{22}=\frac{d^{(2)}\tilde{\phi}_2'}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{2,2N+6}=\frac{d^{(2N+6)}\tilde{\phi}_2'}{dx}(\kappa a)$$

.....

$$\tilde{M}_{N1}=\frac{d^{(1)}\tilde{\phi}_N'}{dx}(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{N2}=\frac{d^{(2)}\tilde{\phi}_N'}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{N,2N+6}=\frac{d^{(2N+6)}\tilde{\phi}_N'}{dx}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{N+1,1}=\frac{d^{(1)}\tilde{\phi}_1''}{dx}(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{N+1,2}=\frac{d^{(2)}\tilde{\phi}_1''}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{N+1,2N+6}=\frac{d^{(2N+6)}\tilde{\phi}_1''}{dx}(\kappa a)$$

.....

$$\tilde{M}_{2N,1}=\frac{d^{(1)}\tilde{\phi}_N''}{dx}(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{2N,2}=\frac{d^{(2)}\tilde{\phi}_N''}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{2N,2N+6}=\frac{d^{(2N+6)}\tilde{\phi}_N''}{dx}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{2N+1,1}={}^{(1)}\tilde{F}'(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{2N+1,2}={}^{(2)}\tilde{F}'(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{2N+1,2N+6}={}^{(2N+6)}\tilde{F}'(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{2N+2,1}={}^{(1)}\tilde{F}''(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{2N+2,2}={}^{(2)}\tilde{F}''(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{2N+2,2N+6}={}^{(2N+6)}\tilde{F}''(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{2N+3,1}=\frac{d^{(1)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{2N+3,2}=\frac{d^{(2)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{2N+3,2N+6}=\frac{d^{(2N+6)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{2N+4,1}=\frac{d^{(1)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a) \qquad \tilde{M}_{2N+4,2}=\frac{d^{(2)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{2N+4,2N+6}=\frac{d^{(2N+6)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{2N+5,1}=\left[\frac{d^{(1)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a)-\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(1)}\tilde{\psi}'(\kappa a)\right]\ \ldots\ \tilde{M}_{2N+5,2N+6}=\left[\frac{d^{(2N+6)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a)-\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(2N+6)}\tilde{\psi}'(\kappa a)\right]$$

$$\tilde{M}_{2N+6,1}=\left[\frac{d^{(1)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a)-\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(1)}\tilde{\psi}''(\kappa a)\right]\ \ldots\ \tilde{M}_{2N+6,2N+6}=\left[\frac{d^{(2N+6)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a)-\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(2N+6)}\tilde{\psi}''(\kappa a)\right]$$

[A.I.55]

$${}^{(o)}\tilde{\mathbf{B}}=\begin{pmatrix}{}^{(o)}\tilde{B}_1\\ {}^{(o)}\tilde{B}_2\\ \cdots\\ {}^{(o)}\tilde{B}_{2N+6}\end{pmatrix}$$

$${}^{(o)}\tilde{B}_1=-1-\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_1'}{dx}(\kappa a)$$

$${}^{(o)}\tilde{B}_2=-1-\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_2'}{dx}(\kappa a)$$

.....

$${}^{(o)}\tilde{B}_N=-1-\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_N'}{dx}(\kappa a)$$

$${}^{(o)}\tilde{B}_{N+1}=-\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_1''}{dx}(\kappa a)$$

$${}^{(o)}\tilde{B}_{N+2}=-\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_2''}{dx}(\kappa a)$$

.....

$${}^{(o)}\tilde{B}_{2N}=-\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_N''}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(o)}\tilde{B}_{2N+1} = - \, ^{(o)}\tilde{F}'(\kappa a)$$

$$^{(o)}\tilde{B}_{2N+2} = - \, ^{(o)}\tilde{F}''(\kappa a)$$

$$^{(o)}\tilde{B}_{2N+3} = - \frac{d^{(o)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(o)}\tilde{B}_{2N+4} = - \frac{d^{(o)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(o)}\tilde{B}_{2N+5} = \left(\frac{\varepsilon_{rd}-\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}}\right) - \left[\frac{d^{(o)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\,^{(o)}\tilde{\psi}'(\kappa a)\right]$$

$$^{(o)}\tilde{B}_{2N+6} = - \left[\frac{d^{(o)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\,^{(o)}\tilde{\psi}''(\kappa a)\right] \qquad [A.I.56]$$

$$^{(R)}\tilde{\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} ^{(R)}\tilde{B}_1 \\ ^{(R)}\tilde{B}_2 \\ \cdots \\ ^{(R)}\tilde{B}_{2N+6} \end{pmatrix}$$

$$^{(R)}\tilde{B}_1 = - \frac{d\,^{(R)}\tilde{\phi}_1'}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(R)}\tilde{B}_2 = - \frac{d\,^{(R)}\tilde{\phi}_2'}{dx}(\kappa a)$$

.....

$$^{(R)}\tilde{B}_N = - \frac{d\,^{(R)}\tilde{\phi}_N'}{dx}(\kappa a)$$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{N+1} = - \frac{d\,{}^{(R)}\tilde{\phi}_1''}{dx}(\kappa a) $$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{N+2} = - \frac{d\,{}^{(R)}\tilde{\phi}_2''}{dx}(\kappa a) $$

.....

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{2N} = - \frac{d\,{}^{(R)}\tilde{\phi}_N''}{dx}(\kappa a) $$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{2N+1} = - {}^{(R)}\tilde{F}'(\kappa a) - \kappa a/2 $$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{2N+2} = - {}^{(R)}\tilde{F}''(\kappa a) $$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{2N+3} = - \frac{d\,{}^{(R)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a) - \frac{1}{2} $$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{2N+4} = - \frac{d\,{}^{(R)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a) $$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{2N+5} = - \left[\frac{d\,{}^{(R)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\,{}^{(R)}\tilde{\psi}'(\kappa a) \right] $$

$$ {}^{(R)}\tilde{B}_{2N+6} = - \left[\frac{d\,{}^{(R)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\,{}^{(R)}\tilde{\psi}''(\kappa a) \right] \qquad \text{[A.I.57]} $$

$$ {}^{(I)}\tilde{\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} {}^{(I)}\tilde{B}_1 \\ {}^{(I)}\tilde{B}_2 \\ \cdots \\ {}^{(I)}\tilde{B}_{2N+6} \end{pmatrix} $$

$$^{(I)}\tilde{B}_1 = -\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_1'}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(I)}\tilde{B}_2 = -\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_2'}{dx}(\kappa a)$$

.....

$$^{(I)}\tilde{B}_N = -\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_N'}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(I)}\tilde{B}_{N+1} = -\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_1''}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(I)}\tilde{B}_{N+2} = -\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_2''}{dx}(\kappa a)$$

.....

$$^{(I)}\tilde{B}_{2N} = -\frac{d^{(I)}\tilde{\phi}_N''}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(I)}\tilde{B}_{2N+1} = -\,^{(I)}\tilde{F}'(\kappa a)$$

$$^{(I)}\tilde{B}_{2N+2} = -\,^{(I)}\tilde{F}''(\kappa a) - \kappa a/2$$

$$^{(I)}\tilde{B}_{2N+3} = -\frac{d^{(I)}\tilde{F}'}{dx}(\kappa a)$$

$$^{(I)}\tilde{B}_{2N+4} = -\frac{d^{(I)}\tilde{F}''}{dx}(\kappa a) - \frac{1}{2}$$

$$ {}^{(I)}\tilde{B}_{2N+5} = -\left[\frac{d^{(I)}\tilde{\psi}'}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(I)}\tilde{\psi}'(\kappa a) \right] $$

$$ {}^{(I)}\tilde{B}_{2N+6} = -\left[\frac{d^{(I)}\tilde{\psi}''}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(I)}\tilde{\psi}''(\kappa a) \right] \qquad [A.I.58] $$

Una vez calculado todo lo anterior, a partir de la ec.[A.I.53] se podrían obtener las componentes del vector $\tilde{c}$ de coeficientes si conociésemos las componentes real e imaginaria de la movilidad $\tilde{\mu}$. Como sabemos que el coeficiente C_{N+1} (ver Apdo.I.1) ha de ser cero, de la ec.[A.I.37] se sigue que $\tilde{C}_{N+1}$ es cero, y según la ec.[A.I.46] se tendría que $\tilde{c}_{2N+3}=0$ y $\tilde{c}_{2N+4}=0$. Sustituyendo en la ec.[A.I.53] obtendríamos:

$$ \tilde{c}_{2N+3} = {}^{(o)}\tilde{c}_{2N+3} + \tilde{\mu}' {}^{(R)}\tilde{c}_{2N+3} + \tilde{\mu}'' {}^{(I)}\tilde{c}_{2N+3} = 0 $$

$$ \tilde{c}_{2N+4} = {}^{(o)}\tilde{c}_{2N+4} + \tilde{\mu}' {}^{(R)}\tilde{c}_{2N+4} + \tilde{\mu}'' {}^{(I)}\tilde{c}_{2N+4} = 0 \qquad [A.I.59] $$

Como en el sistema anterior todo es conocido excepto las componentes real e imaginaria de la movilidad compleja, podemos resolverlo para obtener:

$$ \tilde{\mu}' = -\left\{ \frac{[{}^{(o)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(I)}\tilde{c}_{2N+4}] - [{}^{(I)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(o)}\tilde{c}_{2N+4}]}{[{}^{(R)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(I)}\tilde{c}_{2N+4}] - [{}^{(I)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(R)}\tilde{c}_{2N+4}]} \right\} $$

$$ \tilde{\mu}'' = -\left\{ \frac{[{}^{(R)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(o)}\tilde{c}_{2N+4}] - [{}^{(o)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(R)}\tilde{c}_{2N+4}]}{[{}^{(R)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(I)}\tilde{c}_{2N+4}] - [{}^{(I)}\tilde{c}_{2N+3} \cdot {}^{(R)}\tilde{c}_{2N+4}]} \right\} \qquad [A.I.60] $$

Vimos en las ecs.[A.I.25-27] que las funciones de salida de la teoría DW vienen expresadas en función de las componentes real e imaginaria del coeficiente dipolar $C_o=c_1+ic_2$. Así, a partir de la ec.[A.I.53] tenemos:

$$\tilde{c}_1 = {}^{(o)}\tilde{c}_1 + \tilde{\mu}' {}^{(R)}\tilde{c}_1 + \tilde{\mu}'' {}^{(I)}\tilde{c}_1$$

$$\tilde{c}_2 = {}^{(o)}\tilde{c}_2 + \tilde{\mu}' {}^{(R)}\tilde{c}_2 + \tilde{\mu}'' {}^{(I)}\tilde{c}_2 \qquad \text{[A.I.61]}$$

y a partir de la ec.[A.I.37]:

$$\tilde{C}_o = \tilde{c}_1 + i\,\tilde{c}_2 = \kappa^3 (c_1 + i\,c_2) = \kappa^3 C_o$$

de donde los coeficientes buscados serán:

$$c_1 = \frac{1}{\kappa^3}\,\tilde{c}_1, \qquad c_2 = \frac{1}{\kappa^3}\,\tilde{c}_2 \qquad \text{[A.I.62]}$$

Una vez obtenidos c_1 y c_2, las funciones de salida, como vimos en el Apdo.I.1, estarían completamente determinadas.

I.3.5. ECUACION DE POISSON. CONDICIONES DE CONTORNO.

La ecuación de Poisson en ausencia de campo eléctrico aplicado expresada en las ecs.[II.78-80], con las condiciones de contorno [II.81-82], ha de ser resuelta para cualquier distancia desde la superficie de la partícula, ya que en el sistema general de ecuaciones aparece tanto $\Psi^{(o)}$ como su derivada $d\Psi^{(o)}/dr$ (ver ec.[A.I.33]). Con las transformaciones citadas anteriormente, la ecuación de Poisson para el caso no perturbado queda de la siguiente forma:

$$\frac{d^2\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx^2} + \frac{2}{x}\,\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx} = -\sum_{j=1}^{N} z_j\,\tilde{c}_j\,\exp[-z_j\tilde{\Psi}^{(o)}] \qquad \text{[A.I.63]}$$

y sus condiciones de contorno:

$$\tilde{\Psi}^{(o)}(x)\underset{x\to\infty}{\to}0, \qquad \tilde{\Psi}^{(o)}(x)\Big|_{x=\kappa a}=\frac{e\zeta}{K_B T}=\tilde{\zeta} \qquad [A.I.64]$$

donde $\tilde{\zeta}$ es el potencial zeta reducido o adimensional y $\tilde{c}_j$ (j=1,2,...,N) la concentración molar reducida de la especie iónica j-ésima definida en el conjunto de ecs.[A.I.34].

El comportamiento asintótico del potencial no perturbado $\Psi^{(o)}(r)$ para $\kappa(r_o-a)\gg 1$ viene dado por:

$$\Psi^{(o)}(r)\approx\Psi_{ASMP}\,\kappa a\, e^{\kappa a}\left[\frac{e^{-(\kappa r)}}{r}\right] \qquad [A.I.65]$$

donde Ψ_{ASMP} es una constante que depende en general de κa y ζ. La expresión asintótica transformada que obtenemos es:

$$\tilde{\Psi}^{(o)}(x)=\tilde{\Psi}_{ASMP}\,\kappa a\,\frac{e^{-x}}{x}, \qquad x\gg\kappa a \qquad [A.I.66]$$

con:

$$\tilde{\Psi}_{ASMP}=\frac{e\Psi_{ASMP}}{K_B T} \qquad [A.I.67]$$

I.3.6. FORMAS ASINTOTICAS OPCIONALES PARA LA SOLUCION PARTICULAR DEL SISTEMA GENERAL DE ECUACIONES.

En el Apdo.I.1 de este Apéndice comentamos el método por el cual podían obtenerse las tres soluciones linealmente independientes que aparecen en la ec.[A.I.18] para la solución particular del sistema general de ecuaciones. En cada caso se podían tomar como nulos los valores iniciales de las funciones $\{\phi_j\}$ (j=1,2,...,N), ψ y F para $r=r_o$ con $r_o\gg a$ en el sistema de ecuaciones, y se resolvían los sistemas inhomogéneos específicos de cada uno de los tres casos. Esto proporcionaba las soluciones $\{^{(\alpha)}\phi_j\}$ (j=1,2,...,N), $^{(\alpha)}\psi$ y $^{(\alpha)}F$ (α=O,R,I). Hicimos referencia entonces de la posibilidad de utilizar, en vez de los valores nulos para las funciones $\{\phi_j\}$ (j=1,2,...,N), ψ y F para $r=r_o$ con $r_o\gg a$, los valores en ese punto inicial de las formas asintóticas que cabría esperar para la solución particular.

Las ecuaciones diferenciales que gobiernan el comportamiento asintótico de la solución particular se encuentran descritas en el Apéndice 2 en (DeLACEY y WHITE, 1981). Estas ecuaciones se obtienen eliminando del sistema general de ecuaciones ([A.I.33]) los términos que suponen, para r»a, decaimientos superiores a $e^{-\kappa r}$, ya que queremos analizar el comportamiento de orden $\vartheta(e^{-\kappa r})$ de las formas asintóticas de las funciones incógnitas. Las soluciones asintóticas de las funciones según estos sistemas de ecuaciones resultantes se denominan $\{\phi_j^{S.P}\}$ (j=1,2,...,N), $\psi^{S.P}$ y $F^{S.P}$, y bajo nuestro criterio de transformación, toman la forma:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\phi}_1^{S.P} \\ \tilde{\phi}_2^{S.P} \\ \cdots \\ \tilde{\phi}_N^{S.P} \\ \tilde{\psi}^{S.P} \end{pmatrix} = -\kappa^2 e^{-x}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}\right)\begin{pmatrix} \kappa^2+i\frac{\omega\lambda_1}{K_BT} & 0 & \cdots & 0 & i\frac{\omega\lambda_1}{K_BT} \\ 0 & \kappa^2+i\frac{\omega\lambda_2}{K_BT} & \cdots & 0 & i\frac{\omega\lambda_2}{K_BT} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & \kappa^2+i\frac{\omega\lambda_N}{K_BT} & i\frac{\omega\lambda_N}{K_BT} \\ -\beta_1 & -\beta_2 & \cdots & -\beta_N & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \tilde{K}_1 \\ \tilde{K}_2 \\ \cdots \\ \tilde{K}_N \\ \tilde{K}_{N+1} \end{pmatrix} \qquad [A.I.68]$$

donde hemos definido $\tilde{K}_j$ (j=1,2,...,N+1) como:

$$\tilde{K}_j = z_j\,\tilde{\Psi}_{ASMP}\,\kappa a\, e^{\kappa a}\,(1-\tilde{\Lambda}_j\,\tilde{\mu}) \qquad (j=1,2,...,N)$$

$$\tilde{K}_{N+1}=0 \qquad [A.I.69]$$

siendo $\tilde{\Lambda}_j$ (j=1,2,...,N) el coeficiente de arrastre adimensional de la especie iónica j-ésima definido en [A.I.34]. Finalmente, la solución particular transformada de la $F^{S.P}$ toma la forma:

$$\tilde{F}^{S.P}(x)=\tilde{\Psi}_{ASMP}\,\kappa a\, e^{\kappa a}\, e^{-x}\left[\frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}\right] \qquad [A.I.70]$$

En el programa numérico (ver Apéndice II) se han utilizado estas formas asimptóticas para la solución particular en el cálculo de sus valores iniciales en $x_o \gg \kappa a$.

I.3.7. CASO DE POTENCIAL ZETA NULO.

Siguiendo con el caso de frecuencias no nulas, el caso de potencial zeta nulo es interesante, no quizás por su aplicabilidad experimental, sino más bien debido a que la resolución del sistema general de ecuaciones es analítica. El comportamiento asintótico descrito para las funciones $\{\phi_j'+i\phi_j''\}$ (j=1,2,...,N) y $\psi'+i\psi''$, resulta ser exacto hasta la propia superficie de deslizamiento, siendo nulas las restantes funciones incógnitas. Por tanto, exigiendo que la ec.[A.I.36] satisfaga las condiciones de contorno [A.I.50] para las funciones complejas $\{\tilde{\phi}_j\}$ (j=1,2,...,N) y $\tilde{\psi}$, se llega a la siguiente ecuación matricial:

$$[M\tilde{\zeta}0]\cdot\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{B}\tilde{\zeta}\mathbf{0} \qquad \text{[A.I.71]}$$

Para el caso de sólo dos especies iónicas (N=2), las ecuación matricial transformada anterior queda:

$$\begin{pmatrix} R_{oo}\frac{d\tilde{x}_o}{dx}(\kappa a) & R_{o1}\frac{d\tilde{x}_1}{dx}(\kappa a) & R_{o2}\frac{d\tilde{x}_2}{dx}(\kappa a) \\ R_{1o}\frac{d\tilde{x}_o}{dx}(\kappa a) & R_{11}\frac{d\tilde{x}_1}{dx}(\kappa a) & R_{12}\frac{d\tilde{x}_2}{dx}(\kappa a) \\ R_{2o}\left[\frac{d\tilde{x}_o}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\tilde{x}_o(\kappa a)\right] & R_{21}\left[\frac{d\tilde{x}_1}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\tilde{x}_1(\kappa a)\right] & R_{22}\left[\frac{d\tilde{x}_2}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\tilde{x}_2(\kappa a)\right] \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \tilde{C}_o \\ \tilde{C}_1 \\ \tilde{C}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ \frac{\varepsilon_{rd}-\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}} \end{pmatrix}$$

[A.I.72]

donde las funciones transformadas $\tilde{x}_j$ (j=0,1,2) vienen definidas en la ec.[A.I.44]. Dado que todo es conocido salvo las componentes de los coeficientes complejos $\tilde{C}$, podemos obtenerlos mediante:

$$\tilde{\mathbf{C}} = [M\tilde{\zeta}0]^{-1}\cdot\mathbf{B}\tilde{\zeta}\mathbf{0} \qquad \text{[A.I.73]}$$

y en particular el coeficiente $\tilde{C}_o=\tilde{c}_1+i\,\tilde{c}_2$. Finalmente se calcularían las componentes no

transformadas c_1 y c_2 según la ec.[A.I.62] de las que dependen directamente las funciones de salida de la teoría DW.

II. CASO DE FRECUENCIA $\omega=0$.

Para el caso de frecuencia nula o campo eléctrico estático uniforme aplicado al sistema, las funciones incógnita son reales. Es sencillo adaptar a este caso lo ya visto en el Apdo.I de este Apéndice. Todas las transformaciones vistas para las partes reales de nuestras funciones se van a mantener. El método numérico es análogo salvo que ahora nuestras funciones son reales así como los coeficientes asintóticos. A lo largo de este Apdo.II iremos introduciendo los cambios pertinentes.

II.1. MATRICES [A] Y [R].

Como vimos en el Apdo.I.1, para el caso $\omega=0$ se anulan los primeros N autovalores:

$$\alpha_j(\omega=0)=0 \qquad (j=0,1,\ldots,N-1)$$
$$\alpha_N=\kappa^2 \qquad [A.I.7']$$

Veamos qué forma podemos dar a las matrices [A] y [R] cuando la frecuencia es nula. De la ec.[A.I.3] observamos que la matriz [A] quedará:

$$[A]=\begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \beta_1 & \beta_2 & \cdots & \kappa^2 \end{pmatrix} \qquad [A.I.74]$$

Los autovalores de esta matriz vienen dados en la ec.[A.I.7']. Las soluciones fundamentales transformadas adoptan ahora la forma:

$$\tilde{x}_o(x)=\tilde{x}_1(x)=\ldots=\tilde{x}_{N-1}(x)=\frac{1}{x^2}$$

$$\tilde{x}_N(x)=\left[\frac{1+x}{x^2}\right]\exp[-(x-\kappa a)] \qquad \text{[A.I.75]}$$

La matriz [R] se calcularía de:

$$[R]^{-1}\cdot[A]\cdot[R]=\mathrm{diag}[0,0,\ldots,\kappa^2] \qquad \text{[A.I.76]}$$

Los vectores columna $\mathbf{R_j}$ de la matriz [R], o vectores propios de la matriz [A], los hemos determinado de la siguiente forma:

$$[[A]-\alpha_j[I]]\cdot\mathbf{R_j}=0 \qquad (j=0,1,\ldots,N) \qquad \text{[A.I.77]}$$

Como el autovalor nulo está N veces degenerado (ec.[A.I.7']), el conjunto de N vectores propios linealmente independientes asociados con él se ha calculado buscando una base del subespacio de dimensión N que genera dicho autovalor. Por otro lado, un vector propio asociado al valor propio $\alpha_N(\omega=0)=\kappa^2$, vendrá dado de: $[[A]-\kappa^2[I]]\cdot\mathbf{R_N}=0$. Sin más que operar podemos comprobar que un representante del subespacio de dimensión uno que genera este autovalor, es el vector columna traspuesto del vector (0,0,...,0,1), donde se ha tomado la componente R_{NN} del vector $\mathbf{R_N}$ igual a uno, y que una base de vectores linealmente independientes que genera el subespacio asociado al autovalor nulo degenerado bien podría ser el conjunto de N vectores columna traspuestos de: $(1,0,\ldots,0,-\beta_1/\kappa^2)$, $(0,1,\ldots,0,-\beta_2/\kappa^2),\ldots,$ $(0,0,\ldots,1,-\beta_N/\kappa^2)$. Dado que los parámetros β_j (j=1,2,...,N) son aproximadamente del mismo orden (véase definición en la ec.[A.I.4]) y que κ^2 es la suma de todos ellos, para N pequeño (como es nuestro caso) es de esperar que los elementos de la matriz [R] así calculada sean de órdenes similares, lo que es muy conveniente para el cálculo numérico.Con todo lo anterior la matriz [R] nos queda:

$$[R] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \\ -\frac{\beta_1}{\kappa^2} & -\frac{\beta_2}{\kappa^2} & \cdots & -\frac{\beta_N}{\kappa^2} & 1 \end{pmatrix} \qquad [A.I.78]$$

En el programa (Apéndice II) se ha probado con otras bases pero las diferencias en los resultados al final de la resolución numérica son prácticamente inexistentes, lo que nos proporciona un buen grado de confianza en los cálculos anteriores.

II.2. TRANSFORMACIONES.

II.2.1. SISTEMA DE ECUACIONES (ω=0).

Teniendo en cuenta lo mencionado al comienzo del Apdo.II, el sistema de ecuaciones [A.I.33] transformado queda como:

$$\frac{d^2\tilde{\Phi}_j}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{d\tilde{\Phi}_j}{dx} - \frac{2}{x^2}\tilde{\Phi}_j = z_j\left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx}\right)\left[\frac{d\tilde{\Phi}_j}{dx} - \tilde{\Lambda}_j\,\tilde{\mu} - \frac{2}{x}\tilde{\Lambda}_j\,\tilde{F}+1\right]$$

(j=1,2,...N)

$$\frac{d^2\tilde{\psi}}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{d\tilde{\psi}}{dx} - \frac{2}{x^2}\tilde{\psi} - \sum_{j=1}^{N} z_j^2\,\tilde{c}_j\exp[-z_j\,\tilde{\Psi}^{(o)}]\,(\tilde{\Phi}_j+\tilde{\psi}) = 0$$

$$\frac{d^4\tilde{F}}{dx^4} + \frac{4}{x}\frac{d^3\tilde{F}}{dx^3} - \frac{4}{x^2}\frac{d^2\tilde{F}}{dx^2} = -\left(\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}}{dx}\right)\sum_{j=1}^{N} z_j^2\,\tilde{c}_j\exp[-z_j\tilde{\Psi}^{(o)}]\left(\frac{\tilde{\Phi}_j}{x}+1\right) \qquad [A.I.79]$$

Tenemos ahora un sistema de N+1 ecuaciones lineales de 2º orden acopladas inhomogéneas y una de 4º orden, para las N+2 funciones componentes $\tilde{\Phi}_j(x)$ (j=1,2,...,N),

$\tilde{\psi}(x)$ y $\tilde{F}(x)$.

II.2.2. RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO (ω=0).

Siguiendo el tratamiento general visto en el Apdo.I.3.2, ecs.[A.I.36-40], las soluciones asintóticas para $x_o \gg \kappa a$ en el caso ω=0 serán:

$$[\{^{(k)}\tilde{\phi}_j(x_o)\}, {}^{(k)}\tilde{\psi}(x_o), {}^{(k)}\tilde{F}(x_o)] \quad (j=1,2,...,N), \ (k=1,2,...,N+3) \qquad [A.I.80]$$

siendo las funciones ahora reales. El conjunto anterior de soluciones se obtendría análogamente a lo visto en el Apdo.I.1, pero ahora para cada valor de k (k=1,2,...,N+3) se asignarían los coeficientes asintóticos reales C_j mediante la Delta de Kröcneker:

$$^{(k)}C_j=\delta_{j+1,k} \quad (j=0,1,...,N+2) \quad (k=1,2,...,N+3) \qquad [A.I.81]$$

Los coeficientes C_j (j=0,1,...,N+2) se transforman según las ecs.[A.I.37,40]. Con cada asignación anterior se resolvería el sistema de ecuaciones homogéneo asociado al sistema general de ecuaciones [A.I.79] hasta la superficie de deslizamiento (x=κa), y cuyos valores iniciales en $x_o \gg a$ ($[\{^{(k)}\tilde{\phi}_j(x_o)\}, {}^{(k)}\tilde{\psi}(x_o), {}^{(k)}\tilde{F}(x_o)]$ (j=1,2,...,N), (k=1,2,...,N+3)) se calcularán a partir de las formas asintóticas [A.I.36,39].

Con todo lo anterior, la solución general del sistema homogéneo para las funciones reales transformadas se expresará de la forma:

$$\tilde{\phi}_{jh}=\sum_{k=1}^{N+3} \tilde{C}_{k-1}\, {}^{(k)}\tilde{\phi}_j \qquad (j=1,2,...,N)$$

$$\tilde{\psi}_h=\sum_{k=1}^{N+3} \tilde{C}_{k-1}\, {}^{(k)}\tilde{\psi}$$

$$\tilde{F}_h = \sum_{k=1}^{N+3} \tilde{C}_{k-1}{}^{(k)}\tilde{F} \qquad [A.I.82]$$

II.2.3. SOLUCION PARTICULAR (ω=0).

En el caso ω=0 la solución particular puede expresarse como:

$$\begin{pmatrix} \{\tilde{\phi}_{jp}\} \\ \tilde{\psi}_p \\ \tilde{F}_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{{}^{(o)}\tilde{\phi}_j\} \\ {}^{(o)}\tilde{\psi} \\ {}^{(o)}\tilde{F} \end{pmatrix} + \tilde{\mu} \begin{pmatrix} \{{}^{(R)}\tilde{\phi}_j\} \\ {}^{(R)}\tilde{\psi} \\ {}^{(R)}\tilde{F} \end{pmatrix} \qquad [A.I.83]$$

Para hallar la solución independiente $\{{}^{(o)}\tilde{\phi}_j\}, {}^{(o)}\tilde{\psi}, {}^{(o)}\tilde{F}$, hacemos $\tilde{\mu}$ igual a cero, resolvemos el resultante sistema inhomogéneo completo (ec.[A.I.79]) desde x_o» κa hasta la superficie de deslizamiento en $x=\kappa a$, tomando nulos todos los valores iniciales de las funciones en x_o, o utilizando los valores que toman los desarrollos asintóticos para la solución particular en x_o (ver Apdo.II.2.6). Para la solución $\{{}^{(R)}\tilde{\phi}_j\}, {}^{(R)}\tilde{\psi}, {}^{(R)}\tilde{F}$, hacemos $\tilde{\mu}$=1, eliminamos el resto de términos inhomogéneos del sistema de ecuaciones completo, y resolvemos el conjunto de ecuaciones inhomogéneo resultante desde x_o» κa hasta la superficie de deslizamiento en $x=\kappa a$ con el mismo criterio de los valores iniciales anterior.

II.2.4. SOLUCION GENERAL Y CONDICIONES DE CONTORNO PARA ω=0. CALCULO DE LA MOVILIDAD DE LA PARTICULA.

La solución general transformada para el caso ω=0 vendrá dada por:

$$\begin{pmatrix} \{\tilde{\phi}_j\} \\ \tilde{\psi} \\ \tilde{F} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{^{(o)}\tilde{\phi}_j\} \\ ^{(o)}\tilde{\psi} \\ ^{(o)}\tilde{F} \end{pmatrix} + \tilde{\mu} \begin{pmatrix} \{^{(R)}\tilde{\phi}_j\} \\ ^{(R)}\tilde{\psi} \\ ^{(R)}\tilde{F} \end{pmatrix} + \sum_{k=1}^{N+3} \tilde{C}_{k-1} \begin{pmatrix} \{^{(k)}\tilde{\phi}_j\} \\ ^{(k)}\tilde{\psi} \\ ^{(k)}\tilde{F} \end{pmatrix} \qquad [A.I.84]$$

Para averiguar el conjunto de coeficientes C_{k-1} (k=1,2,...,N+3), imponemos que [A.I.84] satisfaga las condiciones de contorno [A.I.114] debidamente transformadas, en la superficie de deslizamiento. Este conjunto de condiciones de contorno transformadas toma la forma:

$$\tilde{F}(\kappa a) = -\frac{\tilde{\mu}}{2}\kappa a$$

$$\frac{d\tilde{F}}{dx}(\kappa a) = -\frac{\tilde{\mu}}{2}$$

$$\frac{d\tilde{\phi}_j}{dx}(\kappa a) = -1 \qquad (j=1,2,...,N)$$

$$\frac{d\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a) - \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\tilde{\psi}(\kappa a) = \frac{\varepsilon_{rd}-\varepsilon_I}{\varepsilon_{rd}} \qquad [A.I.85]$$

Sustituyendo [A.I.84] en [A.I.85] obtenemos un conjunto de N+3 ecuaciones lineales para los N+3 coeficientes $\tilde{C}_o, \tilde{C}_1, \ldots, \tilde{C}_{N+2}$:

$$^{(o)}\tilde{F}(\kappa a) + \tilde{\mu}\,^{(R)}\tilde{F}(\kappa a) + \sum_{k=1}^{N+3} \tilde{C}_{k-1}\,^{(k)}\tilde{F}(\kappa a) = -\frac{\tilde{\mu}}{2}\kappa a$$

$$\frac{d^{(o)}\tilde{F}}{dx}(\kappa a) + \tilde{\mu}\frac{d^{(R)}\tilde{F}}{dx}(\kappa a) + \sum_{k=1}^{N+3} \tilde{C}_{k-1}\frac{d^{(k)}\tilde{F}}{dx}(\kappa a) = -\frac{\tilde{\mu}}{2}$$

$$\frac{d^{(o)}\tilde{\phi}_j}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}\frac{d^{(R)}\tilde{\phi}_j}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{N+3}\tilde{C}_{k-1}\frac{d^{(k)}\tilde{\phi}_j}{dx}(\kappa a)=-1 \qquad (j=1,2,\ldots,N)$$

$$\frac{d^{(o)}\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a)+\tilde{\mu}\frac{d^{(R)}\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{N+3}\tilde{C}_{k-1}\frac{d^{(k)}\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a)-$$

$$-\frac{\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd}\kappa a}\left[{}^{(o)}\tilde{\psi}(\kappa a)+\tilde{\mu}\,{}^{(R)}\tilde{\psi}(\kappa a)+\sum_{k=1}^{N+3}\tilde{C}_{k-1}\,\tilde{\psi}(\kappa a)\right]=\frac{\varepsilon_{rd}-\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd}} \qquad [A.I.86]$$

El sistema [A.I.86] puede expresarse como:

$$[M\tilde{\omega}0]\cdot\tilde{C}={}^{(o)}\mathbf{B}\tilde{\omega}\mathbf{0}+\tilde{\mu}\;{}^{(R)}\mathbf{B}\tilde{\omega}\mathbf{0} \qquad [A.I.87]$$

donde el vector columna $\tilde{C}$ tiene por elementos los coeficientes $\tilde{C}_o$, $\tilde{C}_1,\ldots,\tilde{C}_{N+2}$, y donde la matriz $[M\tilde{\omega}0]$ y los vectores columna ${}^{(o)}\mathbf{B}\tilde{\omega}\mathbf{0}$ y ${}^{(R)}\mathbf{B}\tilde{\omega}\mathbf{0}$ toman la forma:

$$[M\tilde{\omega}0]=\begin{pmatrix}\tilde{M}_{11} & \cdots & \tilde{M}_{1,N+3}\\ \cdots & \cdots & \cdots\\ \tilde{M}_{N,1} & \cdots & \tilde{M}_{N,N+3}\\ \tilde{M}_{N+1,1} & \cdots & \tilde{M}_{N+1,N+3}\\ \tilde{M}_{N+2,1} & \cdots & \tilde{M}_{N+2,N+3}\\ \tilde{M}_{N+3,1} & \cdots & \tilde{M}_{N+3,N+3}\end{pmatrix}$$

$$\tilde{M}_{11}=\frac{d^{(1)}\tilde{\phi}_1}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{1,N+3}=\frac{d^{(N+3)}\tilde{\phi}_1}{dx}(\kappa a)$$

.....

$$\tilde{M}_{N,1}=\frac{d^{(1)}\tilde{\phi}_N}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{N,N+3}=\frac{d^{(N+3)}\tilde{\phi}}{dx}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{N+1,1}={}^{(1)}\tilde{F}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{N,N+3}={}^{(N+3)}\tilde{F}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{N+2,1}=\frac{d^{(1)}\tilde{F}}{dx}(\kappa a) \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{N+2,N+3}=\frac{d^{(N+3)}\tilde{F}}{dx}(\kappa a)$$

$$\tilde{M}_{N+3,1}=\left[\frac{d^{(1)}\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a)-\frac{\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(1)}\tilde{\psi}(\kappa a)\right] \qquad \cdots \qquad \tilde{M}_{N+3,N+3}=\left[\frac{d^{(N+3)}\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a)-\frac{\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(N+3)}\tilde{\psi}(\kappa a)\right]$$

[A.I.88]

$$ {}^{(o)}\mathbf{B}\tilde{\omega}\mathbf{0}=\begin{pmatrix} {}^{(o)}B\tilde{\omega}0_1=-1-\dfrac{d^{(o)}\tilde{\phi}_1}{dx}(\kappa a) \\ \cdots \\ {}^{(o)}B\tilde{\omega}0_N=-1-\dfrac{d^{(o)}\tilde{\phi}_N}{dx}(\kappa a) \\ {}^{(o)}B\tilde{\omega}0_{N+1}=-{}^{(o)}\tilde{F}(\kappa a) \\ {}^{(o)}B\tilde{\omega}0_{N+2}=-\dfrac{d^{(o)}\tilde{F}}{dx}(\kappa a) \\ {}^{(o)}B\tilde{\omega}0_{N+3}=\left(\dfrac{\varepsilon_{rd}-\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd}}\right)-\left[\dfrac{d^{(o)}\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a)-\dfrac{\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(o)}\tilde{\psi}(\kappa a)\right] \end{pmatrix} $$

[A.I.89]

$$ {}^{(R)}\mathbf{B}\tilde{\omega}\mathbf{0}=\begin{pmatrix} {}^{(R)}B\tilde{\omega}0_1=-\dfrac{d^{(R)}\tilde{\phi}_1}{dx}(\kappa a) \\ \cdots \\ {}^{(R)}B\tilde{\omega}0_N=-\dfrac{d^{(R)}\tilde{\phi}_N}{dx}(\kappa a) \\ {}^{(R)}B\tilde{\omega}0_{N+1}=-\dfrac{\kappa a}{2}-{}^{(R)}\tilde{F}(\kappa a) \\ {}^{(R)}B\tilde{\omega}0_{N+2}=-\dfrac{1}{2}-\dfrac{d^{(R)}\tilde{F}}{dx}(\kappa a) \\ {}^{(R)}B\tilde{\omega}0_{N+3}=-\left[\dfrac{d^{(R)}\tilde{\psi}}{dx}(\kappa a)-\dfrac{\varepsilon_{rI}}{\varepsilon_{rd}\kappa a}{}^{(R)}\tilde{\psi}(\kappa a)\right] \end{pmatrix} $$

[A.I.90]

La solución $\tilde{C}$ será:

$$\tilde{C}={}^{(o)}\tilde{C}+\tilde{\mu}\ {}^{(R)}\tilde{C}$$

[A.I.91]

donde:

$$^{(\alpha)}\tilde{C}=[M\tilde{\omega}0]^{-1}.{}^{(\alpha)}B\tilde{\omega}0 \quad (\alpha=O,R) \qquad [A.I.92]$$

Para el caso $\omega=0$, la condición de que el coeficiente del desarrollo asintótico [A.I.39] sea nulo también es correcta (O'BRIEN y WHITE, 1978). Por tanto, nuestra constante $\tilde{C}_{N+1}$ ha de ser cero:

$$\tilde{C}_{N+1}={}^{(o)}\tilde{C}_{N+1}+\tilde{\mu}\,{}^{(R)}\tilde{C}_{N+1} \qquad [A.I.93]$$

de donde podemos obtener la movilidad transformada como:

$$\tilde{\mu}=-\frac{{}^{(o)}\tilde{C}_{N+1}}{{}^{(R)}\tilde{C}_{N+1}} \qquad [A.I.94]$$

y como $^{(\alpha)}\tilde{C}$ $(\alpha=O,R)$ son conocidos y $\tilde{\mu}$ ahora también lo es, de la ec.[A.I.91] podemos obtener el valor de todos los coeficientes $\tilde{C}$. Recordemos que en el caso de frecuencia nula, a diferencia del de frecuencias no nulas, tenemos N coeficientes $(\tilde{C}_o,\tilde{C}_1,\ldots,\tilde{C}_{N-1})$ que marcan comportamientos asintóticos según una ley de tipo inverso de una potencia. Para obtener los coeficientes reales a partir de los transformados, utilizaríamos las ecs.[A.I.37,40].

II.2.5. INCREMENTO DE CONDUCTIVIDAD: $\Delta K(0)$.

Particularizando la ec.[II.115] de la conductividad no debida a pérdidas dieléctricas de la suspensión: $K(\omega)$, al caso de frecuencia nula, tenemos:

$$K(0)=K^{\infty}+\phi\Delta K(0)+\vartheta(\phi^2) \qquad [A.I.95]$$

en donde recordemos que K^{∞}es la conductividad del electrolito solución en ausencia de partículas y ϕ la fracción de volumen de la suspensión. Siguiendo los cálculos de DELACEY y WHITE (1981), basados en los de O'BRIEN (1981), eliminando los términos

que dependen de ω llegamos a una expresión para el incremento de conductividad ΔK(0) debido a las partículas, en función de nuestros coeficientes transformados del Apartado anterior:

$$\Delta K(0) = -\frac{3}{(\kappa a)^3}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{n_j^{\infty} z_j^2 e^2}{\lambda_j}\left(\sum_{k=0}^{N-1} R_{j-1,k}\tilde{C}_k\right)\right] \qquad [A.I.96]$$

que como se puede comprobar sólo se corresponde con las formas asintóticas asociadas a las funciones $\tilde{\Phi}_j$ (j=1,2,...,N), y con los coeficientes $\tilde{C}_o,\tilde{C}_1,\ldots,\tilde{C}_{N-1}$ relacionados con el autovalor degenerado α=0. Por ejemplo, para $\tilde{\Phi}_1$ a partir de su desarrollo asimptótico expresado en la ecuación matricial [A.I.36]:

$$\begin{pmatrix}\tilde{\Phi}_1\\ \tilde{\Phi}_2\\ \cdots\\ \tilde{\Phi}_N\\ \tilde{\psi}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{oo} & R_{o1} & \cdots & R_{o,N-1} & R_{oN}\\ R_{1o} & R_{11} & \cdots & R_{1,N-1} & R_{1N}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ R_{N-1,o} & R_{N-1,1} & \cdots & R_{N-1,N-1} & R_{N-1,N}\\ R_{No} & R_{N1} & \cdots & R_{N,N-1} & R_{NN}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\tilde{C}_o\tilde{x}_o\\ \tilde{C}_1\tilde{x}_1\\ \cdots\\ \tilde{C}_{N-1}\tilde{x}_{N-1}\\ \tilde{C}_N\tilde{x}_N\end{pmatrix} \qquad [A.I.97]$$

en donde ahora la matriz [R] para ω=0 vendría expresada por la ec.[A.I.78] y los coeficientes $\tilde{C}_o,\tilde{C}_1,\ldots,\tilde{C}_N$ serían reales, tendríamos:

$$\tilde{\Phi}_1 = \{R_{oo}\tilde{C}_o\tilde{x}_o + R_{o1}\tilde{C}_1\tilde{x}_1 + \ldots + R_{o,N-1}\tilde{C}_{N-1}\tilde{x}_{N-1}\} + R_{oN}\tilde{C}_N\tilde{x}_N \qquad [A.I.98]$$

en donde entre llaves hemos separado las contribuciones a la forma asintótica de $\tilde{\Phi}_1$ asociadas a los términos $1/x^2$, ya que $\tilde{x}_o(x)=\tilde{x}_1(x)=\ldots=\tilde{x}_{N-1}(x)=1/x^2$ cuando ω=0 (ec.[A.I.75]).

Esta suma de contribuciones para cada j (j=1,2,...,N) es la que aparece en la sumatoria interna de la ec.[A.I.96]. La expresión ΔK(0) anterior es idéntica salvo transformaciones a la proporcionada en DeLACEY y WHITE (1981), excepto en el signo"-

" del segundo miembro. Mediante cálculo numérico hemos comprobado el excelente acuerdo entre la ec.[A.I.96] y la expresión $\Delta K^{(o)}$ definida en la ec.[II.123]. Todo esto hace pensar en la existencia de un error de imprenta en la expresión que aparece en el artículo.

(Nota: Todas las ecuaciones y pasos intermedios de la teoría DW han sido cuidadosamente comprobados, detectándose gran número de errores de tipo omisión, traslocación, signos erróneos, índices,etc., especialmente en las condiciones de contorno y en los elementos de los vectores $^{(\alpha)}\mathbf{B}$. Se ha utilizado el S.I. de unidades frente al cegesimal en el que están expresadas algunas constantes en las ecuaciones de la teoría DW, sustituyéndolas adecuadamente en donde ha sido necesario).

II.2.6. FORMAS ASINTOTICAS OPCIONALES PARA LA SOLUCION PARTICULAR DEL SISTEMA GENERAL DE ECUACIONES (ω=0).

Para analizar el comportamiento de orden $\vartheta(e^{-\kappa r})$ de la forma asintótica de la solución particular del sistema inhomogéneo completo de ecuaciones para ω=0 (el correspondiente sistema transformado podemos verlo en las ecs.[A.I.79]), se desprecian en este sistema todos aquellos términos que involucran decaimientos superiores al orden $e^{-\kappa r}$. El sistema de ecuaciones transformado y sus soluciones toma la forma:

$$\frac{d^2\tilde{\phi}_j^{S.P}}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d\tilde{\phi}_j^{S.P}}{dx}-\frac{2}{x^2}\tilde{\phi}_j^{S.P}=-\tilde{K}_j\,e^{-x}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}\right)\qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [A.I.99]$$

con solución:

$$\tilde{\phi}_j^{S.P}(x)=-\tilde{K}_j\,e^{-x}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}\right)\qquad (j=1,2,\ldots,N) \qquad [A.I.100]$$

$$\frac{d^2\tilde{\psi}^{S.P}}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d\tilde{\psi}^{S.P}}{dx}-\left(\frac{2}{x^2}-1\right)\tilde{\psi}^{S.P}=-\left[\sum_{j=1}^{N}\tilde{c}_j\,z_j^2\,\tilde{K}_j\right]e^{-x}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}\right) \qquad [A.I.101]$$

con solución:

$$\tilde{\psi}^{S.P}(x)=\left[\sum_{j=1}^{N}\tilde{c}_j\, z_j^2\, \tilde{K}_j\right]\frac{e^{-x}}{2} \qquad [A.I.102]$$

y finalmente:

$$\frac{d^4\tilde{F}^{S.P}}{dx^4}+\frac{4}{x}\frac{d^3\tilde{F}^{S.P}}{dx^3}-\frac{4}{x^2}\frac{d^2\tilde{F}^{S.P}}{dx^2}=\kappa a\, e^{\kappa a}\,\tilde{\Psi}_{ASMP}\, e^{-x}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}\right) \qquad [A.I.103]$$

con solución:

$$\tilde{F}^{S.P}(x)=\tilde{\Psi}_{ASMP}\;\kappa a\, e^{(\kappa a-x)}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{x^2}\right) \qquad [A.I.104]$$

En la ecuaciones anteriores el vector de componentes $\tilde{K}_j$ (j=1,2,...,N) ha sido definido en la ec.[A.I.69], $\tilde{c}_j$ (j=1,2,...,N) es la concentración molar reducida de la especie iónica j-ésima definida en la ec.[A.I.34], y el parámetro $\tilde{\Psi}_{ASMP}$ ha sido definido en la ec.[A.I.67].

Las ecuaciones [A.I.100,102,104] han sido utilizadas en el programa (Apéndice II) para obtener los valores iniciales en $x_o \gg \kappa a$, con el fin de aplicar el método de determinación de las soluciones linealmente independientes de la solución particular, referido en el Apdo.II.2.3 de este Apéndice.

II.2.7. CASO DE POTENCIAL ZETA NULO (ω=0).

Como en el caso de frecuencias no nulas, las formas asintóticas para las funciones $\{\tilde{\phi}_j\},\tilde{\Psi}$ (j=1,2,...,N) expresadas en la ec.[A.I.97], teniendo en cuenta las ecs.[A.I.75,78], son exactas hasta la superficie de deslizamiento. Exigiendo que la ec.[A.I.97] satisfaga las condiciones de contorno [A.I.85] impuestas para estas funciones en $x=\kappa a$, llegamos a la ecuación matricial:

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO

$$[M\tilde{\zeta}0\omega 0]\cdot\tilde{C} = B\tilde{\zeta}0\omega 0 \qquad [A.I.105]$$

Esta ecuación constituye un sistema de N+1 ecuaciones lineales en las incógnitas $\tilde{C}_o,\tilde{C}_1,\ldots,\tilde{C}_N$, componentes del vector columna $\tilde{C}$. La solución podría expresarse como:

$$\tilde{C} = [M\tilde{\zeta}0\omega 0]^{-1}\cdot B\tilde{\zeta}0\omega 0 \qquad [A.I.106]$$

Siguiendo la analogía con el caso de frecuencias no nulas para N=2, la matriz $[M\tilde{\zeta}0\omega 0]$ y el vector columna $B\tilde{\zeta}0\omega 0$ presentan la misma forma que la matriz $[M\tilde{\zeta}0]$ y el vector columna $B\tilde{\zeta}0$ definidos en la ec.[A.I.72], aunque ahora tanto las componentes de la matriz [R] como los coeficientes $\tilde{C}_o,\tilde{C}_1,\ldots,\tilde{C}_N$, así como de nuevo las funciones $\tilde{x}_j$ (j=0,1,...,N) definidas en la ec.[A.I.75] son magnitudes reales en vez de complejas. Finalmente, de la ec.[A.I.106] conoceríamos los coeficientes buscados y en particular los $\tilde{C}_o,\tilde{C}_1,\ldots,\tilde{C}_{N-1}$ necesarios para obtener el incremento de conductividad para frecuencia nula $\Delta K(0)$, expresado en la ec.[A.I.96].

APENDICE II.

PREJUDICE II

APENDICE II: PROGRAMA DELACEY DE RESOLUCION NUMERICA DE LA TEORIA DE DELACEY Y WHITE DE LA RESPUESTA DIELECTRICA Y DE LA CONDUCTIVIDAD DE SUSPENSIONES DILUIDAS DE PARTICULAS COLOIDALES ESFERICAS.

Este programa ha sido realizado en FORTRAN 77 para VAX/VMS versión V5,5-1 de sistema operativo. Para la integración numérica de las ecuaciones diferenciales de la teoría DW se han seguido técnicas basadas en el algoritmo de 5º grado de Nordsieck (NORDSIECK, 1962). No se han estudiado los casos de degeneración de la matriz [A] para frecuencias no nulas. Esta situación es poco frecuente dados los valores de las conductividades límites específicas de las especies iónicas de los electrolitos usualmente empleados en mezclas simples. En general, la mayor parte del trabajo experimental se lleva a cabo en suspensiones en presencia de electrolitos simples con sólo dos especies iónicas, así, el tratamiento numérico se ha realizado para N=2 evitando de este modo una de las principales fuentes de problemas como es el tratamiento de matrices complejas de órdenes altos con elementos que pueden diferir en muchos órdenes de magnitud.

Los propios autores de la teoría hasta la fecha sólo han publicado una serie de curvas para N=2 (DeLACEY y WHITE, 1981). Con esta elección, el sistema de ecuaciones diferenciales queda reducido a 8 ecuaciones, para frecuencias no nulas, o 4 ecuaciones para frecuencia nula, más en ambos casos la ecuación de Poisson para el caso estático. El algoritmo exige la transformación del sistema de ecuaciones anterior (en general 2 ecuaciones lineales acopladas de 4º orden (una para $\omega=0$) y 6 de segundo orden (3 para $\omega=0$)), en un sistema de ecuaciones de primer orden. Por otro lado dicho algoritmo exige el conocimiento para $x \gg \kappa a$, donde hemos considerado válidas las formas asintóticas de las funciones incógnitas (ver Apéndice I), de las propias funciones y de sus derivadas hasta un orden de derivación inferior en una unidad al máximo orden en que aparecen derivadas en el sistema de ecuaciones. Estas funciones y derivadas constituyen un conjunto de 22 funciones para $\omega \neq 0$ y 12 funciones para $\omega=0$.

Las subrutinas YINIC y YINICW0 proporcionan para frecuencias no nulas y frecuencia nula respectivamente, los 22 y 12 respectivos valores iniciales en x_o de estos

conjuntos de funciones, referentes al sistema homogéneo. Las subrutinas PSYINIC y PSYINICW0 hacen lo propio pero utilizando las formas asintóticas dadas en el Apéndice I para la solución particular del sistema completo, para frecuencias no nula y nula respectivamente.

El algoritmo de 5º grado de Nordsieck también necesita el conocimiento de partida de las $1^{\underline{as}}$,..., $5^{\underline{as}}$ derivadas de las 22 (12) funciones anteriores, consideradas como variables dependientes, en el punto x_o. Las $1^{\underline{as}}$ derivadas de estas 22 (12) funciones en x_o se calculan con las subrutinas DERIV (DERIVW0) y aquí se da cuenta del último orden de derivación presente para las funciones incógnitas en el sistema de ecuaciones diferenciales. A las derivadas de orden superior de estas 22 (12) funciones se les asignan inicialmente valores nulos. La subrutina AUTO (AUTOW0) parte de los 22 (12) valores iniciales en x_o de las correspondientes funciones o variables dependientes proporcionadas por YINIC (YINICW0), y de los valores iniciales nulos de las $2^{\underline{as}}$,..., $5^{\underline{as}}$ derivadas de dichas variables. Mediante la llamada a la subrutina DERIV (DERIVW0) calcula los valores iniciales de las $1^{\underline{as}}$ derivadas de las variables dependientes, y chequeando con diversos tamaños de paso en busca del tamaño de paso optimizado para la resolución numérica, llama a la subrutina ARNOLD (ARNOLDW0) varias veces. Esta subrutina es la que realmente resuelve el problema pues proporciona en su salida, entre otras cosas, los valores de las incógnitas en x+h, a partir del conocimiento de funciones y derivadas en x, siendo h el tamaño de paso. A la salida de AUTO (AUTOW0) después de sus chequeos en ARNOLD (ARNOLDW0), tendremos los valores iniciales de los parámetros necesarios para la entrada en ARNOLD (ARNOLDW0) con el mejor tamaño de paso elegido automáticamente.

Posteriormente se entra en estas subrutinas el número de veces necesario controlando el tamaño de paso de forma automática mientras nos acercamos hacia la superficie de la partícula desde nuestro punto de partida en x_o lejos de la partícula. Una vez llegados a la superficie el chequeo definitivo se hace exigiendo que el potencial de Poisson-Boltzmann coincida con el grado de precisión que deseemos con el potencial zeta introducido en el programa como dato de entrada. Si el test es favorable, con las funciones y sus derivadas en $x=\kappa a$ se construyen las matrices $[\tilde{M}]$ y $[^{(\alpha)}\tilde{B}]$ vistas en el Apéndice I de donde calcularemos los coeficientes necesarios para obtener las funciones de salida de la teoría DW. Si el test no es favorable, se analiza el por qué y modificando tamaños de paso, valores iniciales de las

matrices de derivadas superiores o valores de la constante $\tilde{\Psi}_{ASMP}$ de la solución asintótica del potencial de la ecuación de Poisson-Boltzmann, se vuelve a repetir parcial o totalmente el proceso hasta que se verifique el test del potencial zeta en la superficie de la partícula.

La subrutina DIELEC constituye el cuerpo del programa y en ella se producen las transformaciones adecuadas de los parámetros de entrada, se hallan las matrices [A] y [R] adecuadas a cada caso y después de hacer uso de las subrutinas anteriores, se obtienen las magnitudes dieléctricas y de conductividad de salida. También en ella se trata el caso de potencial zeta nulo para frecuencias no nulas y frecuencia nula, cuya resolución es analítica. Finalmente las subrutinas DLINCG, DLINRG de la librería ISML, nos permiten invertir las matrices complejas [$\tilde{M}$], [$M\tilde{Z}0$] y reales [$M\tilde{W}0$], [$MZ\tilde{0}W0$], respectivamente, en la búsqueda de los coeficientes necesarios para construir las magnitudes de salida. Las subrutinas AUTO y ARNOLD han sido tomadas y adaptadas de una versión modificada en (SALCEDO, 1988) de un programa de cálculo del potencial zeta de la teoría de O'Brien y White de la movilidad electroforética de partículas coloidales (O'BRIEN y WHITE, 1978), realizado por estos autores.

Finalmente hemos de indicar la existencia de problemas numéricos para muy bajos valores de κa (la convergencia se hace más lenta y difícil cuanto más pequeño κa). Asímismo hay tendencias oscilantes e incluso divergentes para valores muy pequeños y muy grandes de κa, para frecuencias muy pequeñas no nulas y frecuencias muy grandes, que dependen de la magnitud del potencial zeta para κa fijo. Cuanto mayor ζ, más estables son las magnitudes de salida a altas frecuencias y menos a bajas. Lo contrario ocurre para ζ pequeños. Estos problemas en parte pueden venir influídos por la elección de las matrices [R], dado que como ya adelantábamos en el Apéndice I, Apdo.I.2, por razones numéricas es conveniente que todos sus elementos sean de órdenes parecidos. Un problema parecido tenemos con las matrices [A], pues en ambos casos presentan elementos con dependencia explícita en términos de la frecuencia (ver ecs.[AI.3,31]). No obstante, nuestro programa proporciona en general seis décadas en frecuencia donde nuestras magnitudes de salida son completamente estables e idénticas en valor con los casos que se encuentran tabulados. Este margen de frecuencias abarca ampliamente la región de frecuencias donde se manifiestan los procesos de relajación en suspensiones coloidales.

Por otro lado, los problemas también aparecen al crecer la valencia de los contraiones, de forma que para electrolito trivalente suele perderse estabilidad de las soluciones en por lo menos un par de décadas. Sería necesario un análisis más riguroso de las situaciones en las que se presentan los problemas y quizás un refinamiento de las técnicas numéricas. Todas las dificultades mencionadas no son consecuencia del método numérico, sino más bién de su puesta en práctica. En mi opinión la subrutina ARNOLD tiene mucho que ver pues quizás algunos de sus parámetros no han sido adecuadamente optimizados en su transformación a nuestro problema concreto para la precisión que se requiere.

A pesar de todos los inconvenientes mencionados, esta primera versión del programa proporciona muy buenos resultados en la inmensa mayoría de las condiciones usuales de experimentación, para un amplio margen de frecuencias, valores de κa y potencial zeta. Como un test de la fiabilidad de nuestros resultados numéricos, se han reproducido con enorme exactitud las curvas publicadas en (DELACEY y WHITE, 1981), las cuales cubren un amplio abanico de condiciones distintas, disminuyendo la precisión en los casos de $\kappa a=1$ y para electrolito trivalente, aunque aún aquí, el acuerdo es excelente en la zona que engloba las frecuencias características de relajación y , por tanto, la zona de mayor interés.

```
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXX          D   E   L   A   C   E   Y            XXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Programa de calculo (F77) de la conductividad compleja de sus-
C     pensiones y de la respuesta dielectrica.  E.H. DELACEY & L.R.
C     WHITE. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1981, 77, 2007-2039.
C     @F. Carrique & A. Delgado. Ultima versión Sept. 1992 Málaga.
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Programa principal: DELACEY
C     Subrutinas: DIELEC
C                 YINICWO
C                 PSYINICWO
C                 AUTOWO
C                 DERIVWO
C                 ARNOLDWO
C                 DLINRG
C                 YINIC
C                 PSYINIC
C                 DLINCG
C                 AUTO
C                 DERIV
C                 ARNOLD
C
C
C     Llamada para compilacion: FORTRAN DELACEY
C     Llamada para LINK: LINK DELACEY,IMSL/LIBRARY
C     Llamada para ejecucion: SUBMIT NOMBRE FICHERO.COM/QUE=NOMBRE COLA
C     /LOG=NOMBRE FICHERO.LOG (o NOLOG)/NOPRINTER/CPU=0/KEEP
C
C
      DOUBLE PRECISION CONC(2),COND(2),RADIO,TEMP,EPSP
      INTEGER Z(2)
      CHARACTER*50 NOMBRE
      COMMON/BOT/TEMP,Z
      OPEN(6,FILE='ENTRADA.DAT',STATUS='OLD')
C     WRITE(*,*) 'Deme nombre del sistema'
      READ(6,'(A50)') NOMBRE
C     WRITE(*,*) NOMBRE
C     WRITE(*,*) 'Deme radio de la particula en nm'
      READ(6,*) RADIO
C     WRITE(*,*) RADIO
C     WRITE(*,*) 'Temperatura'
      READ(6,*) TEMP
C     WRITE(*,*) TEMP
C     WRITE(*,*) 'Cte. dielectrica de la particula; se sugiere 2'
      READ(6,*) EPSP
C     WRITE(*,*) EPSP
C     WRITE(*,*) 'Valencias de los dos iones'
      DO 1 I=1,2
      READ(6,*) Z(I)
C     WRITE(*,*) Z(I)
1     CONTINUE
C     WRITE(*,*) 'Concentraciones molares de los iones'
      DO 2 I=1,2
      READ(6,*) CONC(I)
C     WRITE(*,*) CONC(I)
2     CONTINUE
C     WRITE(*,*) 'Conductividades limites equivalentes mho cm**2/equiv'
      DO 3 I=1,2
      READ(6,*) COND(I)
C     WRITE(*,*) COND(I)
```

```
    3     CONTINUE
C
C
C     En DIELEC se resuelve el problema
C
      CALL DIELEC(NOMBRE,RADIO,EPSP,CONC,COND)
C
      STOP
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXX  D  I  E  L  E  C  XXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Subrutina DIELEC que calcula los coeficientes C1 y C2 de Dela-
C     cey y White para particula coloidal esferica en funcion de las
C     caracteristicas del medio y del potencial zeta y la frecuencia
C
      SUBROUTINE DIELEC(NOMBRE,RADIO,EPSP,CONC,COND)
      DOUBLE PRECISION RADIO,EPSP,CONC(2),COND(2),TEMP,ZETA,ELEC,BOLTZ
      CHARACTER*50 NOMBRE
      INTEGER Z(2)
      DOUBLE PRECISION EPSO,EPS,VISC,PI,RZETA,SUM,SUMC,RCONC(2),BETA(2)
     *                 ,CAPPA,ACAP,AVOGAD,LAMDA(2),RLAMDA(2),CONDINF,
     *                 ESPE,YASMPO,PASO,YASMP,W,WW,COEF(13),XO,Y(22),A1
     *                 ,A2,A3,A4,A(22),B(22),C(22),D(22),H,DYDX(22),
     *                 CORTE,XSTOP,X,DIF,DD,DH,BET,M(10,10),BO(10),
     *                 BR(10),BI(10),CO(10),CR(10),CI(10),MOV,RMOV,
     *                 IMOV,DELTA1,DELTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS,RDLTAKEF,
     *                 C1,C2,TEP,ALFAWO(3),RWO(3,3),COEFWO(7),YWO(12),
     *                 AWO(12),BWO(12),CWO(12),DWO(12),DYDXWO(12),
     *                 MWO(5,5),BOWO(5),BRWO(5),COWO(5),CRWO(5),MOVWO,
     *                 CFWO(5),KWO,TX,DELTAKWO,S(3),DS(3),MZOWO(3,3),
     *                 BZOWO(3),CZOWO(3)
C
      COMPLEX*16  ALFA(3),ECB,ECC,AXT(2),BXT(2),CXT(2),R(3,3),CS(3),
     *            DCS(3),MZO(3,3),BZO(3),CZO(3)
C
C
C
      COMMON/BOT/TEMP,Z
      COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
      COMMON/ROT/ACAP,COEFWO,RWO,RLAMDA,RCONC
C
C
C     ENTRADA DE NUEVOS DATOS
C
C
C     WRITE(*,*) 'Potencial Zeta en mV'
      READ(6,*) ZETA
      PRINT *,'ZETA(mV)=',ZETA
      ZETA=ZETA*1.0D-3
      AVOGAD=6.022045D23
      ELEC=1.6021892D-19
      BOLTZ=1.380662D-23
      EPSO=8.8542D-12
      EPS=7.854D1
      VISC=0.8904D-3
      PI=3.1415926535897DO
C
      RZETA=ELEC*ZETA/(BOLTZ*TEMP)
C     PRINT *,'RZETA=',RZETA
```

```
C     RZETA: Potencial Zeta adimensional: e*zeta/kT
C
C     COMPROBACION ELECTRONEUTRALIDAD Y CONCENTRACIONES REDUCIDAS
C
      SUM=0.0D0
      SUMC=0.0D0
      DO 1 I=1,2
      SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)
      SUMC=SUMC+CONC(I)*Z(I)**2
1     CONTINUE
C     PRINT *,'SUMC=',SUMC
      IF (DABS(SUM).LT.1.0D-7) GO TO 2
      WRITE(*,*) 'ERROR: NO ELECTRONEUTRALIDAD'
      STOP
2     CONTINUE
      DO 3 I=1,2
      RCONC(I)=CONC(I)/SUMC
3     CONTINUE
C     PRINT *,'RCONC(1)=',RCONC(1)
C     PRINT *,'RCONC(2)=',RCONC(2)
C
C     CALCULO DE CAPPA, CAPPA*RADIO Y BETAS(MATRIZ A)
C
      DO 4 I=1,2
      BETA(I)=ELEC**2*Z(I)**2*1.0D3*AVOGAD*CONC(I)
      BETA(I)=BETA(I)/(EPS*EPSO*BOLTZ*TEMP)
4     CONTINUE
C     PRINT *,'BETA(1)=',BETA(1)
C     PRINT *,'BETA(2)=',BETA(2)
      CAPPA=0.0D0
      DO 5 I=1,2
      CAPPA=CAPPA+BETA(I)
5     CONTINUE
      CAPPA=DSQRT(CAPPA)
C     PRINT *,'CAPPA=',CAPPA
      RADIO=RADIO*1.0D-9
      ACAP=CAPPA*RADIO
C     PRINT *,'RADIO=',RADIO
      PRINT *,'CAPPA*RADIO=',ACAP
C
C     LAMDAS, LAMDAS REDUCIDAS
C
      DO 6 I=1,2
      LAMDA(I)=AVOGAD*ELEC**2*ABS(Z(I))/(COND(I)*1.0D-4)
      RLAMDA(I)=LAMDA(I)*EPS*EPSO
      RLAMDA(I)=RLAMDA(I)/(Z(I)*VISC*ELEC)
      RLAMDA(I)=RLAMDA(I)*BOLTZ*TEMP/ELEC
6     CONTINUE
C     PRINT *,'LAMDA(1)=',LAMDA(1)
C     PRINT *,'LAMDA(2)=',LAMDA(2)
C     PRINT *,'RLAMDA(1)=',RLAMDA(1)
C     PRINT *,'RLAMDA(2)=',RLAMDA(2)
      CLOSE(6)
C
C     APERTURA DE FICHERO DE SALIDA
C
      OPEN(7,FILE='RESDELACEY',STATUS='NEW')
      WRITE(7,600)
600   FORMAT(5X,'NOMBRE DEL SISTEMA',///)
      WRITE(7,610) NOMBRE
610   FORMAT(5X,'SISTEMA:',1X,A50,//)
      WRITE(7,620)
620   FORMAT(10X,'DATOS DE ENTRADA',///)
```

```
      RADIO=RADIO*1.0D9
      WRITE(7,621) RADIO
621   FORMAT(13X,'RADIO PARTICULA(nm)',D15.5)
      RADIO=RADIO*1.0D-9
      WRITE(7,622) TEMP
622   FORMAT(/,13X,'TEMPERATURA (K)',D15.5)
      WRITE(7,623) EPS
C     WRITE(*,623) EPS
623   FORMAT(/,13X,'CTE DIELECTRICA MEDIO',D15.5)
      WRITE(7,624) EPSP
C     WRITE(*,624) EPSP
624   FORMAT(/,13X,'CTE DIELECTRICA PARTICULA',D15.5)
      WRITE(7,625) VISC
C     WRITE(*,625) VISC
625   FORMAT(/,13X,'VISCOSIDAD(S.I.)',D15.5)
      WRITE(7,626) ZETA
626   FORMAT(/,13X,'POTENCIAL ZETA(V)',D15.5)
      WRITE(7,627)
627   FORMAT(////,5X,'DATOS DEL ELECTROLITO')
      WRITE(7,628)
628   FORMAT(///,13X,'CONCENTRACIONES (M)')
      DO 650 I=1,2
      WRITE(7,629) I,CONC(I)
650   CONTINUE
629   FORMAT(/,20X,'CON(',I1,')=',D12.3)
      WRITE(7,630)
630   FORMAT(///,13X,'VALENCIAS')
      DO 660 I=1,2
      WRITE(7,631) I,Z(I)
660   CONTINUE
631   FORMAT(/,20X,'Z(',I1,')=',I2)
      WRITE(7,632)
632   FORMAT(///,13X,'COND. LIM. EQUIV. (S cm**2/equiv)')
      DO 670 I=1,2
      WRITE(7,633) I,COND(I)
670   CONTINUE
633   FORMAT(/,20X,'COND(',I1,')=',D15.5)
      CONDINF=0.0D0
      DO 680 I=1,2
      CONDINF=CONDINF+1.0D3*AVOGAD*CONC(I)*Z(I)**2*ELEC**2/LAMDA(I)
680   CONTINUE
C     PRINT *,'CONDINF=',CONDINF
      CONDINF=1.0D4*CONDINF
      WRITE(7,634) CONDINF
634   FORMAT(///,13X,'CONDUCTIVIDAD ELECTROLITO (microS/cm)',D15.5)
      CONDINF=1.0D-4*CONDINF
C
C     ESCRITURA DE DATOS DE SALIDA
C
      WRITE(7,635)
C     WRITE(*,635)
635   FORMAT(////,5X,'DATOS DE SALIDA')
      ESPE=1.0D9/CAPPA
      WRITE(7,636) ESPE
C     WRITE(*,636) ESPE
636   FORMAT(///,13X,'ESPESOR DE LA DOBLE CAPA (nm)',D15.5)
      WRITE(7,637) ACAP
C     WRITE(*,637) ACAP
637   FORMAT(///,13X,'CAPPA*RADIO',D15.5)
C
C     NZETA=Signo(+1,-1) del potencial zeta
C
      IF (ZETA.LT.0.0D0) THEN
```

```
      NZETA=-1
      ELSE
      NZETA=1
      END IF
C
C     Se variara el parametro YASMP que determina la solucion asintoti
C     ca de la ec. de Poisson:
C                        Y(X)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X)/X
C     Para pequeños valores de Zeta y pequeños valores de ACAP,  YASMP
C     es aproximadamente igual a Zeta. Para valores grandes, YASMP pue
C     de ser significativamente distinto de Zeta. Daremos a YASMP valo
C     res entre 0.25 y 10 (0.1 Y 10) en 40 (100) pasos  en  la primera
C     llamada. En posteriores llamadas  pueden obtenerse valores en el
C     intervalo deseado  introduciendo PASO y YASMPO. El  programa re-
C     chaza los valores de YASMP que den RZETA>10.
C
C     INICIO DEL LAZO PARA ZETA
C
C     FRECUENCIA W=0.0D0
C
C     El numero de coeficientes N+3=5
C     Los coeficientes C6 y C7 corresponden a la parte no homogenea.
C
C     C6 y C7 se anulan para el sistema homogeneo.
C
C     SOLUCION PARTICULAR 0:    C6=1,   C7=0
C     SOLUCION PARTICULAR R:    C6=0,   C7=1
C
      W=0.0D0
      PRINT *,'W=',W
      YASMP0=0.0D0
      IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN
      PASO=0.1D0
      ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.0R.ABS(Z(2)).GT.1) THEN
      PASO=0.1D0
      ELSE
      PASO=0.25D0
      END IF
C
C     AUTOVALORES
C
      ALFAW0(1)=0.0D0
      ALFAW0(2)=0.0D0
      ALFAW0(3)=CAPPA**2.0D0
C
C     MATRIZ RW0
C
      RW0(1,1)=1.0D0
      RW0(1,2)=1.0D0
      RW0(1,3)=0.0D0
      RW0(2,1)=1.0D0
      RW0(2,2)=0.0D0
      RW0(2,3)=0.0D0
      RW0(3,1)=-1.0D0
      RW0(3,2)=-BETA(1)/CAPPA**2.0D0
      RW0(3,3)=1.0D0
C
      IF (ZETA.EQ.0.0D0) GO TO 971
249   CONTINUE
      DO 100 NW=1,1000
      YASMP=YASMP0+PASO*NZETA*NW
C     PRINT *,'NW=',NW
C     PRINT *,'YASMP=',YASMP
```

```
C
C     Valores de los coeficientes.
C
      DO 110 J=1,5
      DO 120 I=1,7
         COEFWO(I)=0.0DO
         IF (I.EQ.J) THEN
         COEFWO(I)=1.0DO
         WRITE(*,119) I,COEFWO(I)
         END IF
120   CONTINUE
119   FORMAT(2X,'COEFWO(',I2,')=',D15.5)
C
C     USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
C
      CALL YINICWO(YASMP,XO,YWO)
C     PRINT *,'XO=',XO
C
      H=-1.0DO
      DO 170 I=1,12
      AWO(I)=0.0DO
      BWO(I)=0.0DO
      CWO(I)=0.0DO
      DWO(I)=0.0DO
170   CONTINUE
      NTOT=12
      CALL AUTOWO(NTOT,H,XO,YWO,DYDXWO,AWO,BWO,CWO,DWO)
C
C     Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 12
C     YWO(estas derivadas estan en DYDXWO), y para las 2as-5as deriva-
C     das de las YWO (estan en AWO,BWO,CWO,DWO).
C
C     RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C     CIE EN X=ACAP.
C
      CORTE=1.0D1
      X=XO
      XSTOP=ACAP
C     PRINT *,'XSTOP=',XSTOP
180   CONTINUE
      CALL ARNOLDWO(NTOT,H,X,YWO,DYDXWO,AWO,BWO,CWO,DWO,2,NERR)
C
C     Tenemos el limite en Potenciales reducidos <10 (ZETA< 250 mV).
C     Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C     PRINT *,'DABS(YWO(1))=',DABS(YWO(1))
C     PRINT *,'X=',X
C     PRINT *,'H=',H
      IF (DABS(YWO(1)).GT.CORTE) GO TO 250
      DIF=XSTOP-X
C     PRINT *,'DIF=',DIF
      DD=DABS(DIF)
      DH=DABS(H)
      TEP=DD/XSTOP
C     PRINT *,'DD/XSTOP=',TEP
      IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 310
C     PRINT *,'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
      IF (DH.LT.DD) GO TO 180
C     PRINT *,'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
      BET=DD/DH
      H=DIF
      DO 190 I=1,12
      AWO(I)=AWO(I)*BET
```

```
      BWO(I)=BWO(I)*BET**2
      CWO(I)=CWO(I)*BET**3
      DWO(I)=DWO(I)*BET**4
190   CONTINUE
      GO TO 180
C
C     Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C     frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
310   CONTINUE
C     PRINT *,'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
      IF (DABS(YWO(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 222
C     PRINT *,'DABS(YWO(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
      GO TO 450
250   CONTINUE
C     PRINT *,'NW=',NW
C     PRINT *,'SI NW MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
      IF (NW.GT.15) GO TO 8888
C     PRINT *,'SI NW MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C    *         YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
      PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C     PRINT *,'PASO=',PASO
C     PRINT *,'VOLVEMOS A 249'
      GO TO 249
222   CONTINUE
C     PRINT *,'DABS(YWO(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
      IF (DABS(RZETA-YWO(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 345
C     PRINT *,'DABS(RZETA-YWO(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C    *         QUE 1.0D-4'
      YASMPO=NZETA*PASO*(NW-1)+YASMPO
      PASO=PASO/10.0D0
C     PRINT *,'YASMPO=',YASMPO
C     PRINT *,'PASO=',PASO
C     PRINT *,'VOLVEMOS A 249'
      GO TO 249
C
345   CONTINUE
C     PRINT *,'DABS(RZETA-YWO(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
C     WRITE(*,346) J
C     346   FORMAT(2X,'J=',I2,2X,'HA DE SER MENOR O IGUAL QUE 5')
      MWO(1,J)=YWO(10)
      MWO(2,J)=YWO(12)
      MWO(3,J)=YWO(3)
      MWO(4,J)=YWO(4)
      MWO(5,J)=YWO(8)-EPSP*YWO(7)/(EPS*ACAP)
C
C     PRINT *,'VOLVEMOS A 110 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C    *         COEFICIENTES'
110   CONTINUE
C     PRINT *,'SE HAN ACABADO LAS 5 ELECCIONES DE COEFICIENTES'
C     PRINT *,'PARA LA RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO'
      GO TO 475
450   CONTINUE
C     PRINT *,'VOLVEMOS AL BUCLE DO 100 A INCREMENTAR NW'
100   CONTINUE
      PRINT *,'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 100'
C
475   CONTINUE
      DO 495 I=1,5
      DO 495 J=1,5
      WRITE(*,496) I,J,MWO(I,J)
495   CONTINUE
496   FORMAT(2X,'MWO(',I2,',',I2,')=',D15.5)
```

```
C
C
C       SOLUCION PARTICULAR
C
        YASMPO=0.0D0
        IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN
        PASO=0.1D0
        ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.0R.ABS(Z(2)).GT.1) THEN
        PASO=0.1D0
        ELSE
        PASO=0.25D0
        END IF
549     CONTINUE
        DO 700 NZ=1,1000
        YASMP=YASMPO+PASO*NZETA*NZ
C       PRINT *,'NZ=',NZ
C       PRINT *,'YASMP=',YASMP
C
C       Valores de los coeficientes.
C
        DO 710 J=6,7
        DO 720 I=1,7
           COEFWO(I)=0.0D0
           IF (I.EQ.J) THEN
           COEFWO(I)=1.0D0
           WRITE(*,721) I,COEFWO(I)
           END IF
720     CONTINUE
721     FORMAT(2X,'COEFWO(',I2,')=',D15.5)
C
C       USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
C
        CALL PSYINICWO(YASMP,XO,YWO)
C
        H=-1.0D0
        DO 770 I=1,12
        AWO(I)=0.0D0
        BWO(I)=0.0D0
        CWO(I)=0.0D0
        DWO(I)=0.0D0
770     CONTINUE
        NTOT=12
        CALL AUTOWO(NTOT,H,XO,YWO,DYDXWO,AWO,BWO,CWO,DWO)
C
C       Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 12
C       YWO (estas derivadas estan en DYDXWO), y para las 2as-5as deriva-
C       das de las YWO (estan en AWO,BWO,CWO,DWO).
C
C       RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C       CIE EN X=ACAP.
C
        CORTE=1.0D1
        X=XO
        XSTOP=ACAP
C       PRINT *,'XSTOP=',XSTOP
780     CONTINUE
        CALL ARNOLDWO(NTOT,H,X,YWO,DYDXWO,AWO,BWO,CWO,DWO,2,NERR)
C
C       Tenemos el limite en Potenciales reducidos <10 (ZETA< 250 mV).
C       Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C       PRINT *,'DABS(YWO(1))=',DABS(YWO(1))
C       PRINT *,'X=',X
```

```
C       PRINT *,'H=',H
        IF (DABS(YWO(1)).GT.CORTE) GO TO 750
        DIF=XSTOP-X
C       PRINT *,'DIF=',DIF
        DD=DABS(DIF)
        DH=DABS(H)
        TEP=DD/XSTOP
C       PRINT *,'DD/XSTOP=',TEP
        IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 810
C       PRINT *,'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
        IF (DH.LT.DD) GO TO 780
C       PRINT *,'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
        BET=DD/DH
        H=DIF
        DO 790 I=1,12
        AWO(I)=AWO(I)*BET
        BWO(I)=BWO(I)*BET**2
        CWO(I)=CWO(I)*BET**3
        DWO(I)=DWO(I)*BET**4
790     CONTINUE
        GO TO 780
C
C       Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C       frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
810     CONTINUE
C       PRINT *,'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
        IF (DABS(YWO(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 820
C       PRINT *,'DABS(YWO(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
        GO TO 950
750     CONTINUE
C       PRINT *,'NZ=',NZ
C       PRINT *,'SI NZ MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
        IF (NZ.GT.15) GO TO 8888
C       PRINT *,'SI NZ MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C      *         YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
        PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C       PRINT *,'PASO=',PASO
C       PRINT *,'VOLVEMOS A 549'
        GO TO 549
820     CONTINUE
C       PRINT *,'DABS(YWO(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
        IF (DABS(RZETA-YWO(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 830
C       PRINT *,'DABS(RZETA-YWO(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C      *         QUE 1.0D-4'
        YASMPO=NZETA*PASO*(NZ-1)+YASMPO
        PASO=PASO/10.0DO
C       PRINT *,'YASMPO=',YASMPO
C       PRINT *,'PASO=',PASO
C       PRINT *,'VOLVEMOS A 549'
        GO TO 549
C
830     CONTINUE
C       PRINT *,'DABS(RZETA-YWO(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
        IF (J.EQ.7) GO TO 850
        BOWO(1)=-1.0DO-YWO(10)
        BOWO(2)=-1.0DO-YWO(12)
        BOWO(3)=-YWO(3)
        BOWO(4)=-YWO(4)
        BOWO(5)=(EPS-EPSP)/EPS-(YWO(8)-EPSP*YWO(7)/(ACAP*EPS))
        DO 841 I=1,5
        WRITE(*,842) I,BOWO(I)
841     CONTINUE
```

```
842    FORMAT(2X,'BOWO(',I2,')=',D15.5)
       GO TO 900
850    BRWO(1)=-YWO(10)
       BRWO(2)=-YWO(12)
       BRWO(3)=-(ACAP/2.0DO)-YWO(3)
       BRWO(4)=-0.5DO-YWO(4)
       BRWO(5)=-(YWO(8)-EPSP*YWO(7)/(ACAP*EPS))
       DO 851 I=1,5
       WRITE(*,852) I,BRWO(I)
851    CONTINUE
852    FORMAT(2X,'BRWO(',I2,')=',D15.5)
900    CONTINUE
C      PRINT *,'VOLVEMOS AL BUCLE DO 710 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C     *COEFICIENTES'
710    CONTINUE
C      PRINT *,'SE HAN ACABADO LAS ELECCIONES DE COEFICIENTES'
       GO TO 960
950    CONTINUE
C      PRINT *,'VOLVEMOS AL BUCLE DO 700 A INCREMENTAR NZ'
700    CONTINUE
       PRINT *,'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 700'
C
960    CONTINUE
C
C
C      Hemos calculado las matrices MWO y BWO.
C      Invertimos MWO, con la subrutina DLINRG de la Libreria IMSL.
C      A la salida MWO esta invertida y se llamara de la misma forma.
C
       PRINT *,'PASAMOS A INVERTIR LA MATRIZ MWO'
       NORD=5
       CALL DLINRG(NORD,MWO,NORD,MWO,NORD)
C
       DO 962 I=1,5
       COWO(I)=0.0DO
       CRWO(I)=0.0DO
       DO 963 J=1,5
       COWO(I)=COWO(I)+MWO(I,J)*BOWO(J)
       CRWO(I)=CRWO(I)+MWO(I,J)*BRWO(J)
963    CONTINUE
962    CONTINUE
C
C      CALCULO DE LA MOVILIDAD
C
       MOVWO=-COWO(4)/CRWO(4)
C
C      Calculo de los coeficientes CFWO(1),...,CFWO(5).
C
       DO 965 I=1,5
       CFWO(I)=COWO(I)+MOVWO*CRWO(I)
965    CONTINUE
C
       GO TO 979
971    CONTINUE
       DO 972 I=1,2
       S(I)=1.0DO/ACAP**2
972    CONTINUE
       S(3)=(1.0DO+ACAP)/ACAP**2
C
       DO 973 I=1,2
       DS(I)=-2.0DO*S(I)/ACAP
973    CONTINUE
       DS(3)=1.0DO/ACAP**2
```

```
      DS(3)=DS(3)-S(3)*(2.0D0/ACAP+1.0D0)
C
      DO 974 I=1,3
      DO 974 J=1,3
      MZOWO(I,J)=RWO(I,J)*DS(J)
974   CONTINUE
      DO 976 J=1,3
      MZOWO(3,J)=MZOWO(3,J)-EPSP/(ACAP*EPS)*RWO(3,J)*S(J)
976   CONTINUE
      BZOWO(1)=-1.0D0
      BZOWO(2)=-1.0D0
      BZOWO(3)=(EPS-EPSP)/EPS
C
      NORD=3
      CALL DLINRG(NORD,MZOWO,NORD,MZOWO,NORD)
C
      DO 977 I=1,3
      CZOWO(I)=0.0D0
      DO 977 J=1,3
      CZOWO(I)=CZOWO(I)+MZOWO(I,J)*BZOWO(J)
      CFWO(I)=CZOWO(I)
977   CONTINUE
      CFWO(4)=0.0D0
      CFWO(5)=0.0D0
C
979   CONTINUE
C     Para el caso N=2, los coeficientes CFWO(1) y CFWO(2) marcan el
C     comportamiento asintotico segun una ley del tipo ~ 1/r**2.
C
      CFWO(1)=CFWO(1)/CAPPA**3.0D0
      CFWO(2)=CFWO(2)/CAPPA**3.0D0
C
C     Calculo del incremento de la conductividad DELTAKWO:
C
      KWO=0.0D0
      DO 966 J=1,2
      TX=0.0D0
      DO 967 K=1,2
      TX=TX+RWO(J,K)*CFWO(K)
967   CONTINUE
      KWO=KWO+(1.0D3*AVOGAD*CONC(J)*Z(J)**2*ELEC**2/LAMDA(J))*TX
966   CONTINUE
      DELTAKWO=-3.0D0/RADIO**3*KWO
      PRINT *,'DELTAKWO=',DELTAKWO
      RDLTAKWO=DELTAKWO/CONDINF
C
C     SALIDA DE LA MAGNITUD TEORICA RDLTAKWO:
C
      WRITE(7,970) W
      WRITE(*,970) W
970   FORMAT(/,20X,'FRECUENCIA(rad/s)=',D12.4)
      WRITE(7,975)
      WRITE(*,975)
975   FORMAT(/,11X,'CFWO(1)',13X,'CFWO(2)')
      WRITE(7,980) CFWO(1),CFWO(2)
      WRITE(*,980) CFWO(1),CFWO(2)
980   FORMAT(2(5X,D15.5))
      WRITE(7,985)
      WRITE(*,985)
985   FORMAT(/,23X,'RDLTAKWO')
      WRITE(7,990) RDLTAKWO
      WRITE(*,990) RDLTAKWO
990   FORMAT(20X,D15.8,/)
```

```
C
C     PROBLEMA DE LAS FRECUENCIAS NO NULAS
C
C     INICIO DEL LAZO PARA ZETA
C
C     El numero de coeficientes 2N+6=10
C     Los coeficientes C11, C12, y C13 corresponden a la parte no homo-
C     genea.
C     C11, C12 y C13 se anulan para el sistema homogeneo.
C     SOLUCION PARTICULAR 0:    C11=1,  C12=0,  C13=0
C     SOLUCION PARTICULAR R:    C11=0,  C12=1,  C13=0
C     SOLUCION PARTICULAR I:    C11=0,  C12=0,  C13=1
C
      DO 10000 WW=0.0D0,8.0D0,0.07
      IF (WW.GT.0.0D0) GO TO 7
      GO TO 8
7     IF (WW.LT.1.0D0) GO TO 10000
8     CONTINUE
      W=10.0D0**WW
      PRINT *,'W=',W
      YASMP0=0.0D0
      IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN
      PAS0=0.1D0
      ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.OR.ABS(Z(2)).GT.1) THEN
      PAS0=0.1D0
      ELSE
      PAS0=0.25D0
      END IF
      ALFA(1)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
      A1=BETA(1)+BETA(2)
C     PRINT *,'A1=',A1
      A2=-W*(LAMDA(1)+LAMDA(2))/(BOLTZ*TEMP)
C     PRINT *,'A2=',A2
      A3=W**2*LAMDA(1)*LAMDA(2)/(BOLTZ*TEMP)
C     PRINT *,'A31=',A3
      A3=A3/(BOLTZ*TEMP)
C     PRINT *,'A32=',A3
      A4=(LAMDA(1)*BETA(2)+LAMDA(2)*BETA(1))*W
C     PRINT *,'A41=',A4
      A4=A4/(BOLTZ*TEMP)
C     PRINT *,'A42=',A4
      ECB=-DCMPLX(A1,A2)
C     PRINT *,'ECB=',ECB
      ECC=-DCMPLX(A3,A4)
C     PRINT *,'ECC=',ECC
      DO 10 I=2,3
      ALFA(I)=-ECB+(-1.0D0)**I*CDSQRT(ECB**2.0D0-4.0D0*ECC)
      ALFA(I)=ALFA(I)/2.0D0
10    CONTINUE
      PRINT *,'ALFA(1)=',ALFA(1)
      PRINT *,'ALFA(2)=',ALFA(2)
      PRINT *,'ALFA(3)=',ALFA(3)
      DO 11 I=1,2
      R(I,1)=DCMPLX(-1.0D0,0.0D0)
11    CONTINUE
      R(3,1)=DCMPLX(1.0D0,0.0D0)
      DO 12 J=2,3
      CXT(J)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
      DO 13 I=1,2
      AXT(I)=DCMPLX(0.0D0,W*LAMDA(I)/(BOLTZ*TEMP))
      BXT(I)=-AXT(I)/(AXT(I)+ALFA(J))
      CXT(J)=CXT(J)+BXT(I)*DCMPLX(DREAL(BXT(I)),-DIMAG(BXT(I)))
13    CONTINUE
```

```
      R(3,J)=1.0D0/(CXT(J)+1.0D0)
      R(3,J)=CDSQRT(R(3,J))
12    CONTINUE
      DO 14 I=2,3
      DO 14 J=1,2
      R(J,I)=DCMPLX(0.0D0,W*LAMDA(J)/(BOLTZ*TEMP))
      R(J,I)=-R(J,I)*R(3,I)
      R(J,I)=R(J,I)/(ALFA(I)+DCMPLX(0.0D0,W*LAMDA(J)/(BOLTZ*TEMP)))
14    CONTINUE
C     PRINT *,'R(1,1)=',R(1,1)
C     PRINT *,'R(1,2)=',R(1,2)
C     PRINT *,'R(1,3)=',R(1,3)
C     PRINT *,'R(2,1)=',R(2,1)
C     PRINT *,'R(2,2)=',R(2,2)
C     PRINT *,'R(2,3)=',R(2,3)
C     PRINT *,'R(3,1)=',R(3,1)
C     PRINT *,'R(3,2)=',R(3,2)
C     PRINT *,'R(3,3)=',R(3,3)
C
      IF (ZETA.EQ.0.0D0) GO TO 9640
2490  CONTINUE
      DO 1000 NY=1,1000
      YASMP=YASMP0+PASO*NZETA*NY
C     PRINT *,'NY=',NY
C     PRINT *,'YASMP=',YASMP
C
C     Valores de los coeficientes ec.(2.78) junto con comentarios pre-
C     vios sobre C11, C12 y C13.
C
      DO 1010 J=1,10
      DO 1020 I=1,13
         COEF(I)=0.0D0
         IF (I.EQ.J) THEN
         COEF(I)=1.0D0
         WRITE(*,1019) I,COEF(I)
         END IF
1020  CONTINUE
1019  FORMAT(2X,'COEF(',I2,')=',D15.5)
C
C     USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
C
      CALL YINIC(YASMP,XO,Y)
C     PRINT *,'XO=',XO
C
      H=-1.0D0
      DO 1070 I=1,22
      A(I)=0.0D0
      B(I)=0.0D0
      C(I)=0.0D0
      D(I)=0.0D0
1070  CONTINUE
      NTOT=22
      CALL AUTO(NTOT,H,XO,Y,DYDX,A,B,C,D)
C
C     Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 22 Y
C     (estas derivadas estan en DYDX), y para las 2as-5as derivadas de
C     las Y (estan en A, B, C, D).
C
C     RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C     CIE EN X=ACAP.
C
      CORTE=1.0D1
      X=XO
```

```
      XSTOP=ACAP
C     PRINT *,'XSTOP=',XSTOP
1080  CONTINUE
      CALL ARNOLD(NTOT,H,X,Y,DYDX,A,B,C,D,2,NERR)
C
C     Tenemos el limite en Potenciales reducidos <10 (ZETA< 250 mV).
C     Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C     PRINT *,'DABS(Y(1))=',DABS(Y(1))
C     PRINT *,'X=',X
C     PRINT *,'H=',H
      IF (DABS(Y(1)).GT.CORTE) GO TO 2500
      DIF=XSTOP-X
C     PRINT *,'DIF=',DIF
      DD=DABS(DIF)
      DH=DABS(H)
      TEP=DD/XSTOP
C     PRINT *,'DD/XSTOP=',TEP
      IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 3100
C     PRINT *,'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
      IF (DH.LT.DD) GO TO 1080
C     PRINT *,'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
      BET=DD/DH
      H=DIF
      DO 1090 I=1,22
      A(I)=A(I)*BET
      B(I)=B(I)*BET**2
      C(I)=C(I)*BET**3
      D(I)=D(I)*BET**4
1090  CONTINUE
      GO TO 1080
C
C     Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C     frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
3100  CONTINUE
C     PRINT *,'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
      IF (DABS(Y(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 2220
C     PRINT *,'DABS(Y(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
      GO TO 4150
2500  CONTINUE
C     PRINT *,'NY=',NY
C     PRINT *,'SI NY MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
      IF (NY.GT.15) GO TO 8888
C     PRINT *,'SI NY MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C    *          YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
      PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C     PRINT *,'PASO=',PASO
C     PRINT *,'VOLVEMOS A 2490'
      GO TO 2490
2220  CONTINUE
C     PRINT *,'DABS(Y(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
      IF (DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 3450
C     PRINT *,'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C    *          QUE 1.0D-4'
      YASMPO=NZETA*PASO*(NY-1)+YASMPO
      PASO=PASO/10.0DO
C     PRINT *,'YASMPO=',YASMPO
C     PRINT *,'PASO=',PASO
C     PRINT *,'VOLVEMOS A 2490'
      GO TO 2490
C
3450  CONTINUE
```

```
C       PRINT *,'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
C       WRITE(*,3451) J
C       3451  FORMAT(2X,'J=',I2,2X,'HA DE SER MENOR O IGUAL QUE 10')
        M(1,J)=Y(16)
        M(2,J)=Y(18)
        M(3,J)=Y(20)
        M(4,J)=Y(22)
        M(5,J)=Y(3)
        M(6,J)=Y(7)
        M(7,J)=Y(4)
        M(8,J)=Y(8)
        M(9,J)=Y(12)-EPSP*Y(11)/(EPS*ACAP)
        M(10,J)=Y(14)-EPSP*Y(13)/(EPS*ACAP)
C
C       PRINT *,'VOLVEMOS A 1010 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C      *         COEFICIENTES'
1010    CONTINUE
C       PRINT *,'SE HAN ACABADO LAS 10 ELECCIONES DE COEFICIENTES'
C       PRINT *,'PARA LA RESOLUCION DEL SISTEMA HOMOGENEO'
        GO TO 4175
4150    CONTINUE
C       PRINT *,'VOLVEMOS AL BUCLE DO 1000 A INCREMENTAR NY'
1000    CONTINUE
        PRINT *,'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 1000'
C
4175    CONTINUE
        DO 4195 I=1,10
        DO 4195 J=1,10
        WRITE(*,4196) I,J,M(I,J)
4195    CONTINUE
4196    FORMAT(2X,'M(',I2,',',I2,')=',D15.5)
C
C
C       SOLUCION PARTICULAR
C
        YASMP0=0.0D0
        IF (DABS(RZETA).GE.7.0D0) THEN
        PASO=0.1D0
        ELSE IF (ABS(Z(1)).GT.1.0R.ABS(Z(2)).GT.1) THEN
        PASO=0.1D0
        ELSE
        PASO=0.25D0
        END IF
5490    CONTINUE
        DO 7100 NZ=1,1000
        YASMP=YASMP0+PASO*NZETA*NZ
C       PRINT *,'NZ=',NZ
C       PRINT *,'YASMP=',YASMP
C
C       Valores de los coeficientes ec.(2.78) junto con comentarios pre-
C       vios sobre C11, C12 y C13.
C
        DO 7110 J=11,13
        DO 7120 I=1,13
           COEF(I)=0.0D0
           IF (I.EQ.J) THEN
           COEF(I)=1.0D0
           WRITE(*,7121) I,COEF(I)
           END IF
7120    CONTINUE
7121    FORMAT(2X,'COEF(',I2,')=',D15.5)
C
C       USO DE LAS FORMAS ASINTOTICAS
```

```
C
      CALL PSYINIC(YASMP,XO,Y)
C
      H=-1.0D0
      DO 7170 I=1,22
      A(I)=0.0D0
      B(I)=0.0D0
      C(I)=0.0D0
      D(I)=0.0D0
7170  CONTINUE
      NTOT=22
      CALL AUTO(NTOT,H,XO,Y,DYDX,A,B,C,D)
C
C     Hemos calculado valores iniciales para las derivadas de las 22 Y
C     (estas derivadas estan en DYDX), y para las 2as-5as derivadas de
C     las Y (estan en A, B, C, D).
C
C     RESOLUCION DE LAS ECUACIONES ACOPLADAS HASTA LLEGAR A LA SUPERFI
C     CIE EN X=ACAP.
C
      CORTE=1.0D1
      X=XO
      XSTOP=ACAP
C     PRINT *,'XSTOP=',XSTOP
7180  CONTINUE
      CALL ARNOLD(NTOT,H,X,Y,DYDX,A,B,C,D,2,NERR)
C
C     Tenemos el limite en Potenciales reducidos <10 (ZETA< 250 mV).
C     Para valores mas altos de Zeta, incrementar CORTE.
C
C     PRINT *,'DABS(Y(1))=',DABS(Y(1))
C     PRINT *,'X=',X
C     PRINT *,'H=',H
      IF (DABS(Y(1)).GT.CORTE) GO TO 7500
      DIF=XSTOP-X
C     PRINT *,'DIF=',DIF
      DD=DABS(DIF)
      DH=DABS(H)
      TEP=DD/XSTOP
C     PRINT *,'DD/XSTOP=',TEP
      IF (DD/XSTOP.LT.1.0D-10) GO TO 8100
C     PRINT *,'DD/XSTOP MAYOR O IGUAL QUE 1.0D-10'
      IF (DH.LT.DD) GO TO 7180
C     PRINT *,'DH MAYOR O IGUAL QUE DD'
      BET=DD/DH
      H=DIF
      DO 7190 I=1,22
      A(I)=A(I)*BET
      B(I)=B(I)*BET**2
      C(I)=C(I)*BET**3
      D(I)=D(I)*BET**4
7190  CONTINUE
      GO TO 7180
C
C     Se ha alcanzado la superficie. Se almacenan los valores en la
C     frontera para esta eleccion de la matriz de coeficientes.
C
8100  CONTINUE
C     PRINT *,'DD/XSTOP MENOR QUE 1.0D-10'
      IF (DABS(Y(1)).GE.DABS(RZETA)) GO TO 8200
C     PRINT *,'DABS(Y(1)) MENOR O IGUAL QUE DABS(RZETA)'
      GO TO 9500
7500  CONTINUE
```

```
C     PRINT *,'NZ=',NZ
C     PRINT *,'SI NZ MAYOR QUE 15 NOS IREMOS A 8888'
      IF (NZ.GT.15) GO TO 8888
C     PRINT *,'SI NZ MENOR O IGUAL QUE 15 ECHAMOS UN PASO ATRAS EN
C    *         YASMP Y DIVIDIMOS POR 15'
      PASO=(DABS(YASMP)-PASO)/1.5D1
C     PRINT *,'PASO=',PASO
C     PRINT *,'VOLVEMOS A 5490'
      GO TO 5490
8200  CONTINUE
C     PRINT *,'DABS(Y(1)) MAYOR QUE DABS(RZETA)'
      IF (DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)).LE.1.0D-4) GO TO 8300
C     PRINT *,'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MAYOR O IGUAL
C    *         QUE 1.0D-4'
      YASMPO=NZETA*PASO*(NZ-1)+YASMPO
      PASO=PASO/10.0DO
C     PRINT *,'YASMPO=',YASMPO
C     PRINT *,'PASO=',PASO
C     PRINT *,'VOLVEMOS A 5490'
      GO TO 5490
C
8300  CONTINUE
C     PRINT *,'DABS(RZETA-Y(1))/(DABS(RZETA)) MENOR QUE 1.0D-4'
      IF (J-12) 8400,8500,8600
8400  BO(1)=-1.0DO-Y(16)
      BO(2)=-1.0DO-Y(18)
      BO(3)=-Y(20)
      BO(4)=-Y(22)
      BO(5)=-Y(3)
      BO(6)=-Y(7)
      BO(7)=-Y(4)
      BO(8)=-Y(8)
      BO(9)=(EPS-EPSP)/EPS-(Y(12)-EPSP*Y(11)/(ACAP*EPS))
      BO(10)=-(Y(14)-(EPSP/(ACAP*EPS))*Y(13))
      DO 8410 I=1,10
      WRITE(*,8420) I,BO(I)
8410  CONTINUE
8420  FORMAT(2X,'BO(',I2,')=',D15.5)
      GO TO 9000
8500  BR(1)=-Y(16)
      BR(2)=-Y(18)
      BR(3)=-Y(20)
      BR(4)=-Y(22)
      BR(5)=-(ACAP/2.0DO)-Y(3)
      BR(6)=-Y(7)
      BR(7)=-0.5DO-Y(4)
      BR(8)=-Y(8)
      BR(9)=-(Y(12)-EPSP*Y(11)/(ACAP*EPS))
      BR(10)=-(Y(14)-(EPSP/(ACAP*EPS))*Y(13))
      DO 8510 I=1,10
      WRITE(*,8520) I,BR(I)
8510  CONTINUE
8520  FORMAT(2X,'BR(',I2,')=',D15.5)
      GO TO 9000
8600  BI(1)=-Y(16)
      BI(2)=-Y(18)
      BI(3)=-Y(20)
      BI(4)=-Y(22)
      BI(5)=-Y(3)
      BI(6)=-ACAP/2.0DO-Y(7)
      BI(7)=-Y(4)
      BI(8)=-0.5DO-Y(8)
      BI(9)=-(Y(12)-EPSP*Y(11)/(ACAP*EPS))
```

```
      BI(10)=-(Y(14)-(EPSP/(ACAP*EPS))*Y(13))
      DO 8610 I=1,10
      WRITE(*,8620) I,BI(I)
8610  CONTINUE
8620  FORMAT(2X,'BI(',I2,')=',D15.5)
9000  CONTINUE
C     PRINT *,'VOLVEMOS AL BUCLE DO 7110 A POR UNA NUEVA ELECCION DE
C    *COEFICIENTES'
7110  CONTINUE
C     PRINT *,'SE HAN ACABADO LAS ELECCIONES DE COEFICIENTES'
      GO TO 9600
9500  CONTINUE
C     PRINT *,'VOLVEMOS AL BUCLE DO 7100 A INCREMENTAR NZ'
7100  CONTINUE
      PRINT *,'SE HAN AGOTADO LOS 1000 PASOS DEL BUCLE DO 7100'
C
9600  CONTINUE
C
C
C     Hemos calculado las matrices M y B.
C     Invertimos M, con la subrutina DLINRG de la Libreria FORTRAN.
C     A la salida M esta invertida y se llamara de la misma forma.
C
      PRINT *,'PASAMOS A INVERTIR LA MATRIZ M'
      NORD=10
      CALL DLINRG(NORD,M,NORD,M,NORD)
C
      DO 9620 I=1,10
      CO(I)=0.0D0
      CR(I)=0.0D0
      CI(I)=0.0D0
      DO 9630 J=1,10
      CO(I)=CO(I)+M(I,J)*BO(J)
      CR(I)=CR(I)+M(I,J)*BR(J)
      CI(I)=CI(I)+M(I,J)*BI(J)
9630  CONTINUE
9620  CONTINUE
C
C     Interesan los coeficientes CO(7), CR(7), CI(7) y CO(8), CR(8),
C     CI(8) para el calculo de la movilidad compleja (RMOV,IMOV).
C
      MOV=CR(7)*CI(8)-CI(7)*CR(8)
      RMOV=-(CO(7)*CI(8)-CI(7)*CO(8))/MOV
      IMOV=-(CR(7)*CO(8)-CO(7)*CR(8))/MOV
C
C     Calculo de los coeficientes (C1,C2) necesarios para el estudio
C     de la respuesta dielectrica y de la conductividad de suspensio
C     nes diluidas de particulas esfericas coloidales.
C
      C1=CO(1)+RMOV*CR(1)+IMOV*CI(1)
      C2=CO(2)+RMOV*CR(2)+IMOV*CI(2)
      GO TO 9695
9640  CONTINUE
      CS(1)=DCMPLX(1.0D0/ACAP**2,0.0D0)
      DO 9650 I=2,3
      CS(I)=1.0D0+ACAP*CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I))
      CS(I)=CS(I)/ACAP**2.0D0
9650  CONTINUE
C
      DCS(1)=-2.0D0*CS(1)/ACAP
      DO 9660 I=2,3
      DCS(I)=CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I))/ACAP**2.0D0
      DCS(I)=-CS(I)*(2.0D0/ACAP+CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I)))+DCS(I)
```

```
9660  CONTINUE
C
      DO 9770 I=1,3
      DO 9770 J=1,3
      MZO(I,J)=R(I,J)*DCS(J)
9770  CONTINUE
      DO 9780 J=1,3
      MZO(3,J)=MZO(3,J)-EPSP/(ACAP*EPS)*R(3,J)*CS(J)
9780  CONTINUE
      BZO(1)=DCMPLX(-1.0D0,0.0D0)
      BZO(2)=DCMPLX(-1.0D0,0.0D0)
      BZO(3)=DCMPLX((EPS-EPSP)/EPS,0.0D0)
C
      NORDC=3
      CALL DLINCG(NORDC,MZO,NORDC,MZO,NORDC)
C
      DO 9790 I=1,3
      CZO(I)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
      DO 9790 J=1,3
      CZO(I)=CZO(I)+MZO(I,J)*BZO(J)
9790  CONTINUE
      C1=DREAL(CZO(1))
      C2=DIMAG(CZO(1))
9695  CONTINUE
      C1=C1/CAPPA**3.0D0
      C2=C2/CAPPA**3.0D0
C
C     CALCULO DE LAS MAGNITUDES TEORICAS:
C         DELTAKEF, RDLTAKEF, RDLTAEPS, IDLTAEPS
C
      DELTAKEF=3.0D0/(RADIO**3.0D0)*(CONDINF*C1+W*EPS*EPS0*C2)
      RDLTAKEF=DELTAKEF/CONDINF
      RDLTAEPS=3.0D0/(RADIO**3.0D0)*(EPS*C1-CONDINF*C2/(W*EPS0))
      IF (ZETA.EQ.0.0D0) GO TO 9698
      IF (WW.EQ.0.0D0) THEN
      DELTA1=DELTAKEF
      PRINT *,'DELTA1=',DELTA1
      END IF
      IDLTAEPS=(DELTAKEF-DELTA1)/(W*EPS0)
      GO TO 9699
9698  CONTINUE
      IDLTAEPS=(DELTAKEF-DELTAKW0)/(W*EPS0)
9699  CONTINUE
C
C     SALIDA DE LAS MAGNITUDES TEORICAS
C
      WRITE(7,9700) W
      WRITE(*,9700) W
9700  FORMAT(/,20X,'FRECUENCIA(rad/s)=',D12.4)
      WRITE(7,9750)
      WRITE(*,9750)
9750  FORMAT(/,11X,'C1',18X,'C2')
      WRITE(7,9800) C1,C2
      WRITE(*,9800) C1,C2
9800  FORMAT(2(5X,D15.5))
      WRITE(7,9850)
      WRITE(*,9850)
9850  FORMAT(/,5X,'DELTAKEF',10X,'RDLTAKEF',10X,'RDLTAEPS',10X,
     *       'IDLTAEPS')
      WRITE(7,9990) DELTAKEF,RDLTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
      WRITE(*,9990) DELTAKEF,RDLTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
9990  FORMAT(2X,D15.8,3(3X,D15.8),/)
C
```

```
10000 CONTINUE
      GO TO 9999
8888  WRITE(*,*) 'ERROR:DESBORDE'
      WRITE(*,*) 'INCORRECTA ELECCION DE PARAMETROS INICIALES'
9999  CONTINUE
      RETURN
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXX   Y   I   N   I   C   W   O   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Esta Subrutina YINICWO calcula los valores iniciales de todas las
C     variables dependientes en el punto XO donde  se suponen  validas
C     las formas asintoticas para las soluciones del sistema homogéneo.
C
      SUBROUTINE YINICWO(YASMP,XO,Y)
C     Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C     Y(2): Su derivada
C     Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Funcion F y sus tres primeras derivadas
C     Y(7), Y(8): Funcion PSI y su primera derivada
C     Y(9), Y(10): Funcion PHI(ion 1) y su primera derivada
C     Y(11), Y(12): Funcion PHI(ion 2) y su primera derivada
C
C
      DOUBLE PRECISION Y(12),YASMP,XO,ACAP,S(3),COEFWO(7),SS(3),
     *                 SY(3),RWO(3,3),DS(3),DSS(3),DSY(3),RLAMDA(2),
     *                 RCONC(2)
      COMMON/ROT/ACAP,COEFWO,RWO,RLAMDA,RCONC
C
      XO=ACAP+2.0D1
C     PRINT *,'XO=',XO
      DO 1 I=1,2
      S(I)=1.0DO/XO**2
1     CONTINUE
      S(3)=(1.0DO+XO)/XO**2
      S(3)=S(3)*DEXP(-(XO-ACAP))
      DO 2 I=1,3
      SS(I)=COEFWO(I)*S(I)
2     CONTINUE
      DO 3 I=1,3
      SY(I)=0.0DO
      DO 3 J=1,3
      SY(I)=SY(I)+RWO(I,J)*SS(J)
3     CONTINUE
      Y(7)=SY(3)
      Y(9)=SY(1)
      Y(11)=SY(2)
      DO 4 I=1,2
      DS(I)=-2.0DO*S(I)/XO
4     CONTINUE
      DS(3)=1.0DO/XO**2*DEXP(-(XO-ACAP))
      DS(3)=DS(3)-S(3)*(2.0DO/XO+1.0DO)
      DO 5 I=1,3
      DSS(I)=COEFWO(I)*DS(I)
5     CONTINUE
      DO 6 I=1,3
      DSY(I)=0.0DO
      DO 6 J=1,3
      DSY(I)=DSY(I)+RWO(I,J)*DSS(J)
6     CONTINUE
      Y(8)=DSY(3)
```

```
      Y(10)=DSY(1)
      Y(12)=DSY(2)
C
      Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-XO)/XO
      Y(2)=-Y(1)*(1.0DO+1.0DO/XO)
      Y(3)=COEFWO(4)+COEFWO(5)/XO**2.0DO
      Y(4)=-2.0DO*COEFWO(5)/XO**3.0DO
      Y(5)=6.0DO*COEFWO(5)/XO**4.0DO
      Y(6)=-24.0DO*COEFWO(5)/XO**5.0DO
C
      RETURN
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXX    P  S  Y  I  N  I  C  W  O    XXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Esta Subrutina PSYINICWO calcula los valores iniciales de  todas
C     las variables dependientes en el punto XO donde se suponen vali-
C     das las formas asintoticas para la solución particular.
C
      SUBROUTINE PSYINICWO(YASMP,XO,Y)
C     Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C     Y(2): Su derivada
C     Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Funcion F y sus tres primeras derivadas
C     Y(7), Y(8): Funcion PSI y su primera derivada
C     Y(9), Y(10): Funcion PHI(ion 1) y su primera derivada
C     Y(11), Y(12): Funcion PHI(ion 2) y su primera derivada
C
C
      DOUBLE PRECISION Y(12),YASMP,XO,ACAP,KPT(2),SUM,COEFWO(7),S(2),
     *                 T(2),RWO(3,3),DT(2),RLAMDA(2),RCONC(2),TEMP
      INTEGER Z(2)
      COMMON/BOT/TEMP,Z
      COMMON/ROT/ACAP,COEFWO,RWO,RLAMDA,RCONC
C
      XO=ACAP+2.0D1
C     PRINT *,'XO=',XO
      DO 1 I=1,2
      KPT(I)=Z(I)*YASMP*ACAP*DEXP(ACAP)
      KPT(I)=KPT(I)*(1.0DO-RLAMDA(I)*COEFWO(7))
1     CONTINUE
      SUM=0.0DO
      DO 2 I=1,2
      S(I)=RCONC(I)*Z(I)**2*KPT(I)
      SUM=SUM+S(I)
2     CONTINUE
      SUM=SUM*DEXP(-XO)*0.5DO
      Y(7)=SUM
      Y(8)=-Y(7)
      DO 3 I=1,2
      T(I)=-KPT(I)*DEXP(-XO)*(1.0DO/XO+1.0DO/XO**2)
      DT(I)=KPT(I)*DEXP(-XO)*(1.0DO/XO+2.0DO/XO**2+2.0DO/XO**3)
3     CONTINUE
      Y(9)=T(1)
      Y(10)=DT(1)
      Y(11)=T(2)
      Y(12)=DT(2)
C
      Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-XO)/XO
      Y(2)=-Y(1)*(1.0DO+1.0DO/XO)
```

```
      Y(3)=COEFWO(4)+COEFWO(5)/XO**2.0DO
      Y(4)=-2.0DO*COEFWO(5)/XO**3.0DO
      Y(5)=6.0DO*COEFWO(5)/XO**4.0DO
      Y(6)=-24.0DO*COEFWO(5)/XO**5.0DO
C
      RETURN
      END
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXX   D   E   R   I   V   W   O   XXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
      SUBROUTINE DERIVWO(X,Y,F)
C
C     Calcula las derivadas DYDX=F(X,Y) y las almacena en la matriz F
C
      DOUBLE PRECISION X,Y(12),F(12),COEFWO(7),ACAP,RCONC(2),
     *                 RCONCX,RCONCY,RCONCY1,SUM1,SUM2,RWO(3,3),
     *                 RCONCS,RCONCS1,RLAMDA(2),SUM4,
     *                 TER(2),TEMP
      INTEGER Z(2)
      COMMON/BOT/TEMP,Z
      COMMON/ROT/ACAP,COEFWO,RWO,RLAMDA,RCONC
C
C
      F(1)=Y(2)
C     PRINT *,'F(1)=',F(1)
      SUM1=0.0DO
      SUM2=0.0DO
      DO 1 I=1,2
      RCONCX=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)
C     PRINT *,'RCONCX=',RCONCX
      SUM1=SUM1+RCONCX
1     CONTINUE
C     PRINT *,'SUM1=',SUM1
      F(2)=-SUM1-2.0DO/X*Y(2)
C     PRINT *,'F(2)=',F(2)
      DO 2 I=1,2
      I1=2*I+7
      RCONCY=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0DO
C     PRINT *,'RCONCY=',RCONCY
      RCONCY1=RCONCY*(COEFWO(6)+Y(I1)/X)
C     PRINT *,'RCONCY1=',RCONCY1
      SUM2=SUM2+RCONCY1
2     CONTINUE
C     PRINT *,'SUM2=',SUM2
      F(3)=Y(4)
C     PRINT *,'F(3)=',F(3)
      F(4)=Y(5)
C     PRINT *,'F(4)=',F(4)
      F(5)=Y(6)
C     PRINT *,'F(5)=',F(5)
      F(6)=-Y(2)*SUM2+4.0DO/X**2.0DO*Y(5)-4.0DO/X*Y(6)
C     PRINT *,'F(6)=',F(6)
      F(7)=Y(8)
C     PRINT *,'F(7)=',F(7)
      SUM4=0.0DO
      DO 3 I=1,2
      I3=2*I+7
      RCONCS=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0DO
C     PRINT *,'RCONCS=',RCONCS
      RCONCS1=RCONCS*(Y(I3)+Y(7))
C     PRINT *,'RCONCS1=',RCONCS1
```

```
      SUM4=SUM4+RCONCS1
3     CONTINUE
C     PRINT *,'SUM4=',SUM4
      F(8)=SUM4+2.0D0/X**2.0D0*Y(7)-2.0D0/X*Y(8)
C     PRINT *,'F(8)=',F(8)
      F(9)=Y(10)
C     PRINT *,'F(9)=',F(9)
      DO 4 I=1,2
      I5=2*I+8
      I6=2*I+7
      TER(I)=COEFWO(6)-2.0D0/X*RLAMDA(I)*Y(3)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
      TER(I)=TER(I)+Y(I5)-COEFWO(7)*RLAMDA(I)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
      TER(I)=Z(I)*Y(2)*TER(I)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
      TER(I)=TER(I)-2.0D0/X*Y(I5)+2.0D0/X**2.0D0*Y(I6)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
4     CONTINUE
      F(10)=TER(1)
C     PRINT *,'F(10)=',F(10)
      F(11)=Y(12)
C     PRINT *,'F(11)=',F(11)
      F(12)=TER(2)
C     PRINT *,'F(12)=',F(12)
      RETURN
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXX   A   U   T   O   W   O   XXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
      SUBROUTINE AUTOWO(N,HO,XO,YO,DYDXO,A,B,C,D)
      DOUBLE PRECISION Y(12),YO(12),DYDX(12),DYDXO(12),A(12),B(12),
     *                 C(12),D(12),HO,XO,X
C
C     PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO PARA INICIALIZAR LA RUTINA
C     ARNOLDWO DANDO VALORES INICIALES A LAS MATRICES DYDXO, A, B, C,
C     D Y UN TAMAÑO DE PASO OPTIMIZADO.
C
C     SON DATOS DE ENTRADA:
C              N-Numero de variables dependientes Y
C             XO-Valor inicial de la variable independiente
C             YO-Valores de Y en X=XO
C        A,B,C,D-Valores iniciales de las derivadas superiores
C                      (puede ser algun valor aproximado o cero)
C
C     DYDXO se calcula a partir de (XO,YO)
C
C     DATOS DE SALIDA:
C     Valores iniciales de DYDXO,A,B,C,D en (XO,YO), y HO
C
C
      NOPT=1
      NN=0
      CALL DERIVWO(XO,YO,DYDXO)
3     X=XO
      NN=NN+1
      DO 5 I=1,N
      Y(I)=YO(I)
      DYDX(I)=DYDXO(I)
5     CONTINUE
```

```
C
C       PRIMER PASO HO SE REDUCE A LA MITAD HASTA QUE SE PASA EL TEST 1
C
        CALL ARNOLDWO(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C
C       LOS SIGUIENTES TRES PASOS SON CON HO FIJO
C
        DO 10 J=1,3
        CALL ARNOLDWO(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
10      CONTINUE
C
C       SE INVIERTE LA DIRECCION Y SE AJUSTAN LAS DERIVADAS
C
        HO=-HO
        DO 15 I=1,N
        A(I)=-A(I)
        C(I)=-C(I)
15      CONTINUE
C
C       4 PASOS HASTA X=XO CON HO DADO
C
        DO 16 J=1,4
        CALL ARNOLDWO(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
16      CONTINUE
        HO=-HO
        DO 17 I=1,N
        A(I)=-A(I)
        C(I)=-C(I)
17      CONTINUE
        IF (NN.EQ.2) GO TO 30
C
C       SE HACEN 4 PASOS HACIA ADELANTE Y CUATRO HACIA ATRAS CON EL
C       MISMO HO
C
        NOPT=0
        GO TO 3
C
C       UNA VEZ COMPLETADOS 16 PASOS SE INTENTA EL TEST 2
C
C       PRINT *,'NN ES IGUAL A 2'
30      IF (NERR.EQ.0) GO TO 20
C
C       NO SE HA PASADO EL TEST 2
C
C       HO SE DIVIDE POR 2 Y SE EMPIEZA DE NUEVO
C
C       PRINT *,'NERR NO ES IGUAL A 0'
        HO=HO/2.0D0
        DO 18 I=1,N
        A(I)=A(I)/2.0D0
        B(I)=B(I)/4.0D0
        C(I)=C(I)/8.0D0
        D(I)=D(I)/1.6D1
18      CONTINUE
        NOPT=1
        NN=0
        GO TO 3
C
C       SE HAN PASADO TODOS LOS TESTS. PASAMOS AL PROCEDIMIENTO DE
C       AUMENTO DE PRECISION
C
C       PRINT *,'NERR ES IGUAL A 0'
20      HO=HO/2.0D0
```

```
      DO 19 I=1,N
      A(I)=A(I)/2.0D0
      B(I)=B(I)/4.0D0
      C(I)=C(I)/8.0D0
      D(I)=D(I)/1.6D1
      Y(I)=YO(I)
      DYDX(I)=DYDXO(I)
19    CONTINUE
      DO 21 J=1,4
      CALL ARNOLDWO(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,O,NERR)
21    CONTINUE
      HO=-HO
      DO 22 I=1,N
      A(I)=-A(I)
      C(I)=-C(I)
22    CONTINUE
      DO 23 J=1,4
      CALL ARNOLDWO(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,O,NERR)
23    CONTINUE
      HO=-HO*2.0D0
      DO 24 I=1,N
      A(I)=-A(I)*2.0D0
      B(I)=B(I)*4.0D0
      C(I)=-C(I)*8.0D0
      D(I)=D(I)*1.6D1
24    CONTINUE
      RETURN
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXX   A   R   N   O   L   D   W   O   XXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
      SUBROUTINE ARNOLDWO(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C
C     ESTA RUTINA CALCULA LA SOLUCION Y(X+H) DE UN SISTEMA DE N ECUA-
C     CIONES DIFERENCIALES (12) ACOPLADAS DE PRIMER ORDEN:
C                     DY/DX=F(X,Y)
C     DADOS Y(X), DYDX(X), A(X), B(X), C(X), D(X) USANDO EL ALGORITMO
C     DE 5 GRADO DE NORDSIECK. EL TAMAÑO DEL PASO H SE ELIGE AUTOMATI-
C     CAMENTE USANDO HO COMO VALOR DE PARTIDA, DE MANERA QUE  SE MAXI-
C     MICEN  LA PRECISION Y ESTABILIDAD SI NOPT=2. NO HAY ESTA POSIBI-
C     LIDAD SI NOPT=0.
C
C     LOS DATOS DE ENTRADA SON:
C               N-Numero de variables dependientes Y
C               X-Valor de la variable independiente
C               Y-Matriz de valores de las variables dependientes
C            DYDX-Matriz de valores de DYDX
C               A-Matriz de valores de (D2Y/DX2)*HO/2
C               B-Matriz de valores de (D3Y/DX3)*HO**2/3
C               C-Matriz de valores de (D4Y/DX4)*HO**3/4
C               D-Matriz de valores de (D5Y/DX5)*HO**4/5
C            NOPT-Opcion de incremento del tamaño de paso (0,1,2)
C
C
C     LOS SUCESIVOS VALORES DE DYDX SE CALCULAN MEDIANTE LA RUTINA
C     DERIVWO(X,Y,F)
C
C     LAS SALIDAS EN X, Y, A, B, C, D SON LOS VALORES EN X+H
C
C     NERR SE USA EN EL PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO. SI EL
```

```
C     TEST 2 FALLA NERR=1; SI NO, NERR=0
C
C
C
      DOUBLE PRECISION Y(12),DYDX(12),A(12),B(12),C(12),
     *                 D(12),Y1(12),Y2(12),Y3(12),DEL(12),F(12),
     *                 FP(12),HO,X,FY,FA,FB,FC,FD,BET,PRECIS,XNUEVA,
     *                 DH,ADEL,YMAX12,YMAX23,FMAX,DL,FDIF,H,DELF,ADL
C
C     PARAMETROS DE CONTROL
C
C
C     FACTORES CORRECTORES OPTIMIZADOS
C
      FY=95.0D0/288.0D0
      FA=25.0D0/24.0D0
      FB=35.0D0/72.0D0
      FC=5.0D0/48.0D0
      FD=1.0D0/120.0D0
C
C     BET ES EL PARAMETRO MODIFICADOR DEL TAMAÑO DEL PASO
C
      BET=2.0D0
C
C     NITN ES EL NUMERO DE CAMBIOS DE TAMAÑO DE PASO PERMITIDOS
C
      NITN=10
C
C     NOPT=0-> H NO CAMBIA, H=HO SIEMPRE
C     NOPT=1-> H SE DIVIDE POR 2 HASTA QUE SE PASA EL TEST 1; A CONTI-
C              NUACION SE REALIZA EL TEST 2 Y SE ANOTA EL VALOR DE NERR
C              SIN MODIFICAR YA H
C     NOPT=2-> H TOMA EL VALOR OPTIMO
C
C     NPRECIS-> PARAMETRO DE PRECISION=NUMERO DE CIFRAS SIGNIFICATIVAS
C               DE Y DESPUES DE LA APLICACION DE ARNOLD
C
      NPRECIS=10
      PRECIS=10.0D0**(-NPRECIS)
C
C     ETAPA DE CORRECCION-PREDICCION
C
      NINC=0
      NIT=0
      NERR=0
      H=HO
70    XNUEVA=X+H
      DH=DABS(H)
      NIT=NIT+1
C
C     VALOR PREDICHO PARA Y(X+H)=Y1 Y DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y)=FP
C
      DO 75 I=1,N
      Y1(I)=Y(I)+H*(DYDX(I)+A(I)+B(I)+C(I)+D(I))
      FP(I)=DYDX(I)+2.0D0*A(I)+3.0D0*B(I)+4.0D0*C(I)+5.0D0*D(I)
75    CONTINUE
C
C     PRIMERA CORRECCION DE Y(X+H)=Y2 Y DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y1)=F
C
      YMAX12=0.0D0
      CALL DERIVWO(XNUEVA,Y1,F)
      DO 80 I=1,N
      DEL(I)=F(I)-FP(I)
```

```
            ADEL=DABS(DEL(I))
            IF (ADEL.GT.YMAX12) THEN
            YMAX12=ADEL
            END IF
            Y2(I)=Y1(I)+DEL(I)*FY*H
   80       CONTINUE
   C
   C        SEGUNDA CORRECCION DE Y(X+H)=Y3 Y DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y2)=F
   C
            YMAX23=0.0D0
            CALL DERIVWO(XNUEVA,Y2,F)
            FMAX=0.0D0
            DO 85 I=1,N
            DL=F(I)-FP(I)
            ADL=DABS(DL-DEL(I))
            DEL(I)=DL
            FDIF=DABS(DL)
            IF (ADL.GT.YMAX23) THEN
            YMAX23=ADL
            END IF
            IF (FDIF.GT.FMAX) THEN
            FMAX=FDIF
            END IF
            Y3(I)=Y1(I)+FY*DL*H
   85       CONTINUE
            IF (NOPT.EQ.0) GO TO 95
   C
   C        TESTS PARA LA OPTIMIZACION DEL TAMAÑO DEL PASO
   C
   C        TEST 1-> ESTABILIDAD
   C
            IF (YMAX23.LE.YMAX12/8.0D0) GO TO 95
   C        WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 1'
   C
   C        FALLA EL TEST 1. DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUSTAR TODAS
   C        LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO EL TEST
   C
            NT=1
   89       H=H/BET
            DO 90 I=1,N
            A(I)=A(I)/BET
            B(I)=B(I)/BET**2
            C(I)=C(I)/BET**3
            D(I)=D(I)/BET**4
   90       CONTINUE
            IF (NIT.LT.NITN) GO TO 70
            WRITE(*,*) 'NIT ES MAYOR O IGUAL QUE NITN'
            WRITE(*,*) 'SALIMOS DE ARNOLDWO'
            RETURN
   95       CONTINUE
   C
   C        TEST 2-> PRECISION
   C
            IF (FMAX*DH.LE.PRECIS) GO TO 101
            NERR=1
            IF (NOPT.LE.1) GO TO 101
   C
   C        FALLA EL TEST 2. DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUSTAR TODAS
   C        LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO
   C
   C        WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 2'
            NT=2
            GO TO 89
```

```
C
C
C     AMBOS TESTS SE HAN PASADO
C
C     PRINT *,'AMBOS TESTS SE HAN PASADO'
101   CONTINUE
      DO 105 I=1,N
      Y(I)=Y3(I)
      DYDX(I)=F(I)
      DELF=DEL(I)
      A(I)=A(I)+3.0D0*B(I)+6.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FA*DELF
      B(I)=B(I)+4.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FB*DELF
      C(I)=C(I)+5.0D0*D(I)+FC*DELF
      D(I)=D(I)+FD*DELF
105   CONTINUE
      X=XNUEVA
C     PRINT *,'X=',X
      H0=H
C     PRINT *,'H0=',H0
      RETURN
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXX   Y   I   N   I   C   XXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Esta Subrutina YINIC calcula los valores iniciales de todas las
C     variables dependientes en el punto X0 donde se suponen validas
C     las formas asintoticas para las soluciones del sistema homogéneo.
C
      SUBROUTINE YINIC(YASMP,X0,Y)
C     Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C     Y(2): Su derivada
C     Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Parte real de la funcion F y sus tres pri
C                             meras derivadas
C     Y(7), Y(8), Y(9), Y(10): Parte imaginaria de la funcion F y sus
C                              tres primeras derivadas
C     Y(11), Y(12): Parte real de la funcion PSI y su primera derivada
C     Y(13), Y(14): Parte imaginaria de la funcion PSI y su primera de
C                   rivada
C     Y(15), Y(16): Parte real de la funcion PHI(ion 1) y su primera
C                   derivada
C     Y(17), Y(18): Parte real de la funcion PHI(ion 2) y su primera
C                   derivada
C     Y(19), Y(20): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 1) y su pri
C                   mera derivada
C     Y(21), Y(22): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 2) y su pri
C                   mera derivada
C
      DOUBLE PRECISION Y(22),YASMP,X0,CAPPA,COEF(13),ACAP,LAMDA(2),W,
     *                 RLAMDA(2),BOLTZ,RCONC(2),COEFW0(7),RW0(3,3),BETA(2)
      COMPLEX*16 ALFA(3),R(3,3),X(3),XX(3),XY(3),DX(3),DXX(3),DXY(3)
      COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
      COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
      X0=ACAP+2.0D1
C     PRINT *,'X0=',X0
      X(1)=DCMPLX(1.0D0/X0**2,0.0D0)
C     PRINT *,'X(1)=',X(1)
      DO 1 I=2,3
      X(I)=1.0D0+X0*CAPPA**(-1.0D0)*CDSQRT(ALFA(I))
C     PRINT *,'X(',I,')=',X(I)
```

```
      X(I)=X(I)/XO**2
C     PRINT *,'X(',I,')=',X(I)
      X(I)=X(I)*CDEXP(-CAPPA**(-1.0DO)*CDSQRT(ALFA(I))*(XO-ACAP))
C     PRINT *,'X(',I,')=',X(I)
1     CONTINUE
      DO 2 I=1,3
      K=2*I-1
      L=2*I
      XX(I)=DCMPLX(COEF(K),COEF(L))*X(I)
2     CONTINUE
C     PRINT *,'XX(1)=',XX(1)
C     PRINT *,'XX(2)=',XX(2)
C     PRINT *,'XX(3)=',XX(3)
      DO 3 I=1,3
      XY(I)=DCMPLX(0.0DO,0.0DO)
      DO 3 J=1,3
      XY(I)=XY(I)+R(I,J)*XX(J)
3     CONTINUE
C     PRINT *,'XY(1)=',XY(1)
C     PRINT *,'XY(2)=',XY(2)
C     PRINT *,'XY(3)=',XY(3)
      Y(11)=DREAL(XY(3))
      Y(13)=DIMAG(XY(3))
      Y(15)=DREAL(XY(1))
      Y(19)=DIMAG(XY(1))
      Y(17)=DREAL(XY(2))
      Y(21)=DIMAG(XY(2))
      DX(1)=-2.0DO*X(1)/XO
C     PRINT *,'DX(1)=',DX(1)
      DO 4 I=2,3
      DX(I)=CAPPA**(-1.0DO)*CDSQRT(ALFA(I))*CDEXP(-CAPPA**(-1.0DO)*CDS
     *QRT(ALFA(I))*(XO-ACAP))/XO**2.0DO
C     PRINT *,'DX(',I,')=',DX(I)
      DX(I)=-X(I)*(2.0DO/XO+CAPPA**(-1.0DO)*CDSQRT(ALFA(I)))+DX(I)
C     PRINT *,'DX(',I,')=',DX(I)
4     CONTINUE
      DO 5 I=1,3
      K=2*I-1
      L=2*I
      DXX(I)=DCMPLX(COEF(K),COEF(L))*DX(I)
5     CONTINUE
C     PRINT *,'DXX(1)=',DXX(1)
C     PRINT *,'DXX(2)=',DXX(2)
C     PRINT *,'DXX(3)=',DXX(3)
      DO 6 I=1,3
      DXY(I)=DCMPLX(0.0DO,0.0DO)
      DO 6 J=1,3
      DXY(I)=DXY(I)+R(I,J)*DXX(J)
6     CONTINUE
C     PRINT *,'DXY(1)=',DXY(1)
C     PRINT *,'DXY(2)=',DXY(2)
C     PRINT *,'DXY(3)=',DXY(3)
C
      Y(12)=DREAL(DXY(3))
      Y(14)=DIMAG(DXY(3))
      Y(16)=DREAL(DXY(1))
      Y(20)=DIMAG(DXY(1))
      Y(18)=DREAL(DXY(2))
      Y(22)=DIMAG(DXY(2))
C
      Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-XO)/XO
      Y(2)=-Y(1)*(1.0DO+1.0DO/XO)
      Y(3)=COEF(7)+COEF(9)/XO**2.0DO
```

```
      Y(4)=-2.0D0*COEF(9)/X0**3.0D0
      Y(5)=6.0D0*COEF(9)/X0**4.0D0
      Y(6)=-24.0D0*COEF(9)/X0**5.0D0
      Y(7)=COEF(8)+COEF(10)/X0**2.0D0
      Y(8)=-2.0D0*COEF(10)/X0**3.0D0
      Y(9)=6.0D0*COEF(10)/X0**4.0D0
      Y(10)=-24.0D0*COEF(10)/X0**5.0D0
C
      RETURN
      END
C
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXX  P  S  Y  I  N  I  C  XXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Esta Subrutina PSYINIC calcula los valores iniciales de todas las
C     variables dependientes en el punto X0 donde  se suponen  validas
C     las formas asintoticas para la solución particular.
C
      SUBROUTINE PSYINIC(YASMP,X0,Y)
C     Y(1): Potencial de Poisson-Boltzmann
C     Y(2): Su derivada
C     Y(3), Y(4), Y(5), Y(6): Parte real de la funcion F y sus tres pri
C                             meras derivadas
C     Y(7), Y(8), Y(9), Y(10): Parte  imaginaria de  la funcion F y sus
C                              tres primeras derivadas
C     Y(11), Y(12): Parte real de la funcion PSI y su primera derivada
C     Y(13), Y(14): Parte imaginaria de la funcion PSI y su primera de
C                   rivada
C     Y(15), Y(16): Parte real de la funcion PHI(ion 1)  y  su primera
C                   derivada
C     Y(17), Y(18): Parte real de la funcion PHI(ion 2)  y  su primera
C                   derivada
C     Y(19), Y(20): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 1) y su pri
C                   mera derivada
C     Y(21), Y(22): Parte imaginaria de la funcion PHI(ion 2) y su pri
C                   mera derivada
C
      DOUBLE PRECISION Y(22),YASMP,X0,CAPPA,COEF(13),ACAP,LAMDA(2),W,
     *                 RLAMDA(2),BOLTZ,RCONC(2),TEMP,ASP(2),BETA(2)
      INTEGER Z(2)
      COMPLEX*16 ALFA(3),R(3,3),AST(2),ASQ(2),SPT(3,3),MSP,KPT(3),
     *           MOT(3),DMOT(3)
      COMMON/BOT/TEMP,Z
      COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
      COMMON/ROT/ACAP,COEFW0,RW0,RLAMDA,RCONC
C
      X0=ACAP+2.0D1
C     PRINT *,'X0=',X0
      Y(1)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)/X0
      Y(2)=-Y(1)*(1.0D0+1.0D0/X0)
      Y(3)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*(1.0D0/X0+1.0D0/X0**2.0D0)
      Y(4)=-YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*(1.0D0/X0+2.0D0/X0**2+2.0D0/X0**3)
      Y(5)=1.0D0/X0+3.0D0/X0**2+6.0D0/X0**3.0D0+6.0D0/X0**4
      Y(5)=YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*Y(5)
      Y(6)=1.0D0/X0+4.0D0/X0**2+12.0D0/X0**3+24.0D0/X0**4+24.0D0/X0**5
      Y(6)=-YASMP*ACAP*DEXP(ACAP-X0)*Y(6)
      DO 1 I=7,10
      Y(I)=0.0D0
1     CONTINUE
      DO 2 I=1,2
```

```
      ASP(I)=W*LAMDA(I)/(BOLTZ*TEMP)
      AST(I)=DCMPLX(0.0D0,ASP(I))
      ASQ(I)=CAPPA**2.0D0+AST(I)
2     CONTINUE
      SPT(1,1)=ASQ(1)
      SPT(1,2)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
      SPT(1,3)=AST(1)
      SPT(2,1)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
      SPT(2,2)=ASQ(2)
      SPT(2,3)=AST(2)
      SPT(3,1)=-BETA(1)
      SPT(3,2)=-BETA(2)
      SPT(3,3)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
C
      MSP=DCMPLX(COEF(12),COEF(13))
      DO 3 I=1,2
      KPT(I)=DCMPLX(Z(I)*YASMP*ACAP*(CAPPA)**(-1.0D0)*DEXP(ACAP),0.0D0)
      KPT(I)=KPT(I)*(1.0D0-RLAMDA(I)*MSP)
3     CONTINUE
      KPT(3)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
C
C     Invertimos la matriz (SPT)=((CAPPA)**2*I-A). A la salida se
C     llamara de la misma forma
C
      NORDC=3
      CALL DLINCG(NORDC,SPT,NORDC,SPT,NORDC)
C
      DO 4 I=1,3
      MOT(I)=DCMPLX(0.0D0,0.0D0)
      DO 4 J=1,3
      MOT(I)=MOT(I)+SPT(I,J)*KPT(J)
4     CONTINUE
      DO 5 I=1,3
      MOT(I)=-MOT(I)*CAPPA**3*DEXP(-X0)
      DMOT(I)=-MOT(I)
      MOT(I)=MOT(I)*(1.0D0/X0+1.0D0/X0**2)
      DMOT(I)=DMOT(I)*(1.0D0/X0+2.0D0/X0**2+2.0D0/X0**3)
5     CONTINUE
      Y(11)=DREAL(MOT(3))
      Y(13)=DIMAG(MOT(3))
      Y(15)=DREAL(MOT(1))
      Y(19)=DIMAG(MOT(1))
      Y(17)=DREAL(MOT(2))
      Y(21)=DIMAG(MOT(2))
C
      Y(12)=DREAL(DMOT(3))
      Y(14)=DIMAG(DMOT(3))
      Y(16)=DREAL(DMOT(1))
      Y(20)=DIMAG(DMOT(1))
      Y(18)=DREAL(DMOT(2))
      Y(22)=DIMAG(DMOT(2))
      RETURN
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXX   D   E   R   I   V   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
      SUBROUTINE DERIV(X,Y,F)
C
C     Calcula las derivadas DYDX=F(X,Y) y las almacena en la matriz F
C
```

```
      DOUBLE PRECISION X,Y(22),F(22),CAPPA,COEF(13),ACAP,RCONC(2),
     *          RCONCX,RCONCY,RCONCY1,SUM1,SUM2,SUM3,RCONCY2,W,
     *          RCONCS,RCONCS1,RCONCS2,LAMDA(2),RLAMDA(2),SUM4,BETA(2),
     *          SUM5,TER(2),FER(2),BOLTZ,TEMP,COEFWO(7),RWO(3,3)
      COMPLEX*16 ALFA(3),R(3,3)
      INTEGER Z(2)
      COMMON/BOT/TEMP,Z
      COMMON/FIS/R,CAPPA,ALFA,COEF,LAMDA,W,BOLTZ,BETA
      COMMON/ROT/ACAP,COEFWO,RWO,RLAMDA,RCONC
C
C
      F(1)=Y(2)
C     PRINT *,'F(1)=',F(1)
      SUM1=0.0D0
      SUM2=0.0D0
      SUM3=0.0D0
      DO 1 I=1,2
      RCONCX=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)
C     PRINT *,'RCONCX=',RCONCX
      SUM1=SUM1+RCONCX
1     CONTINUE
C     PRINT *,'SUM1=',SUM1
      F(2)=-SUM1-2.0D0/X*Y(2)
C     PRINT *,'F(2)=',F(2)
      DO 2 I=1,2
      I1=2*I+13
      I2=2*I+17
      RCONCY=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0D0
C     PRINT *,'RCONCY=',RCONCY
      RCONCY1=RCONCY*(COEF(11)+Y(I1)/X)
C     PRINT *,'RCONCY1=',RCONCY1
      RCONCY2=RCONCY*Y(I2)/X
C     PRINT *,'RCONCY2=',RCONCY2
      SUM2=SUM2+RCONCY1
      SUM3=SUM3+RCONCY2
2     CONTINUE
C     PRINT *,'SUM2=',SUM2
C     PRINT *,'SUM3=',SUM3
      F(3)=Y(4)
C     PRINT *,'F(3)=',F(3)
      F(4)=Y(5)
C     PRINT *,'F(4)=',F(4)
      F(5)=Y(6)
C     PRINT *,'F(5)=',F(5)
      F(6)=-Y(2)*SUM2+4.0D0/X**2.0D0*Y(5)-4.0D0/X*Y(6)
C     PRINT *,'F(6)=',F(6)
      F(7)=Y(8)
C     PRINT *,'F(7)=',F(7)
      F(8)=Y(9)
C     PRINT *,'F(8)=',F(8)
      F(9)=Y(10)
C     PRINT *,'F(9)=',F(9)
      F(10)=-Y(2)*SUM3+4.0D0/X**2.0D0*Y(9)-4.0D0/X*Y(10)
C     PRINT *,'F(10)=',F(10)
      F(11)=Y(12)
C     PRINT *,'F(11)=',F(11)
      SUM4=0.0D0
      SUM5=0.0D0
      DO 3 I=1,2
      I3=2*I+13
      I4=2*I+17
      RCONCS=RCONC(I)*DEXP(-Z(I)*Y(1))*Z(I)**2.0D0
C     PRINT *,'RCONCS=',RCONCS
```

```
      RCONCS1=RCONCS*(Y(I3)+Y(11))
C     PRINT *,'RCONCS1=',RCONCS1
      RCONCS2=RCONCS*(Y(I4)+Y(13))
C     PRINT *,'RCONCS2=',RCONCS2
      SUM4=SUM4+RCONCS1
      SUM5=SUM5+RCONCS2
3     CONTINUE
C     PRINT *,'SUM4=',SUM4
C     PRINT *,'SUM5=',SUM5
      F(12)=SUM4+2.0DO/X**2.0DO*Y(11)-2.0DO/X*Y(12)
C     PRINT *,'F(12)=',F(12)
      F(13)=Y(14)
C     PRINT *,'F(13)=',F(13)
      F(14)=SUM5+2.0DO/X**2.0DO*Y(13)-2.0DO/X*Y(14)
C     PRINT *,'F(14)=',F(14)
      F(15)=Y(16)
C     PRINT *,'F(15)=',F(15)
      DO 4 I=1,2
      I5=2*I+14
      I6=2*I+13
      I7=2*I+17
      TER(I)=COEF(11)-2.0DO/X*RLAMDA(I)*Y(3)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
      TER(I)=TER(I)+Y(I5)-COEF(12)*RLAMDA(I)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
      TER(I)=Z(I)*Y(2)*TER(I)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
      TER(I)=TER(I)-2.0DO/X*Y(I5)+2.0DO/X**2.0DO*Y(I6)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
      TER(I)=TER(I)+W*LAMDA(I)*(Y(I7)+Y(13))/(BOLTZ*TEMP*
     *       (CAPPA)**2.0DO)
C     PRINT *,'TER(',I,')=',TER(I)
4     CONTINUE
      F(16)=TER(1)
C     PRINT *,'F(16)=',F(16)
      F(17)=Y(18)
C     PRINT *,'F(17)=',F(17)
      F(18)=TER(2)
C     PRINT *,'F(18)=',F(18)
      F(19)=Y(20)
C     PRINT *,'F(20)=',F(20)
      DO 5 I=1,2
      I8=2*I+18
      I9=2*I+17
      I10=2*I+13
      FER(I)=-2.0DO/X*RLAMDA(I)*Y(7)
C     PRINT *,'FER(',I,')=',FER(I)
      FER(I)=FER(I)+Y(I8)-COEF(13)*RLAMDA(I)
C     PRINT *,'FER(',I,')=',FER(I)
      FER(I)=Z(I)*Y(2)*FER(I)
C     PRINT *,'FER(',I,')=',FER(I)
      FER(I)=FER(I)-2.0DO/X*Y(I8)+2.0DO/X**2.0DO*Y(I9)
C     PRINT *,'FER(',I,')=',FER(I)
      FER(I)=FER(I)-W*LAMDA(I)*(Y(I10)+Y(11))/(BOLTZ*TEMP*
     *       (CAPPA)**2.0DO)
C     PRINT *,'FER(',I,')=',FER(I)
5     CONTINUE
      F(20)=FER(1)
C     PRINT *,'F(20)=',F(20)
      F(21)=Y(22)
C     PRINT *,'F(21)=',F(21)
      F(22)=FER(2)
C     PRINT *,'F(22)=',F(22)
```

```
      RETURN
      END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXX   A   U   T   O   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
      SUBROUTINE AUTO(N,HO,XO,YO,DYDXO,A,B,C,D)
      DOUBLE PRECISION Y(22),YO(22),DYDX(22),DYDXO(22),A(22),B(22),
     *                 C(22),D(22),HO,XO,X
C
C     PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO PARA INICIALIZAR LA RUTINA
C     ARNOLD DANDO VALORES INICIALES A LAS MATRICES DYDXO,A,B,C,D  Y
C     UN TAMAÑO DE PASO OPTIMIZADO.
C
C     SON DATOS DE ENTRADA:
C              N-Numero de variables dependientes Y
C             XO-Valor inicial de la variable independiente
C             YO-Valores de Y en X=XO
C        A,B,C,D-Valores iniciales de las derivadas superiores (puede
C                ser algun valor aproximado o cero)
C
C     DYDXO se calcula a partir de (XO,YO)
C
C     DATOS DE SALIDA:
C              Valores iniciales de DYDXO,A,B,C,D en (XO,YO), y HO
C
C
      NOPT=1
      NN=0
      CALL DERIV(XO,YO,DYDXO)
3     X=XO
      NN=NN+1
      DO 5 I=1,N
      Y(I)=YO(I)
      DYDX(I)=DYDXO(I)
5     CONTINUE
C
C     PRIMER PASO HO SE REDUCE A LA MITAD HASTA QUE SE PASA EL TEST 1
C
      CALL ARNOLD(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C
C     LOS SIGUIENTES TRES PASOS SON CON HO FIJO
C
      DO 10 J=1,3
      CALL ARNOLD(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
10    CONTINUE
C
C     SE INVIERTE LA DIRECCION Y SE AJUSTAN LAS DERIVADAS
C
      HO=-HO
      DO 15 I=1,N
      A(I)=-A(I)
      C(I)=-C(I)
15    CONTINUE
C
C     4 PASOS HASTA X=XO CON HO DADO
C
      DO 16 J=1,4
      CALL ARNOLD(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
16    CONTINUE
      HO=-HO
```

```
      DO 17 I=1,N
      A(I)=-A(I)
      C(I)=-C(I)
17    CONTINUE
      IF (NN.EQ.2) GO TO 30
C
C     SE HACEN 4 PASOS HACIA ADELANTE Y CUATRO HACIA ATRAS CON EL
C     MISMO HO
C
      NOPT=0
      GO TO 3
C
C     UNA VEZ COMPLETADOS 16 PASOS SE INTENTA EL TEST 2
C
C     PRINT *,'NN ES IGUAL A 2'
30    IF (NERR.EQ.0) GO TO 20
C
C     NO SE HA PASADO EL TEST 2
C
C     HO SE DIVIDE POR 2 Y SE EMPIEZA DE NUEVO
C
C     PRINT *,'NERR NO ES IGUAL A 0'
      HO=HO/2.0DO
      DO 18 I=1,N
      A(I)=A(I)/2.0DO
      B(I)=B(I)/4.0DO
      C(I)=C(I)/8.0DO
      D(I)=D(I)/1.6D1
18    CONTINUE
      NOPT=1
      NN=0
      GO TO 3
C
C     SE HAN PASADO TODOS LOS TESTS. PASAMOS AL PROCEDIMIENTO DE
C     AUMENTO DE PRECISION
C
C     PRINT *,'NERR ES IGUAL A 0'
20    HO=HO/2.0DO
      DO 19 I=1,N
      A(I)=A(I)/2.0DO
      B(I)=B(I)/4.0DO
      C(I)=C(I)/8.0DO
      D(I)=D(I)/1.6D1
      Y(I)=YO(I)
      DYDX(I)=DYDXO(I)
19    CONTINUE
      DO 21 J=1,4
      CALL ARNOLD(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
21    CONTINUE
      HO=-HO
      DO 22 I=1,N
      A(I)=-A(I)
      C(I)=-C(I)
22    CONTINUE
      DO 23 J=1,4
      CALL ARNOLD(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,0,NERR)
23    CONTINUE
      HO=-HO*2.0DO
      DO 24 I=1,N
      A(I)=-A(I)*2.0DO
      B(I)=B(I)*4.0DO
      C(I)=-C(I)*8.0DO
      D(I)=D(I)*1.6D1
```

```
24      CONTINUE
        RETURN
        END
C
C
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXX   A   R   N   O   L   D   XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
        SUBROUTINE ARNOLD(N,HO,X,Y,DYDX,A,B,C,D,NOPT,NERR)
C
C     ESTA RUTINA CALCULA LA SOLUCION Y(X+H) DE UN SISTEMA DE N ECUA-
C     CIONES DIFERENCIALES (22) ACOPLADAS DE PRIMER ORDEN:
C                       DY/DX=F(X,Y)
C     DADOS Y(X), DYDX(X), A(X), B(X), C(X), D(X) USANDO EL ALGORITMO
C     DE 5 GRADO DE NORDSIECK. EL TAMAÑO DEL PASO H SE ELIGE AUTOMATI
C     CAMENTE USANDO HO COMO VALOR DE PARTIDA, DE MANERA QUE SE MAXI-
C     MICEN LA PRECISION Y ESTABILIDAD SI NOPT=2. NO HAY ESTA POSIBI-
C     LIDAD SI NOPT=0.
C
C     LOS DATOS DE ENTRADA SON:
C               N-Numero de variables dependientes Y
C               X-Valor de la variable independiente
C               Y-Matriz de valores de las variables dependientes
C            DYDX-Matriz de valores de DYDX
C               A-Matriz de valores de (D2Y/DX2)*HO/2
C               B-Matriz de valores de (D3Y/DX3)*HO**2/3
C               C-Matriz de valores de (D4Y/DX4)*HO**3/4
C               D-Matriz de valores de (D5Y/DX5)*HO**4/5
C            NOPT-Opcion de incremento del tamaño de paso (0,1,2)
C
C     LOS SUCESIVOS VALORES DE DYDX SE CALCULAN MEDIANTE LA RUTINA
C     DERIV(X,Y,F)
C
C     LAS SALIDAS EN X,Y,A,B,C,D SON LOS VALORES EN X+H
C
C     NERR SE USA EN EL PROCEDIMIENTO DE COMIENZO AUTOMATICO. SI EL
C     TEST 2 FALLA NERR=1; SI NO, NERR=0
C
C
C
        DOUBLE PRECISION Y(22),DYDX(22),A(22),B(22),C(22),D(22),Y1(22),
       *                 Y2(22),Y3(22),DEL(22),F(22),FP(22),HO,X,FY,FA,
       *                 FB,FC,FD,BET,PRECIS,XNUEVA,DH,ADEL,YMAX12,
       *                 YMAX23,FMAX,DL,FDIF,H,DELF,ADL
C
C     PARAMETROS DE CONTROL
C
C
C     FACTORES CORRECTORES OPTIMIZADOS
C
        FY=95.0DO/288.0DO
        FA=25.0DO/24.0DO
        FB=35.0DO/72.0DO
        FC=5.0DO/48.0DO
        FD=1.0DO/120.0DO
C
C       BET ES EL PARAMETRO MODIFICADOR DEL TAMAÑO DEL PASO
C
        BET=2.0DO
C
C       NITN ES EL NUMERO DE CAMBIOS DE TAMAÑO DE PASO PERMITIDOS
```

```
C
      NITN=10
C
C     NOPT=0-> H NO CAMBIA, H=HO SIEMPRE
C     NOPT=1-> H SE DIVIDE POR 2 HASTA QUE SE PASA EL TEST 1; A CONTI-
C              NUACION SE REALIZA EL TEST 2 Y SE ANOTA EL VALOR DE NERR
C              SIN MODIFICAR YA H
C     NOPT=2-> H TOMA EL VALOR OPTIMO
C
C     NPRECIS-> PARAMETRO DE PRECISION=NUMERO DE CIFRAS SIGNIFICATIVAS
C               DE Y DESPUES DE LA APLICACION DE ARNOLD
C
      NPRECIS=10
      PRECIS=10.0D0**(-NPRECIS)
C
C     ETAPA DE CORRECCION-PREDICCION
C
      NINC=0
      NIT=0
      NERR=0
      H=HO
70    XNUEVA=X+H
      DH=DABS(H)
      NIT=NIT+1
C
C     VALOR PREDICHO PARA Y(X+H)=Y1 Y DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y)=FP
C
      DO 75 I=1,N
      Y1(I)=Y(I)+H*(DYDX(I)+A(I)+B(I)+C(I)+D(I))
      FP(I)=DYDX(I)+2.0D0*A(I)+3.0D0*B(I)+4.0D0*C(I)+5.0D0*D(I)
75    CONTINUE
C
C     PRIMERA CORRECCION DE Y(X+H)=Y2 Y DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y1)=F
C
      YMAX12=0.0D0
      CALL DERIV(XNUEVA,Y1,F)
      DO 80 I=1,N
      DEL(I)=F(I)-FP(I)
      ADEL=DABS(DEL(I))
      IF (ADEL.GT.YMAX12) THEN
      YMAX12=ADEL
      END IF
      Y2(I)=Y1(I)+DEL(I)*FY*H
80    CONTINUE
C
C     SEGUNDA CORRECCION DE Y(X+H)=Y3 Y DY/DX(X+H)=DY/DX(X+H,Y2)=F
C
      YMAX23=0.0D0
      CALL DERIV(XNUEVA,Y2,F)
      FMAX=0.0D0
      DO 85 I=1,N
      DL=F(I)-FP(I)
      ADL=DABS(DL-DEL(I))
      DEL(I)=DL
      FDIF=DABS(DL)
      IF (ADL.GT.YMAX23) THEN
      YMAX23=ADL
      END IF
      IF (FDIF.GT.FMAX) THEN
      FMAX=FDIF
      END IF
      Y3(I)=Y1(I)+FY*DL*H
85    CONTINUE
```

```
      IF (NOPT.EQ.0) GO TO 95
C
C     TESTS PARA LA OPTIMIZACION DEL TAMAÑO DEL PASO
C
C     TEST 1-> ESTABILIDAD
C
      IF (YMAX23.LE.YMAX12/8.0D0) GO TO 95
C     WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 1'
C
C     FALLA EL TEST 1 POR LO QUE DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUS-
C     TAR TODAS LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO EL TEST
C
      NT=1
89    H=H/BET
      DO 90 I=1,N
      A(I)=A(I)/BET
      B(I)=B(I)/BET**2
      C(I)=C(I)/BET**3
      D(I)=D(I)/BET**4
90    CONTINUE
      IF (NIT.LT.NITN) GO TO 70
      WRITE(*,*) 'NIT ES MAYOR O IGUAL QUE NITN'
      WRITE(*,*) 'SALIMOS DE ARNOLD'
      RETURN
95    CONTINUE
C
C     TEST 2-> PRECISION
C
      IF (FMAX*DH.LE.PRECIS) GO TO 101
      NERR=1
      IF (NOPT.LE.1) GO TO 101
C
C     FALLA EL TEST 2. DEBEMOS (1) DISMINUIR H, (2) REAJUSTAR TODAS
C     LAS DERIVADAS A,B,C,D, (3) EMPEZAR DE NUEVO
C
C     WRITE(*,*) 'FALLA EL TEST 2'
      NT=2
      GO TO 89
C
C
C     AMBOS TESTS SE HAN PASADO
C
C     PRINT *,'AMBOS TESTS SE HAN PASADO'
101   CONTINUE
      DO 105 I=1,N
      Y(I)=Y3(I)
      DYDX(I)=F(I)
      DELF=DEL(I)
      A(I)=A(I)+3.0D0*B(I)+6.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FA*DELF
      B(I)=B(I)+4.0D0*C(I)+10.0D0*D(I)+FB*DELF
      C(I)=C(I)+5.0D0*D(I)+FC*DELF
      D(I)=D(I)+FD*DELF
105   CONTINUE
      X=XNUEVA
C     PRINT *,'X=',X
      HO=H
C     PRINT *,'HO=',HO
      RETURN
      END
```

APENDICE III.

APENDICE III: PROGRAMA FIXMAN DE CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD Y DE LA CONSTANTE DIELECTRICA COMPLEJA DE M. FIXMAN PARA DOBLE CAPA DELGADA.

Este programa está preparado para presentar, en las condiciones de validez de la aproximación teórica de M. Fixman para dobles capas delgadas (FIXMAN, 1983), las mismas funciones de salida que la teoría DW a fin de poder contrastar los resultados que ambas predicen.

```
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXX                F I X M A N                XXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C
C     Programa de calculo (F77) de la conductividad compleja de sus-
C     pensiones y de la respuesta dielectrica.  M. FIXMAN. J. Chem.
C     Phys. 78, 1483 (1983).
C     @F. Carrique. Ultima versión Enero 1993 Málaga.
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C
C
C     Programa principal: FIXMAN
C     Subrutinas: POLAR
C
C
C     Llamada para compilacion: FORTRAN FIXMAN
C     Llamada para LINK: LINK FIXMAN
C     Llamada para ejecucion: SUBMIT NOMBRE FICHERO.COM/QUE=NOMBRE COLA
C     /LOG=NOMBRE FICHERO.LOG/NOPRINTER/CPU=0/KEEP
C
C
      DOUBLE PRECISION CONC(2),COND(2),RADIO,TEMP
      INTEGER Z(2)
      CHARACTER*50 NOMBRE
      COMMON/BOT/TEMP,Z
      OPEN(6,FILE='FIXINPUT.DAT',STATUS='OLD')
C     WRITE(*,*) 'Deme nombre del sistema'
      READ(6,'(A50)') NOMBRE
C     WRITE(*,*) NOMBRE
C     WRITE(*,*) 'Deme radio de la particula en nm'
      READ(6,*) RADIO
C     WRITE(*,*) RADIO
C     WRITE(*,*) 'Temperatura'
      READ(6,*) TEMP
C     WRITE(*,*) TEMP
C     WRITE(*,*) 'Valencias de los dos iones'
      DO 1 I=1,2
      READ(6,*) Z(I)
C     WRITE(*,*) Z(I)
1     CONTINUE
C     WRITE(*,*) 'Concentraciones molares de los iones'
      DO 2 I=1,2
      READ(6,*) CONC(I)
C     WRITE(*,*) CONC(I)
2     CONTINUE
C     WRITE(*,*) 'Conductividades limites equivalentes mho cm**2/equiv'
      DO 3 I=1,2
      READ(6,*) COND(I)
C     WRITE(*,*) COND(I)
3     CONTINUE
C
C
C     En POLAR se resuelve el problema
C
C
      CALL POLAR(NOMBRE,RADIO,CONC,COND)
C
      STOP
      END
C
C
```

```
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXX    P   O   L   A   R    XXXXXXXXXXXXXXXX
C     XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
C
C     Subrutina POLAR que calcula los coeficientes P1 y P2 de M.Fixman
C     (partes real e imaginaria de la polarizabilidad) para particula
C     coloidal esferica, electrolitos simétricos, potenciales zeta re-
C     ducidos inferiores a 8 y valores de ka>50 (aproximación de dobles
C     capas planas).
C
      SUBROUTINE POLAR(NOMBRE,RADIO,CONC,COND)
      DOUBLE PRECISION RADIO,CONC(2),COND(2),TEMP,ZETA,ELEC,BOLTZ
      CHARACTER*50 NOMBRE
      INTEGER Z(2)
      DOUBLE PRECISION EPSO,EPS,VISC,PI,RZETA,SUM,SUMC,BETA(2)
     *                 ,CAPPA,ACAP,AVOGAD,LAMDA(2),CONDINF,
     *                 ESPE,W,WW,GAMMA,COEFWR,SZ(2),A(2,2),FINT(2,2),
     *                 FINTE(2),K(2),ASUM(2),ASUMZ(2),JJ(2),L(2),REP,
     *                 IMP,DELTA1,DELTAKEF,RDLTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
C
      COMPLEX*16  X,LDA,H(2),P
C
C
C
      COMMON/BOT/TEMP,Z
C
C
C     ENTRADA DE NUEVOS DATOS
C
C
C     WRITE(*,*) 'Potencial Zeta en mV'
      READ(6,*) ZETA
      PRINT *,'ZETA(mV)=',ZETA
      ZETA=ZETA*1.0D-3
      AVOGAD=6.022045D23
      ELEC=1.6021892D-19
      BOLTZ=1.380662D-23
      EPSO=8.8542D-12
      EPS=7.854D1
      VISC=0.8904D-3
      PI=3.14159265358897D0
C
      RZETA=ELEC*ZETA/(BOLTZ*TEMP)
C     PRINT *,'RZETA=',RZETA
C     RZETA: Potencial Zeta adimensional: e*zeta/kT
C
C     COMPROBACION ELECTRONEUTRALIDAD Y CONCENTRACIONES REDUCIDAS
C
      SUM=0.0D0
      DO 1 I=1,2
      SUM=SUM+CONC(I)*Z(I)
1     CONTINUE
      IF (DABS(SUM).LT.1.0D-7) GO TO 2
      WRITE(*,*) 'ERROR: NO ELECTRONEUTRALIDAD'
      STOP
2     CONTINUE
C
C     CALCULO DE CAPPA, CAPPA*RADIO Y BETAS
C
      DO 4 I=1,2
      BETA(I)=ELEC**2*Z(I)**2*1.0D3*AVOGAD*CONC(I)
      BETA(I)=BETA(I)/(EPS*EPSO*BOLTZ*TEMP)
4     CONTINUE
```

```
C       PRINT *,'BETA(1)=',BETA(1)
C       PRINT *,'BETA(2)=',BETA(2)
        CAPPA=0.0D0
        DO 5 I=1,2
        CAPPA=CAPPA+BETA(I)
5       CONTINUE
        CAPPA=DSQRT(CAPPA)
C       PRINT *,'CAPPA=',CAPPA
        RADIO=RADIO*1.0D-9
        ACAP=CAPPA*RADIO
C       PRINT *,'RADIO=',RADIO
        PRINT *,'CAPPA*RADIO=',ACAP
C
C       LAMDAS
C
        DO 6 I=1,2
        LAMDA(I)=AVOGAD*ELEC**2*ABS(Z(I))/(COND(I)*1.0D-4)
6       CONTINUE
C       PRINT *,'LAMDA(1)=',LAMDA(1)
C       PRINT *,'LAMDA(2)=',LAMDA(2)
        CLOSE(6)
C
C       APERTURA DE FICHERO DE SALIDA
C
        OPEN(7,FILE='RESFIXMAN',STATUS='NEW')
        WRITE(7,600)
600     FORMAT(5X,'NOMBRE DEL SISTEMA',///)
        WRITE(7,610) NOMBRE
610     FORMAT(5X,'SISTEMA:',1X,A50,//)
        WRITE(7,620)
620     FORMAT(10X,'DATOS DE ENTRADA',///)
        RADIO=RADIO*1.0D9
        WRITE(7,621) RADIO
621     FORMAT(13X,'RADIO PARTICULA(nm)',D15.5)
        RADIO=RADIO*1.0D-9
        WRITE(7,622) TEMP
622     FORMAT(/,13X,'TEMPERATURA (K)',D15.5)
        WRITE(7,623) EPS
C       WRITE(*,623) EPS
623     FORMAT(/,13X,'CTE DIELECTRICA MEDIO',D15.5)
        WRITE(7,625) VISC
C       WRITE(*,625) VISC
625     FORMAT(/,13X,'VISCOSIDAD(S.I.)',D15.5)
        WRITE(7,626) ZETA
626     FORMAT(/,13X,'POTENCIAL ZETA(V)',D15.5)
        WRITE(7,627)
627     FORMAT(////,5X,'DATOS DEL ELECTROLITO')
        WRITE(7,628)
628     FORMAT(///,13X,'CONCENTRACIONES (M)')
        DO 650 I=1,2
        WRITE(7,629) I,CONC(I)
650     CONTINUE
629     FORMAT(/,20X,'CON(',I1,')=',D12.3)
        WRITE(7,630)
630     FORMAT(///,13X,'VALENCIAS')
        DO 660 I=1,2
        WRITE(7,631) I,Z(I)
660     CONTINUE
631     FORMAT(/,20X,'Z(',I1,')=',I2)
        WRITE(7,632)
632     FORMAT(///,13X,'COND. LIM. EQUIV. (S cm**2/equiv)')
        DO 670 I=1,2
        WRITE(7,633) I,COND(I)
```

```
670   CONTINUE
633   FORMAT(/,20X,'COND(',I1,')=',D15.5)
      CONDINF=0.0DO
      DO 680 I=1,2
      CONDINF=CONDINF+1.0D3*AVOGAD*CONC(I)*Z(I)**2*ELEC**2/LAMDA(I)
680   CONTINUE
C     PRINT *,'CONDINF=',CONDINF
      CONDINF=1.0D4*CONDINF
      WRITE(7,634) CONDINF
634   FORMAT(///,13X,'CONDUCTIVIDAD ELECTROLITO (microS/cm)',D15.5)
      CONDINF=1.0D-4*CONDINF
C
C     ESCRITURA DE DATOS DE SALIDA
C
      WRITE(7,635)
C     WRITE(*,635)
635   FORMAT(////,5X,'DATOS DE SALIDA')
      ESPE=1.0D9/CAPPA
      WRITE(7,636) ESPE
C     WRITE(*,636) ESPE
636   FORMAT(///,13X,'ESPESOR DE LA DOBLE CAPA (nm)',D15.5)
      WRITE(7,637) ACAP
C     WRITE(*,637) ACAP
637   FORMAT(///,13X,'CAPPA*RADIO',D15.5)
C
C     CALCULO DEL COEFICIENTE GAMMA
C
      GAMMA=2.0DO*(EPS0*EPS*TEMP*CAPPA)**2*BOLTZ
      GAMMA=GAMMA/(3.0DO*CONDINF*VISC*ELEC)
      GAMMA=GAMMA*BOLTZ/ELEC
C
C     CALCULO DEL COEFICIENTE DE LA FRECUENCIA ANGULAR REDUCIDA
C
      COEFWR=3.0DO*VISC*ELEC
      COEFWR=COEFWR/(2.0DO*EPS*(BOLTZ*TEMP*CAPPA)**2)
      COEFWR=COEFWR*ELEC/EPS0
C
C     PRINT *,'COEFWR=',COEFWR
C     CALCULO DE LOS VALORES DE SZ(2)
C
      SUMC=0.0DO
      DO 8 I=1,2
      SUMC=SUMC+Z(I)**2
8     CONTINUE
      DO 10 I=1,2
      SZ(I)=Z(I)/SUMC
10    CONTINUE
C     PRINT *,'SZ(1)=',SZ(1)
C     PRINT *,'SZ(2)=',SZ(2)
C
C     CALCULO DE LA MATRIZ A(2,2)
C     Previamente se calcularan los valores de las integrales FINTE(2),
C     FINT(2,2), y los valores del vector K(2)
C
      DO 12 I=1,2
      K(I)=DTANH(Z(I)*RZETA/4.0DO)
12    CONTINUE
C     PRINT *,'K(1)=',K(1)
C     PRINT *,'K(2)=',K(2)
      DO 14 I=1,2
      FINTE(I)=-4.0DO*K(I)/(1.0DO+K(I))
14    CONTINUE
C     PRINT *,'FINTE(1)=',FINTE(1)
```

```
C       PRINT *,'FINTE(2)=',FINTE(2)
        DO 16 I=1,2
        DO 16 J=1,2
        IF (I.EQ.J) THEN
        FINT(I,J)=16.0D0*(K(I)/(1.0D0+K(I))-DLOG(1.0D0+K(I)))
        ELSE
        FINT(I,J)=-8.0D0*DLOG(1.0D0-K(I)**2)
        END IF
16      CONTINUE
C       PRINT *,'FINT(1,1)=',FINT(1,1)
C       PRINT *,'FINT(1,2)=',FINT(1,2)
C       PRINT *,'FINT(2,1)=',FINT(2,1)
C       PRINT *,'FINT(2,2)=',FINT(2,2)
C
        DO 20 I=1,2
        DO 20 J=1,2
        IF (I.EQ.J) THEN
        A(I,J)=FINTE(I)-3.0D0*GAMMA*SZ(J)*FINT(I,J)/(2.0D0*Z(J))
        ELSE
        A(I,J)=-3.0D0*GAMMA*SZ(J)*FINT(I,J)/(2.0D0*Z(J))
        END IF
20      CONTINUE
C       PRINT *,'A(1,1)=',A(1,1)
C       PRINT *,'A(1,2)=',A(1,2)
C       PRINT *,'A(2,1)=',A(2,1)
C       PRINT *,'A(2,2)=',A(2,2)
C
C       INICIO DEL LAZO DE FRECUENCIAS
C
        DO 1000 WW=0.0D0,8.0D0,0.07
        IF (WW.GT.0.0D0) GO TO 24
        GO TO 26
24      IF (WW.LT.1.0D0) GO TO 1000
26      CONTINUE
        W=10.0D0**WW
        PRINT *,'W=',W
C
C       CALCULO DE LAS MAGNITUDES COMPLEJAS X, LDA, H(2), JJ(2), L(2), P
C
        LDA=DCMPLX(0.0D0,GAMMA*COEFWR*W)
C       PRINT *,'LDA=',LDA
        LDA=CDSQRT(LDA)
C       PRINT *,'LDA=',LDA
        X=LDA*ACAP
C       PRINT *,'X=',X
        DO 28 I=1,2
        ASUM(I)=0.0D0
        ASUMZ(I)=0.0D0
        DO 28 J=1,2
        ASUM(I)=ASUM(I)+A(I,J)
        ASUMZ(I)=ASUMZ(I)+A(I,J)*Z(J)
28      CONTINUE
C       PRINT *,'ASUM(1)=',ASUM(1)
C       PRINT *,'ASUM(2)=',ASUM(2)
        DO 32 I=1,2
        L(I)=Z(I)-2.0D0/ACAP*ASUMZ(I)
        JJ(I)=-2.0D0*Z(I)-2.0D0/ACAP*ASUMZ(I)
        H(I)=2.0D0/ACAP**2*(1.0D0+X)*ASUM(I)
        H(I)=H(I)+(2.0D0+2.0D0*X+X**2)/ACAP
32      CONTINUE
C       PRINT *,'L(1)=',L(1)
C       PRINT *,'L(2)=',L(2)
C       PRINT *,'JJ(1)=',JJ(1)
```

```
C      PRINT *,'JJ(2)=',JJ(2)
C      PRINT *,'H(1)=',H(1)
C      PRINT *,'H(2)=',H(2)
C
C      CALCULO DE LA POLARIZABILIDAD COMPLEJA
C
       P=(ACAP**3)*(L(1)*H(2)-L(2)*H(1))/(JJ(1)*H(2)-JJ(2)*H(1))
C      PRINT *,'P=',P
       REP=DREAL(P)
C      PRINT *,'REP=',REP
       IMP=DIMAG(P)
C      PRINT *,'IMP=',IMP
C
C      CALCULO DE LAS MAGNITUDES TEORICAS:
C          DELTAKEF, RDLTAKEF, RDLTAEPS, IDLTAEPS
C
       DELTAKEF=3.0D0/(ACAP**3.0D0)*(REP*CONDINF-IMP*W*EPS*EPS0)
       RDLTAKEF=DELTAKEF/CONDINF
       RDLTAEPS=3.0D0/(ACAP**3.0D0)*(EPS*REP+CONDINF*IMP/(W*EPS0))
       IF (WW.EQ.0.0D0) THEN
       DELTA1=DELTAKEF
C      PRINT *,'DELTA1=',DELTA1
       END IF
       IDLTAEPS=(DELTAKEF-DELTA1)/(W*EPS0)
C
C      SALIDA DE LAS MAGNITUDES TEORICAS
C
       WRITE(7,9700) W
       WRITE(*,9700) W
9700   FORMAT(/,20X,'FRECUENCIA(rad/s)=',D12.4)
       WRITE(7,9750)
       WRITE(*,9750)
9750   FORMAT(/,11X,'P1',18X,'P2')
       WRITE(7,9800) REP,IMP
       WRITE(*,9800) REP,IMP
9800   FORMAT(2(5X,D15.5))
       WRITE(7,9850)
       WRITE(*,9850)
9850   FORMAT(/,5X,'DELTAKEF',10X,'RDLTAKEF',10X,'RDLTAEPS',10X,
     *        'IDLTAEPS')
       WRITE(7,9990) DELTAKEF,RDLTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
       WRITE(*,9990) DELTAKEF,RDLTAKEF,RDLTAEPS,IDLTAEPS
9990   FORMAT(2X,D15.8,3(3X,D15.8),/)
C
1000   CONTINUE
       CLOSE(7)
       RETURN
       END
```

APENDICE IV.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
- 5 MAYO 1993
COMISION DE DOCTORADO

APENDICE IV: RESOLUCION NUMERICA DE LA ECUACION DE POISSON.

En este Apéndice se detallan los resultados del potencial $\tilde{\Psi}^{(o)}(x)$ en la doble capa eléctrica, en ausencia de campo aplicado y en unidades reducidas, para diversas variaciones de los parámetros κa, ζ y valencia de contraiones y coiones. En el programa DELACEY (ver Apéndice II) se resuelve numéricamente entre otras la ecuación de Poisson para el caso estático:

$$\nabla^2\Psi^{(o)}(\mathbf{r}) = -\frac{\rho^{(o)}(\mathbf{r})}{\varepsilon_o\varepsilon_{rd}} \qquad [II.78]$$

$$\rho^{(o)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} n_j^{(o)}(\mathbf{r})\, z_j\, e \qquad [II.79]$$

$$n_j^{(o)}(\mathbf{r}) = n_j^{\infty} \exp[-(z_j e/K_B T)\Psi^{(o)}(\mathbf{r})] \qquad [II.80]$$

La ec.[II.78] es la ecuación de Poisson, la ec.[II.79] representa la densidad de carga volúmica en el medio de suspensión, y la ec.[II.80] es la ecuación de Poisson-Boltzmann. Para simetría esférica, el programa DELACEY convenientemente adaptado nos proporciona el potencial $\Psi^{(o)}(r)$ en la forma reducida $\tilde{\Psi}^{(o)}(x)=[e\Psi^{(o)}(r)/K_B T]$ con $x=\kappa r$, para distintas distancias a la superficie de la partícula. Además nos permite evaluar la carga almacenada en la doble capa eléctrica. A partir de la ec.[II.78] sin más que aplicar el teorema de la divergencia para un volumen exterior al radio de la partícula, se obtiene:

$$\int_S \nabla\Psi^{(o)}(r)\cdot d\mathbf{S} = -\frac{1}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o}\int_a^{\infty}\rho(r)\, 4\pi r^2\, dr = -\frac{Q_{dc}}{\varepsilon_{rd}\varepsilon_o} \qquad [A.IV.1]$$

siendo Q_{dc} la carga almacenada en la doble capa eléctrica. Como el potencial tiende a cero

para distancias suficientemente alejadas de la superficie de la partícula, la integral del primer miembro sólo ha de evaluarse en la superficie de radio a pues se anula el integrando en la superficie de radio infinito. Dada la simetría radial del potencial y dado que dS en la superficie es: $dS=-dS\mathbf{u}_r$, señalando hacia el orígen ($\mathbf{u}_r$ es un vector unitario en la dirección radial y saliendo del orígen), el resultado es:

$$Q_{dc}=\varepsilon_{rd}\varepsilon_o 4\pi a^2 \nabla\Psi^{(o)}(a) \qquad [A.IV.2]$$

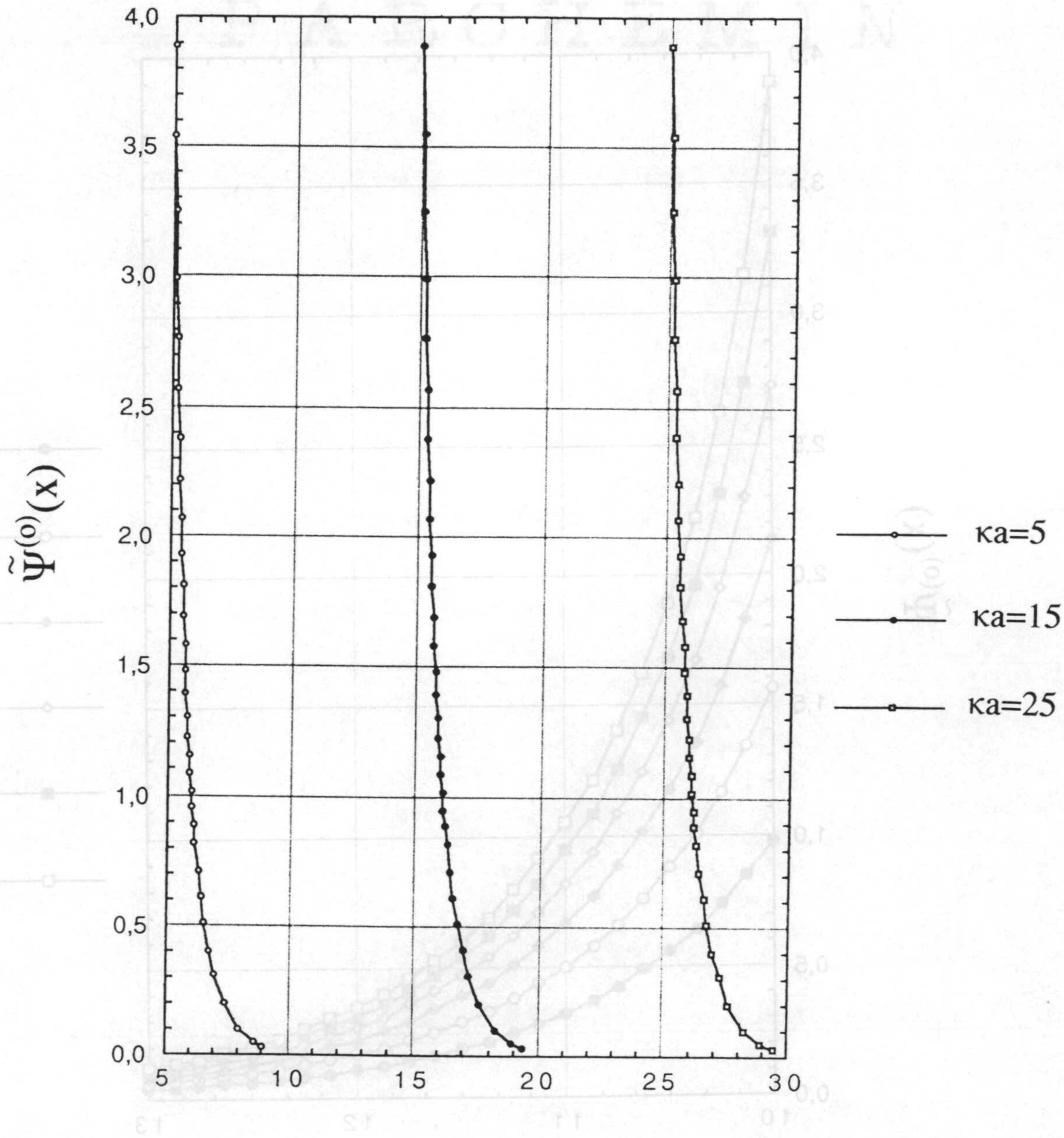
La carga de la partícula Q_p ha de ser igual y opuesta en signo a la almacenada en la doble capa eléctrica, por tanto, $Q_p=-Q_{dc}$, y en términos de nuestras variables reducidas:

$$Q_p= - \varepsilon_{rd}\varepsilon_o 4\pi a^2 (K_B T/e)\kappa \left.\frac{d\tilde{\Psi}^{(o)}(x)}{dx}\right|_{x=\kappa a} \qquad [A.IV.3]$$

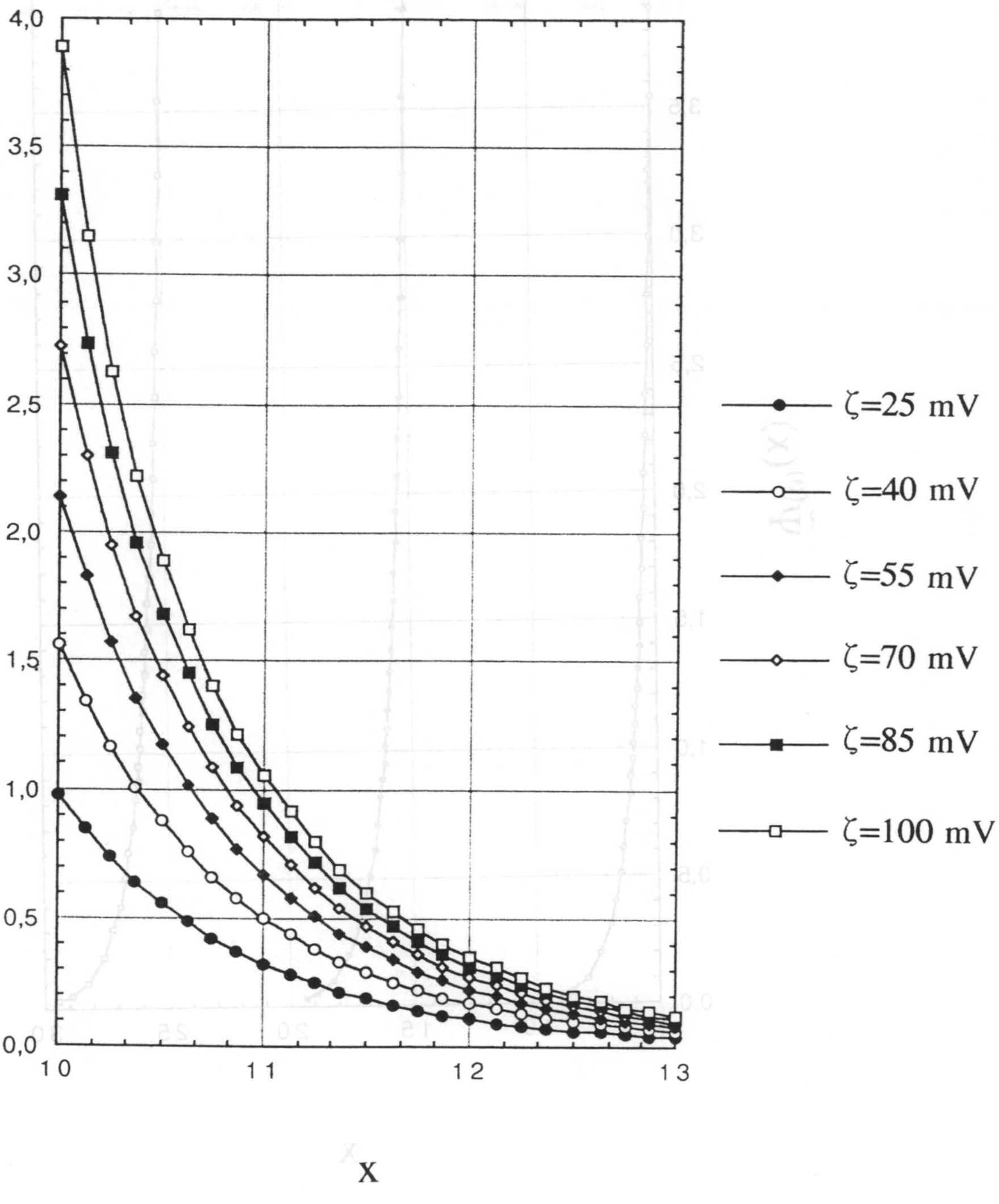
En la Fig.A.IV.1 analizamos el potencial $\tilde{\Psi}^{(o)}(x)$ frente a la distancia x a la superficie de la partícula para medio de suspensión KCl con ζ=100 mV y valores de κa entre 5 y 25. Dado que κa varía y ζ se mantiene constante, las curvas parten de diferentes valores de $x=\kappa r$ pero tienen el mismo valor en la superficie $\tilde{\Psi}^{(o)}(a) = \tilde{\zeta}$.

En la Fig.A.IV.2 se representa el caso de κa=10 y potenciales zeta variando entre 25 y 100 mV también en presencia de KCl. Es evidente como la pendiente inicial de la curva en $x=\kappa a$ aumenta en valor absoluto al hacerlo ζ para κa fijo, proporcionando un aumento de la carga almacenada en la doble capa o su correspondiente carga sobre la superficie de la partícula (ver ec.[A.IV.3] y Tabla A.IV.1). Este aumento también es notable al crecer κa para ζ fijo como podemos apreciar en la Tabla A.IV.1, aunque por problemas de escala no sea discernible en las pendientes iniciales de la Fig.A.IV.1.

En la Fig.A.IV.3 para medio de suspensión KCl, κa=10 y ζ=-50 mV analizamos $\tilde{\Psi}^{(o)}(x)$ al aumentar la valencia de los contraiones: K^+, Ba^{2+}, La^{3+}, manteniendo el mismo coion Cl^-. Todas las curvas parten del mismo valor (igual ζ) pero es notable el aumento de pendiente en valor absoluto al hacerlo la valencia del contraion, hecho que se refleja en los valores de las cargas calculadas en la Tabla A.IV.1.

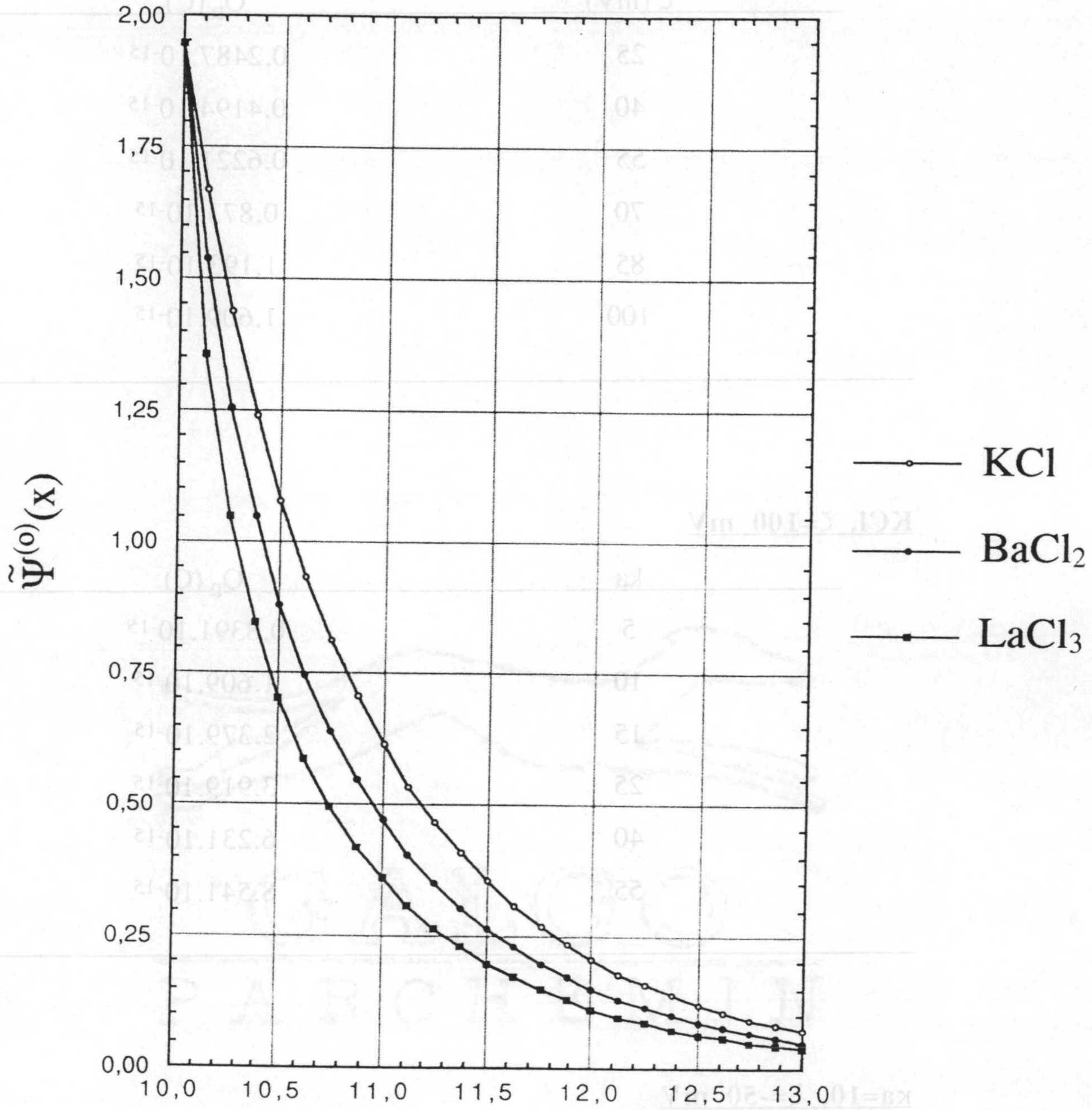


·Fig.A.IV.1. Potencial de la doble capa reducido frente a la distancia reducida a la superficie de la partícula en presencia de KCl para tres valores distintos de κa y ζ=100 mV.



·Fig.A.IV.2. Potencial de la doble capa reducido frente a la distancia reducida a la superficie de la partícula en presencia de KCl para valores distintos de ζ y κa=10.

$\kappa a=10 \quad \zeta=-50$ mV



•**Fig.A.IV.3.** Potencial de la doble capa reducido frente a la distancia reducida a la superficie de la partícula en presencia de electrolitos con igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente para $\kappa a=10$ y $\zeta=-50$ mV.

TABLA A.IV.1

KCl, κa=10

ζ (mV)	Q_p (C)
25	$0.2487.10^{-15}$
40	$0.4194.10^{-15}$
55	$0.6221.10^{-15}$
70	$0.873.10^{-15}$
85	$1.193.10^{-15}$
100	$1.609.10^{-15}$

KCl, ζ=100 mV

ka	Q_p (C)
5	$0.8391.10^{-15}$
10	$1.609.10^{-15}$
15	$2.379.10^{-15}$
25	$3.919.10^{-15}$
40	$6.231.10^{-15}$
55	$8.541.10^{-15}$

κa=10, ζ=-50 mV

• Igual coion y diferentes contraiones de valencia creciente.

Solución	Q_p (C)
KCl	$-0.5501.10^{-15}$
$BaCl_2$	$-0.916.10^{-15}$
$LaCl_3$	$-1.718.10^{-15}$

κa=10, ζ=50 mV

• Igual contraion y diferentes coiones de valencia creciente.

Solución	Q_p (C)
KCl	$0.5501.10^{-15}$
$BaCl_2$	$0.4725.10^{-15}$
$LaCl_3$	$0.4211.10^{-15}$

κa=10, ζ=50 mV

• Igual coion y diferentes contraiones de igual valencia.

Solución	Q_p (C)
$BaCl_2$	$0.4725.10^{-15}$
$Ba(NO_3)_2$	$0.4725.10^{-15}$
$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$0.4725.10^{-15}$

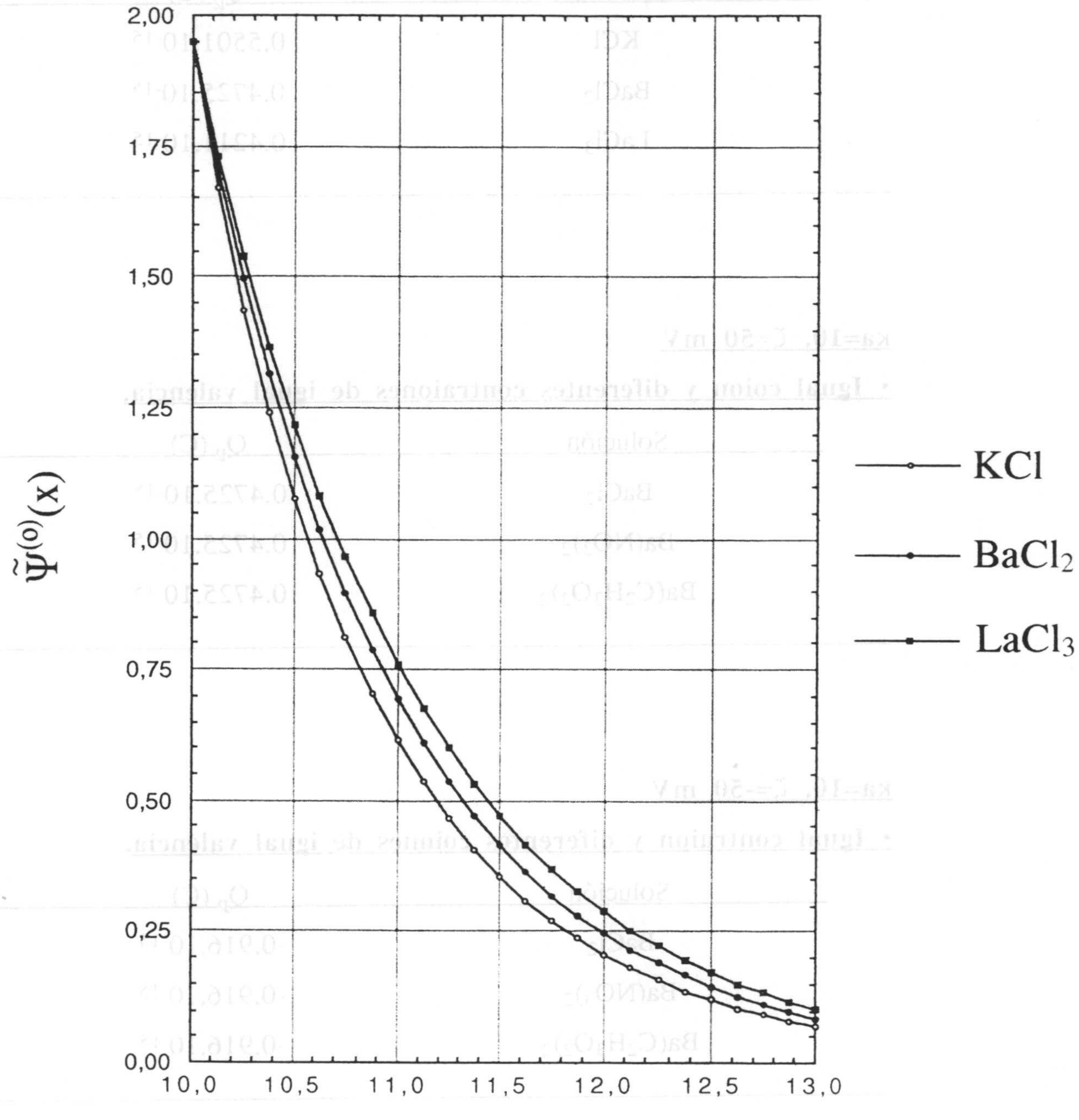
κa=10, ζ=-50 mV

• Igual contraion y diferentes coiones de igual valencia.

Solución	Q_p (C)
$BaCl_2$	$-0.916.10^{-15}$
$Ba(NO_3)_2$	$-0.916.10^{-15}$
$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$-0.916.10^{-15}$

La Fig.A.IV.4 mantiene las condiciones de la anterior salvo que ahora ζ=50 mV y por tanto tenemos coiones de valencia creciente: K^+, Ba^{2+}, La^{3+}, y el mismo contraion Cl^-. En este caso es interesante notar que la carga almacenada disminuye al aumentar la valencia del coion (ver Tabla A.IV.1) como se refleja en la disminución de la pendiente en valor

$\kappa a=10 \quad \zeta=50$ mV



X

·Fig.A.IV.4. Potencial de la doble capa reducido frente a la distancia reducida a la superficie de la partícula en presencia de electrolitos con igual contraion y diferentes coiones de valencia creciente para $\kappa a=10$ y $\zeta=50$ mV.

absoluto, al crecer dicha valencia, en igualdad del parámetro κa. Los restantes casos de la Tabla A.IV.1 no han sido representados pues en las ecs.[II.78-80] no existe dependencia con la naturaleza de los contraiones y coiones a través de sus parámetros difusivos o de arrastre que los distinguen, sino a través de las valencias y concentraciones iónicas estáticas que en cada uno de los dos casos restantes coinciden para los electrolitos $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ y $Ba(C_2H_3O_2)_2$ a respectivos valores comunes.

GALGO PARCHEMIN

APENDICE V.

APPENDICE V.

APENDICE V: PROGRAMA DE CALCULO DE LA FUNCION RESPUESTA DIELECTRICA $\phi(t)$ Y DE LAS PARTES REAL E IMAGINARIA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA A PARTIR DE $\phi(t)$.

En primer lugar se presenta el programa FRDEREAL de cálculo de la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$ a partir del espectro en frecuencia de la parte real $\varepsilon_r'(\omega)$ de la constante dieléctrica compleja. En segundo lugar tenemos el listado del programa EIMAGFRD de cálculo del espectro $\varepsilon_r''(\omega)$ a partir de la función respuesta dieléctrica $\phi(t)$. Finalmente presentamos el programa EREALFRD que proporciona el espectro $\varepsilon_r'(\omega)$ a partir de la función $\phi(t)$ previamente calculada con el programa FRDEREAL, que nos será de utilidad para comprobar la eficacia de este programa.

```
REM ************************************************
REM Programa FRDEREAL de cálculo de la Función Respuesta
REM Dieléctrica a partir del espectro en frecuencia de la
REM parte real de la constante dieléctrica compleja.
REM ************************************************
CLS
OPTION BASE 1
DEFDBL A,B,D,F,P,S,T
PI=3.141592654
INPUT "Nombre de fichero Incr. e'(f) ",A$
OPEN "I",#1,A$: INPUT#1,N
NF=N/3+1
DIM F(NF),DE(NF),T(NF),FRD(NF)
FOR I=1 TO NF
    INPUT#1,F(I)
    INPUT#1,DE(I)
    INPUT#1,NULL
NEXT I
FOR I=1 TO NF
 T(I)=1/F(NF-I+1)
NEXT I
CLOSE#1
FOR J=1 TO NF
 S=0
    FOR I=1 TO NF-1
     S=S+(DE(I)-DE(NF))*(SIN(2*PI*F(I+1)*T(J))-SIN(2*PI*F(I)*T(J)))/T(J)
     A=2*PI*(F(I+1)-F(I))*SIN(2*PI*F(I+1)*T(J))/T(J)
     B=(COS(2*PI*F(I+1)*T(J))-COS(2*PI*F(I)*T(J)))/(T(J))^2
     S=S+((DE(I+1)-DE(I))/(2*PI*(F(I+1)-F(I))))*(A+B)
    NEXT I
    S=S*2/(PI*(DE(1)-DE(NF)))
    S=S+2*SIN(2*PI*F(1)*T(J))/(PI*T(J)) : FRD(J)=S
NEXT J
INPUT"Fichero de salida FRD(t) ",B$
OPEN"O",#2,B$: PRINT#2,N
FOR J=1 TO NF
    PRINT#2,T(J)
    PRINT#2,FRD(J)
    PRINT#2,0
NEXT J
CLOSE#2
END
```

```
REM ************************************************************
REM Programa EREALFRD de cálculo del espectro en frecuencia
REM de la parte real de la constante dieléctrica compleja
REM a partir de la Función Respuesta Dieléctrica.
REM ************************************************************
CLS
OPTION BASE 1
DEFDBL A,B,C,D,F,P,S,T
PI=3.141592654
INPUT "Nombre de fichero Incr. e'(f) ",A$
OPEN "I",#1,A$: INPUT#1,K
KF=K/3+1
DIM F0(KF),DE(KF)
FOR I=1 TO KF
        INPUT#1,F0(I)
        INPUT#1,DE(I)
        INPUT#1,ZER
NEXT I
P=0
FOR I=1 TO KF-1
       P=P+((DE(I+1)+DE(I))/2-DE(KF))*2*PI*(F0(I+1)-F0(I))
NEXT I
P=P*2/(PI*(DE(1)-DE(KF)))
FRD0=4*F0(1)+P
REM  INCREMENTO PARTE REAL CTE DIELECTRICA
CLOSE#1
INPUT "Nombre de fichero FRD(t) ",B$
OPEN "I",#2,B$: INPUT#2,N
NF=N/3+1
DIM T(NF),F(150),FRD(NF),ER(150)
FOR I=1 TO NF
        INPUT#2,T(I)
        INPUT#2,FRD(I)
        INPUT#2,XX
NEXT I
CLOSE#2
L=0
FOR R=O TO 8 STEP 0.08
L=L+1
 F(L)=10^(R)
NEXT R
LMAX=L
TINF=T(NF-1)-(FRD(NF-1)/(FRD(NF)-FRD(NF-1)))*(T(NF)-T(NF-1))
```

```
FOR J=1 TO LMAX
  S=0
    FOR I=1 TO NF-1
        S=S+FRD(I)*((SIN(2*PI*F(J)*T(I+1))-SIN(2*PI*F(J)*T(I)))/(2*PI*F(J)))
        A=(T(I+1)*SIN(2*PI*F(J)*T(I+1))-T(I)*SIN(2*PI*F(J)*T(I)))/(2*PI*F(J))
        B=(COS(2*PI*F(J)*T(I+1))-COS(2*PI*F(J)*T(I)))/(2*PI*F(J))^2
        C=T(I)*(SIN(2*PI*F(J)*T(I+1))-SIN(2*PI*F(J)*T(I)))/(2*PI*F(J))
        S=S+((FRD(I+1)-FRD(I))/(T(I+1)-T(I)))*(A+B-C)
    NEXT I
    S=S+FRD(NF-1)*((SIN(2*PI*F(J)*TINF)-SIN(2*PI*F(J)*T(NF)))/(2*PI*F(J)))
    A1=(TINF*SIN(2*PI*F(J)*TINF)-T(NF)*SIN(2*PI*F(J)*T(NF)))/(2*PI*F(J))
    B1=(COS(2*PI*F(J)*TINF)-COS(2*PI*F(J)*T(NF)))/(2*PI*F(J))^2
    C1=T(NF-1)*(SIN(2*PI*F(J)*TINF)-SIN(2*PI*F(J)*T(NF)))/(2*PI*F(J))
    S=S+((FRD(NF)-FRD(NF-1))/(T(NF)-T(NF-1)))*(A1+B1-C1)
    S=S+(FRD(1)-FRD0)*((COS(2*PI*F(J)*T(1))-1)/(T(1)*(2*PI*F(J))^2))
    S=S+FRD(1)*SIN(2*PI*F(J)*T(1))/(2*PI*F(J))
    ER(J)=DE(KF)+S*(DE(1)-DE(KF))
NEXT J
INPUT"Fichero de salida Incr. Parte Real Cte. Dielectrica ER(frec.) ",C$
OPEN"O",#1,C$: PRINT#1,3*(LMAX-1)
FOR J=1 TO LMAX
      PRINT#1,F(J)
      PRINT#1,ER(J)
      PRINT#1,0
NEXT J
CLOSE#1
END
```

```
REM ************************************************************
REM Programa EIMAGFRD de cálculo del espectro en frecuencia
REM de la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja
REM a partir de la Función Respuesta Dieléctrica.
REM ************************************************************
CLS
OPTION BASE 1
DEFDBL A,B,C,D,F,P,S,T
PI=3.141592654
INPUT "Nombre de fichero Incr. e'(f) ",A$
OPEN "I",#1,A$: INPUT#1,K
KF=K/3+1
DIM F0(KF),DE(KF)
FOR I=1 TO KF
        INPUT#1,F0(I)
        INPUT#1,DE(I)
NEXT I
P=0
FOR I=1 TO KF-1
        P=P+((DE(I+1)+DE(I))/2-DE(KF))*2*PI*(F0(I+1)-F0(I))
NEXT I
P=P*2/(PI*(DE(1)-DE(KF)))
FRD0=4*F0(1)+P
REM  INCREMENTO PARTE IMAGINARIA CTE DIELECTRICA
CLOSE#1
INPUT "Nombre de fichero FRD(t) ",B$
OPEN "I",#2,B$: INPUT#2,N
NF=N/3+1
DIM T(NF),F(200),FRD(NF),EI(200)
FOR I=1 TO NF
        INPUT#2,T(I)
        INPUT#2,FRD(I)
        INPUT#2,XX
NEXT I
CLOSE#2
L=0
REM Numero de valores de frecuencia

FOR R=O TO 8 STEP 0.08
L=L+1
 F(L)=10^(R)
NEXT R
LMAX=L
TINF=T(NF-1)-(FRD(NF-1)/(FRD(NF)-FRD(NF-1)))*(T(NF)-T(NF-1))
```

```
FOR J=1 TO LMAX
  S=0
    FOR I=1 TO NF-1
        S=S+FRD(I)*((COS(2*PI*F(J)*T(I))-COS(2*PI*F(J)*T(I+1)))/(2*PI*F(J)))
        A=(T(I)*COS(2*PI*F(J)*T(I))-T(I+1)*COS(2*PI*F(J)*T(I+1)))/(2*PI*F(J))
        B=(SIN(2*PI*F(J)*T(I+1))-SIN(2*PI*F(J)*T(I)))/(2*PI*F(J))^2
        C=T(I)*(COS(2*PI*F(J)*T(I))-COS(2*PI*F(J)*T(I+1)))/(2*PI*F(J))
        S=S+((FRD(I+1)-FRD(I))/(T(I+1)-T(I)))*(A+B-C)
    NEXT I
        S=S+FRD(NF-1)*((COS(2*PI*F(J)*T(NF))-COS(2*PI*F(J)*TINF))/(2*PI*F(J)))
        A1=(T(NF)*COS(2*PI*F(J)*T(NF))-TINF*COS(2*PI*F(J)*TINF))/(2*PI*F(J))
        B1=(SIN(2*PI*F(J)*TINF)-SIN(2*PI*F(J)*T(NF)))/(2*PI*F(J))^2
        C1=T(NF-1)*(COS(2*PI*F(J)*T(NF))-COS(2*PI*F(J)*TINF))/(2*PI*F(J))
        S=S+((FRD(NF)-FRD(NF-1))/(T(NF)-T(NF-1)))*(A1+B1-C1)
        S=S+FRD0*(1/(2*PI*F(J))-SIN(2*PI*F(J)*T(1))/(T(1)*(2*PI*F(J))^2))

S=S+FRD(1)*(SIN(2*PI*F(J)*T(1))/(T(1)*(2*PI*F(J))^2)-COS(2*PI*F(J)*T(1))/(2*PI
*F(J)))
    EI(J)=S*(DE(1)-DE(KF))
NEXT J
INPUT"Fichero de salida Incr. Parte Imag. Cte. Dielectrica EI(frec.) ",C$
OPEN"O",#1,C$: PRINT#1,3*(LMAX-1)
FOR J=1 TO LMAX
        PRINT#1,F(J)
        PRINT#1,EI(J)
        PRINT#1,0
NEXT J
CLOSE#1
END
```

```
END
CLOSE#1
NEXT I
        PRINT#1,0
        PRINT#1,EI(I)
        PRINT#1,E(I)
FOR I = 1 TO LMAX
OPEN"O",#1,"CS: PRINT#1,3*(LMAX-1)
INPUT"Ficheiro de saida [nul: para ecra, CAS: Diskette] EI(THG*) ","CS
NEXT I
    EI(I) = S*(DE(I)-DE(KE))
*E(I)))
S=S + ERD(I)*(SIN(2*PI*E(I)*T(I))/(T(I)*(2*PI*E(I)))-COS(2*PI*E(I)*T(I))/(2*PI


    S =S + ERD(I)*(1/(2*PI*E(I))-SIN(2*PI*E(I)*T(I))/(T(I)*(2*PI*E(I))))
    S =S + ((ERD(NE)-ERD(NE-1))/(T(NE)-T(NE-1)))*(A1+B1-C1)
    C1 =T(NE-1)*(COS(2*PI*E(I)*T(NE))-COS(2*PI*E(I)*TINE))/(2*PI*E(I))
    B1 =(SIN(2*PI*E(I)*TINE)-SIN(2*PI*E(I)*T(NE)))/(2*PI*E(I))^2
    A1 = (T(NE)*COS(2*PI*E(I)*T(NE))-TINE*COS(2*PI*E(I)*TINE))/(2*PI*E(I))
    S =S + ERD(NE-1)*((COS(2*PI*E(I)*T(NE))-COS(2*PI*E(I)*TINE))/(2*PI*E(I)))
    NEXT I
        S=S + ((ERD(I+1)-ERD(I))/(T(I+1)-T(I)))*(A+B+C)
        C =T(I)*(COS(2*PI*E(I)*T(I))-COS(2*PI*E(I)*T(I+1)))/(2*PI*E(I))
        B =(SIN(2*PI*E(I)*T(I+1))-SIN(2*PI*E(I)*T(I)))/(2*PI*E(I))^2
        A =(T(I)*COS(2*PI*E(I)*T(I))-T(I+1)*COS(2*PI*E(I)*T(I+1)))/(2*PI*E(I))
        S=S + ERD(I)*((COS(2*PI*E(I)*T(I))-COS(2*PI*E(I)*T(I+1)))/(2*PI*E(I)))
    FOR I=1 TO NE-1
  S=0
FOR L=1 TO LMAX
```

APENDICE VI.

APENDICE VI: FUNCION RESPUESTA DIELECTRICA Y DENSIDAD DE CORRIENTE DE ABSORCION PARA PROCESOS DE RELAJACION CONCATENADOS.

Supongamos una serie de procesos de relajación concatenados en términos de la variable $\varepsilon'(\omega)$ como se muestra en la Fig.A.VI.1. Veamos que:

$$\phi(t)=\sum_{i=1}^{N}\frac{\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\phi_i(t) \qquad [IV.42]$$

Sea $\phi(t)$ la función respuesta dieléctrica global definida como:

$$\phi(t)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\cos\omega t\, d\omega \qquad [II.50]$$

y $\phi_i(t)$ la función respuesta dieléctrica del proceso de relajación i supuesto aislado:

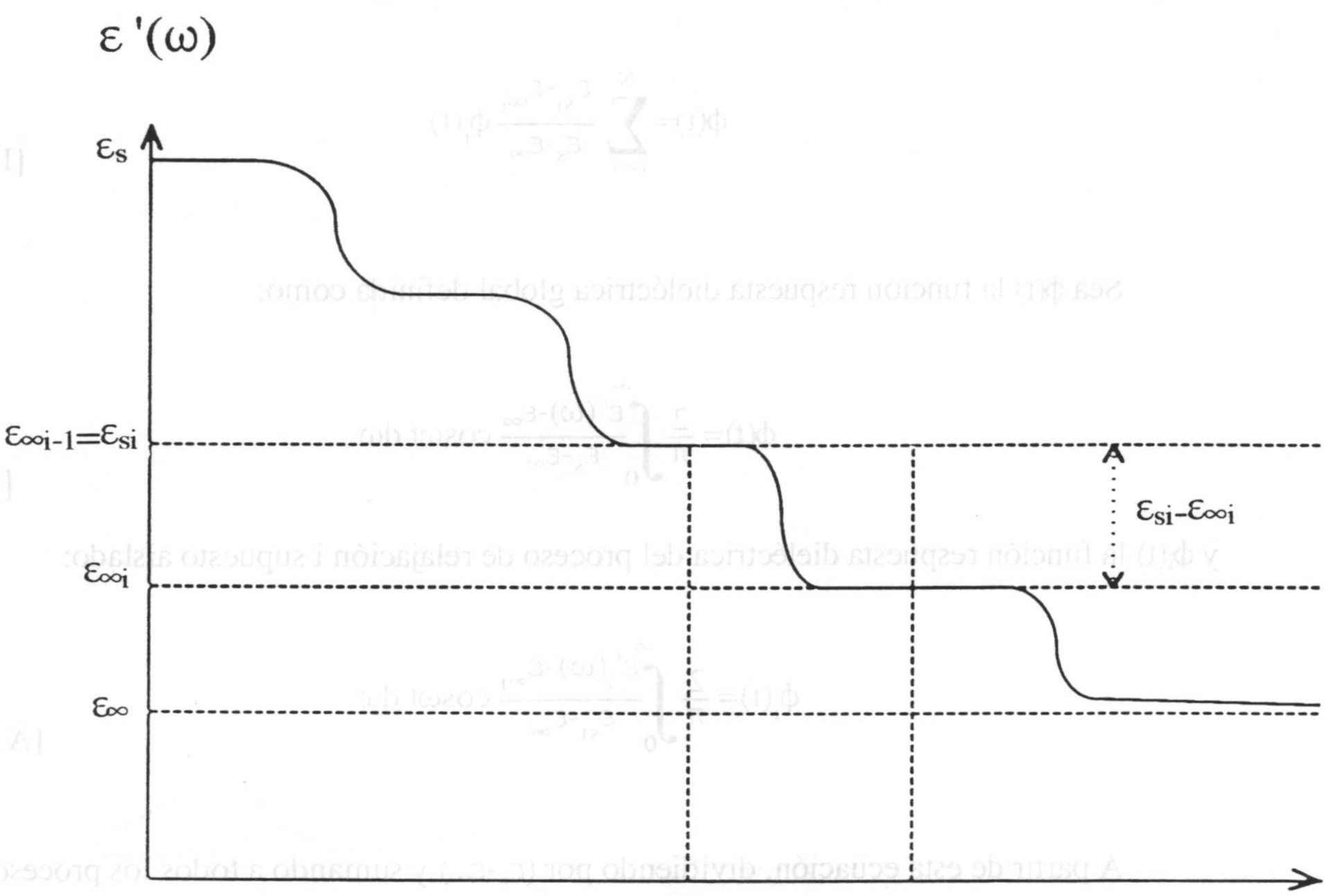
$$\phi_i(t)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{\varepsilon'_i(\omega)-\varepsilon_{\infty i}}{\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}}\cos\omega t\, d\omega \qquad [A.VI.1]$$

A partir de esta ecuación, dividiendo por $(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)$ y sumando a todos los procesos nos queda:

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\phi_i(t)=\frac{2}{\pi}\sum_{i=1}^{N}\int_0^\infty\frac{\varepsilon'_i(\omega)-\varepsilon_{\infty i}}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\cos\omega t\, d\omega \qquad [A.VI.2]$$

pero como podemos observar en la Fig.A.VI.1:

$$\sum_{i=1}^{N}[\varepsilon'_i(\omega)-\varepsilon_{\infty i}]=\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty \qquad [A.VI.3]$$



•**Fig.A.VI.1.** Parte real de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para diversos procesos de relajación concatenados.

y sustituyendo en las ec.[A.VI.2] y teniendo en cuenta las ecs.[IV.42] y [II.50]:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty} \phi_i(t)= \phi(t) \qquad [IV.42]$$

como queríamos demostrar.

Por otro lado, a partir de las ecs.[II.116] y [IV.35], $\mathbf{J_a}(t)$ puede expresarse como:

$$\mathbf{J_a}(t)=[\varepsilon_s-\varepsilon_\infty]\phi(t)\mathbf{E_o} \qquad [A.VI.4]$$

(en esta expresión hemos utilizado permitividades dieléctricas absolutas). Para el proceso de relajación i toma la forma:

$$\mathbf{J_{ai}}(t)=[\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}]\phi_i(t)\mathbf{E_o} \qquad [A.VI.5]$$

Si sumamos a todos los procesos y multiplicamos y dividimos por $(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)$ nos queda:

$$\sum_{i=1}^{N} \mathbf{J_{ai}}(t)=\sum_{i=1}^{N} [\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}]\phi_i(t)\mathbf{E_o}=[\varepsilon_s-\varepsilon_\infty]\mathbf{E_o}\sum_{i=1}^{N} \frac{\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i}}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\phi_i(t) \qquad [A.VI.6]$$

y junto con las ecs.[IV.42] y [A.VI.5] se obtiene:

$$\sum_{i=1}^{N} \mathbf{J_{ai}}(t)=[\varepsilon_s-\varepsilon_\infty]\mathbf{E_o}\phi(t)=\mathbf{J_a}(t) \qquad [A.VI.7]$$

como adelantábamos en el Apdo.IV.2.6 del Capítulo de Resultados y Discusión.

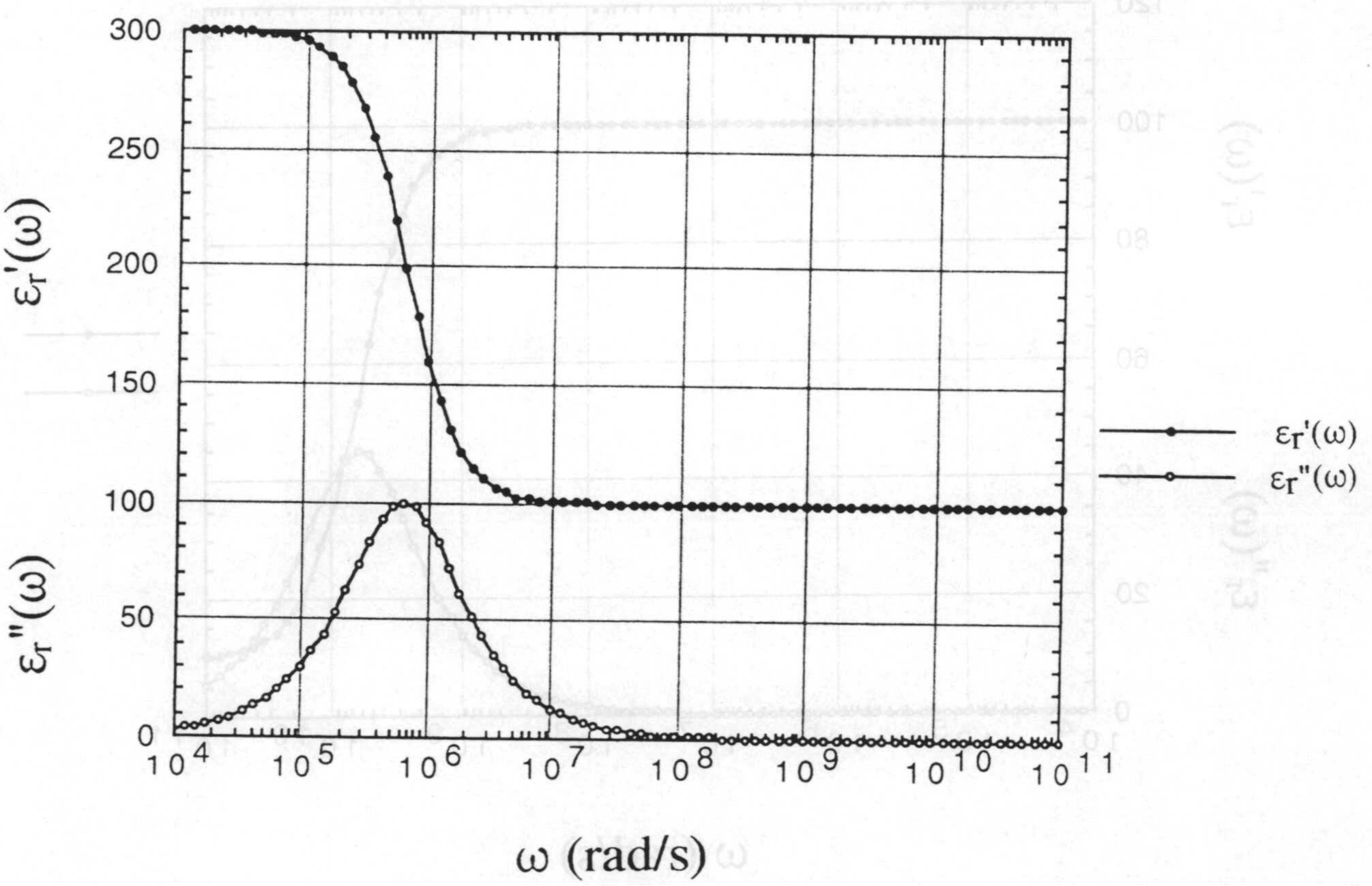
Por tanto, la función respuesta dieléctrica para una serie de procesos de relajación concatenados no es la simple suma en cada instante de las funciones respuesta parciales de cada proceso, sino la suma ponderada a través del factor $[(\varepsilon_{si}-\varepsilon_{\infty i})/(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)]$ que nos da información de la importancia relativa de cada proceso parcial frente al proceso global. Por

otro lado la densidad de corriente de absorción del proceso global se puede expresar como suma simple de las densidades de corriente de absorción de los procesos parciales en cada instante.

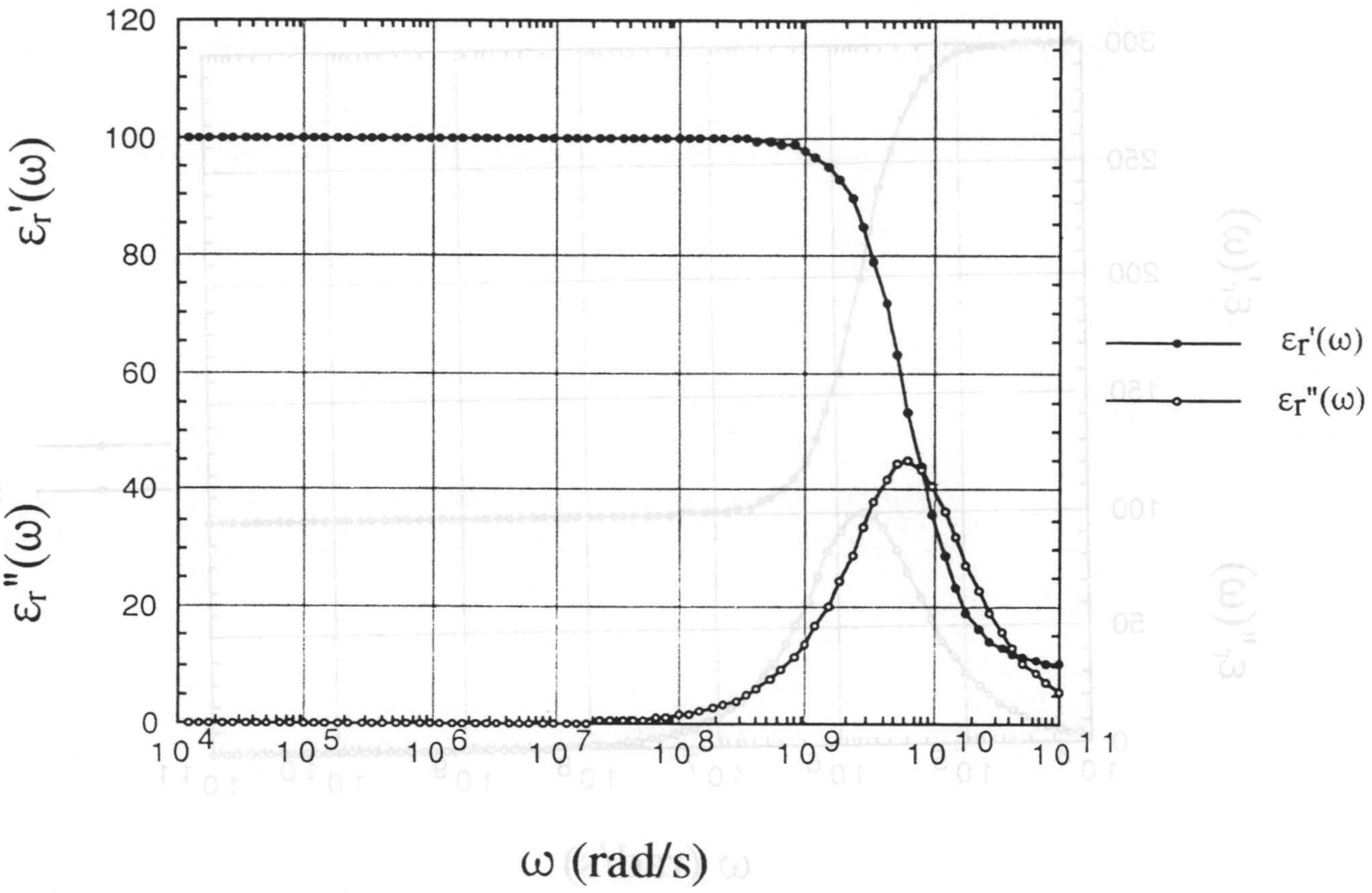
Para comprobar estas afirmaciones y al mismo tiempo chequear la validez de los programas descritos en el Apéndice V, se han simulado dos procesos de relajación tipo Debye (ver Apdo.II.4.2) suficientemente separados en frecuencia (Figs.A.VI.2-3), y posteriormente han sido concatenados en la Fig.A.VI.4. En primer lugar se ha calculado $\varepsilon_r''(\omega)$ del proceso global (programa EIMAGFRD) a partir del cálculo previo de la función respuesta dieléctrica global $\phi(t)$ conocido el espectro $\varepsilon_r'(\omega)$ (programa FRDEREAL). Posteriormente la curva $\varepsilon_r''(\omega)$ así obtenida se ha contrastado con la calculada directamente (Fig.A.VI.4) a partir de las ecuaciones de Debye, como podemos ver en la Fig.A.VI.5. El acuerdo es bastante bueno si tenemos en cuenta que en general sólo se ha dispuesto de un conjunto finito de valores del espectro $\varepsilon_r'(\omega)$ en la zona representada de cambios notables en las magnitudes dieléctricas.

Con el fin de chequear la ec.[IV.42] hemos calculado la función respuesta dieléctrica a partir de $\varepsilon_r'(\omega)$ para cada uno de los procesos de relajación parciales (Figs.A.VI.2-3), y las hemos representado en su rango de variación temporal adecuado junto con la función respuesta dieléctrica global calculada con el mismo programa FRDEREAL, en las Figs.A.VI.6-7. Como se observa, la función respuesta dieléctrica global es menor en cualquiera de los rangos temporales que cualquiera de las funciones respuesta parciales, por tanto la suma simple de éstas jamás daría como resultado la función respuesta global. En estas mismas Figuras se ha representado además la función respuesta global calculada a partir de las funciones respuesta parciales según la ec.[IV.42]. Podemos observar que el acuerdo es completo. Finalmente en la Fig.A.VI.8 tenemos representadas las funciones respuesta parciales y la global calculada a partir de la ec.[IV.42] en todo el rango temporal del proceso de relajación completo. En esta imagen vemos claramente como $\phi(t)$ para cada instante no puede obtenerse como suma de las funciones respuesta parciales.

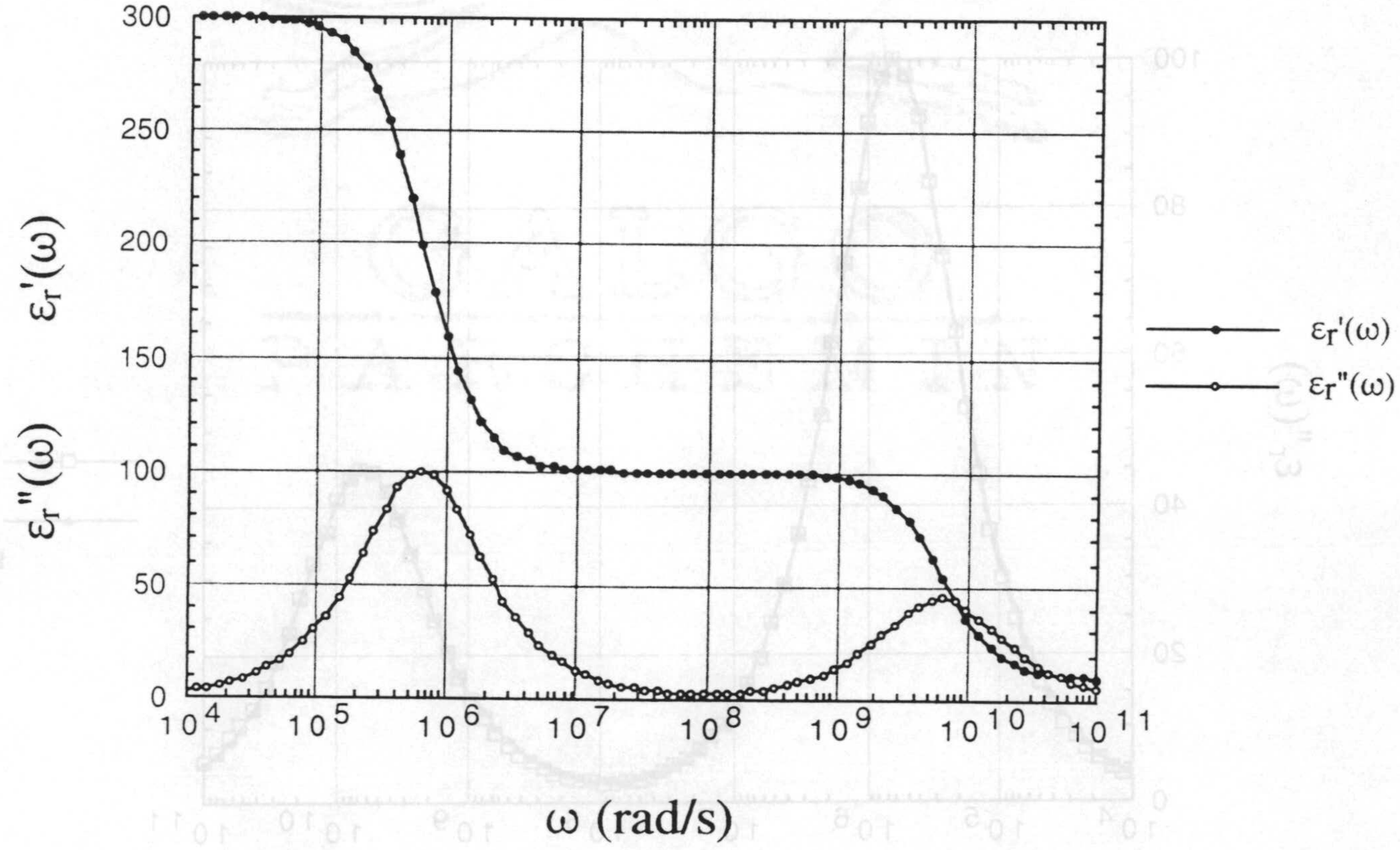
Veamos ahora el caso de la densidad de corriente de absorción. En la Fig.A.VI.9-10 representamos esta densidad para cada uno de los procesos considerados por separado en su rango temporal de máxima influencia, junto con la densidad de corriente de absorción del proceso global en dichos rangos, calculadas a partir de las funciones respuesta parciales y



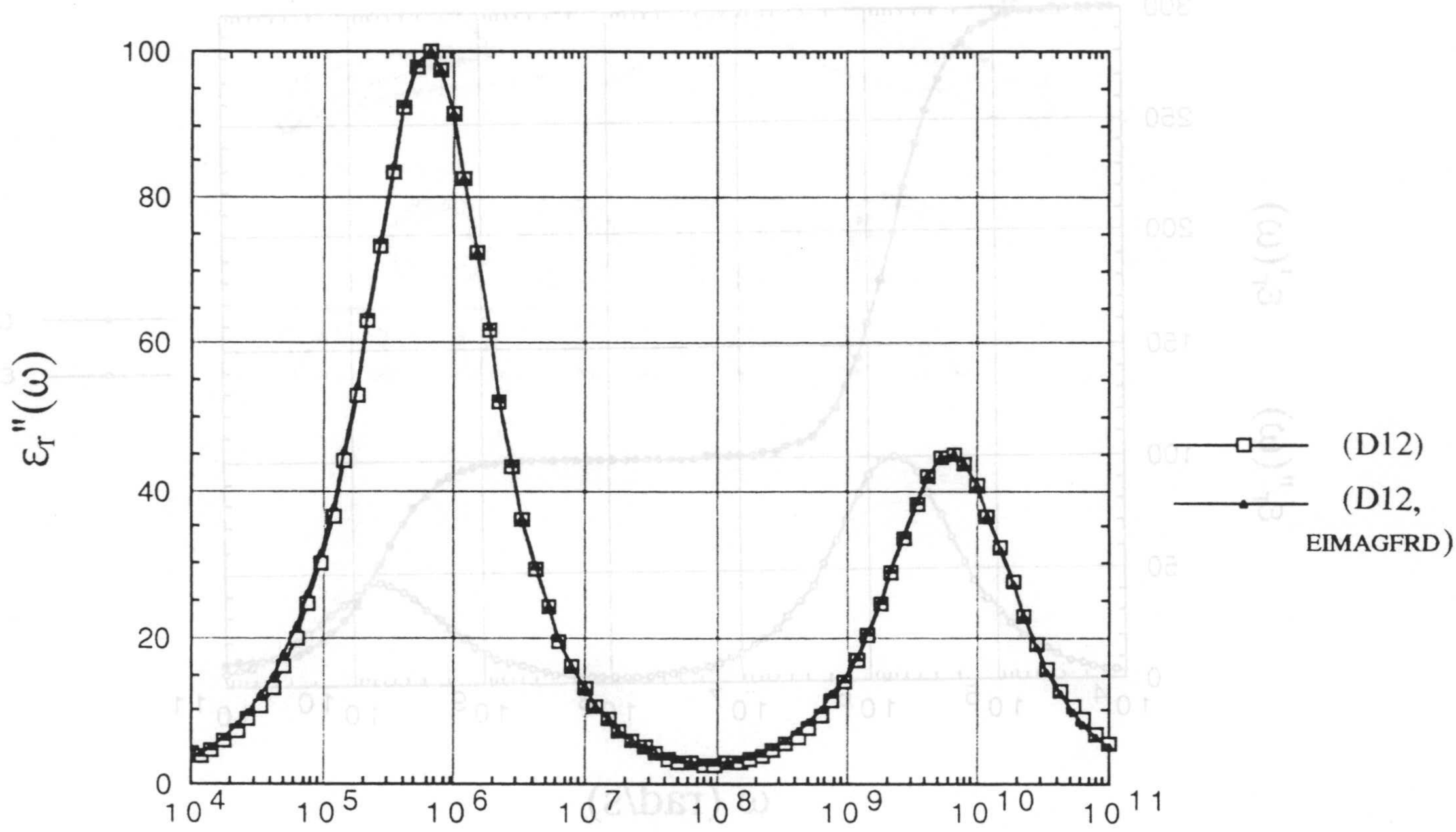
•**Fig.A.VI.2.** Partes real e imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para un proceso de relajación de Debye (D1) (frecuencia de relajación $f_o=10^5$ s-1).



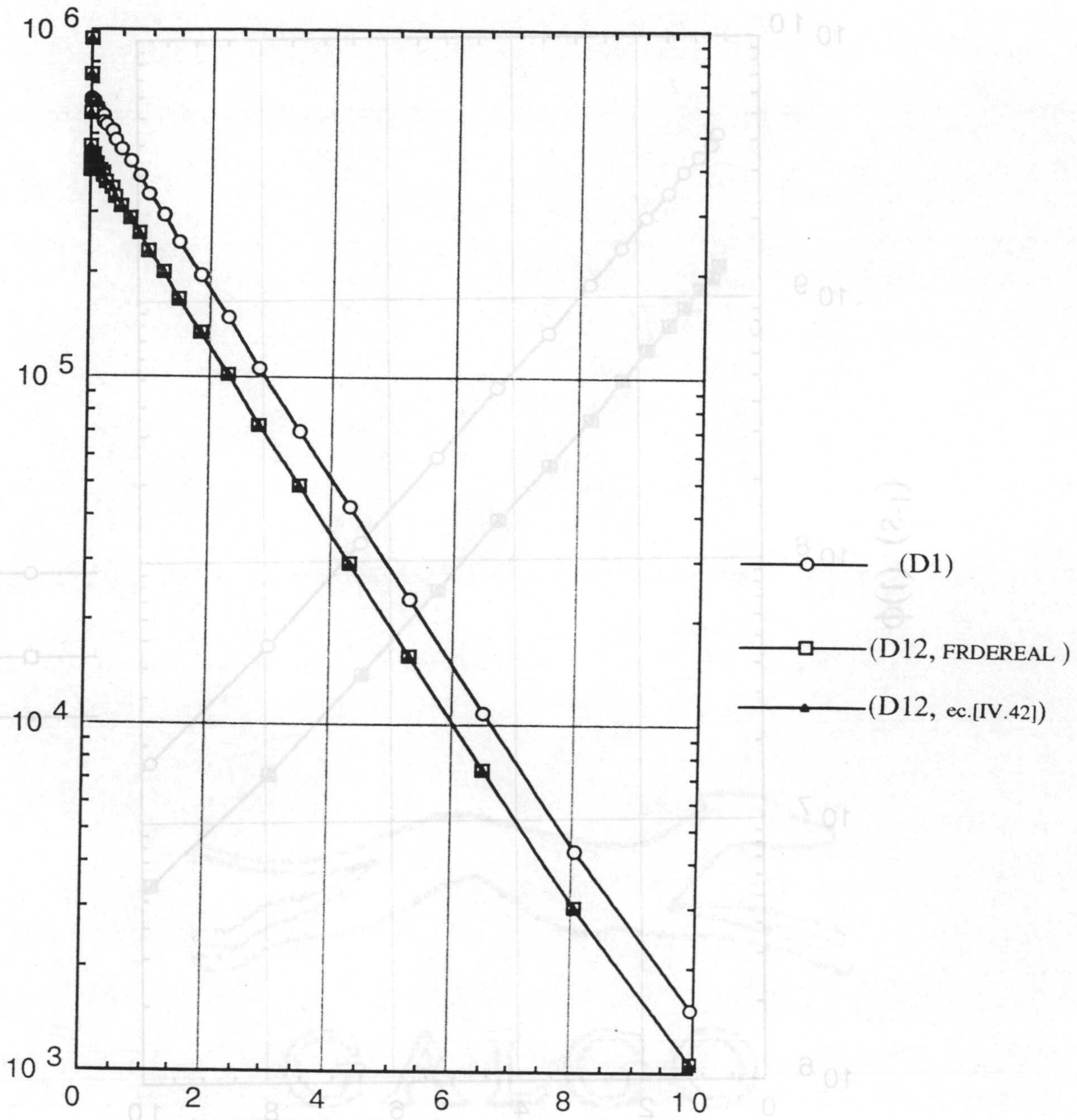
•**Fig.A.VI.3.** Partes real e imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para un proceso de relajación de Debye (D2) (frecuencia de relajación $f_o=10^9$ s-1).



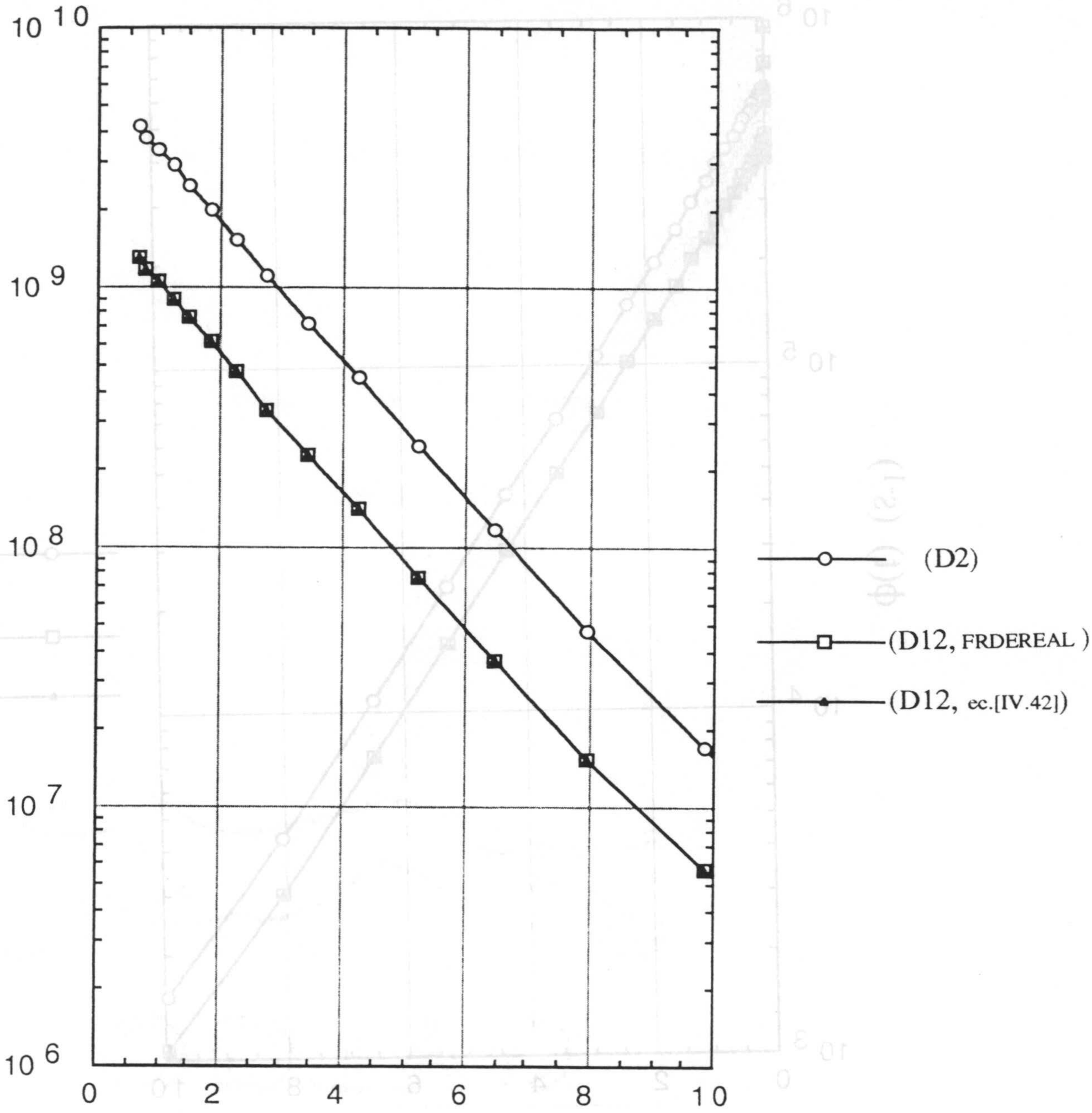
•**Fig.A.VI.4.** Partes real e imaginaria de la constante dieléctrica frente a la frecuencia para el proceso global concatenado a partir de los procesos de Debye de las dos Figuras anteriores.



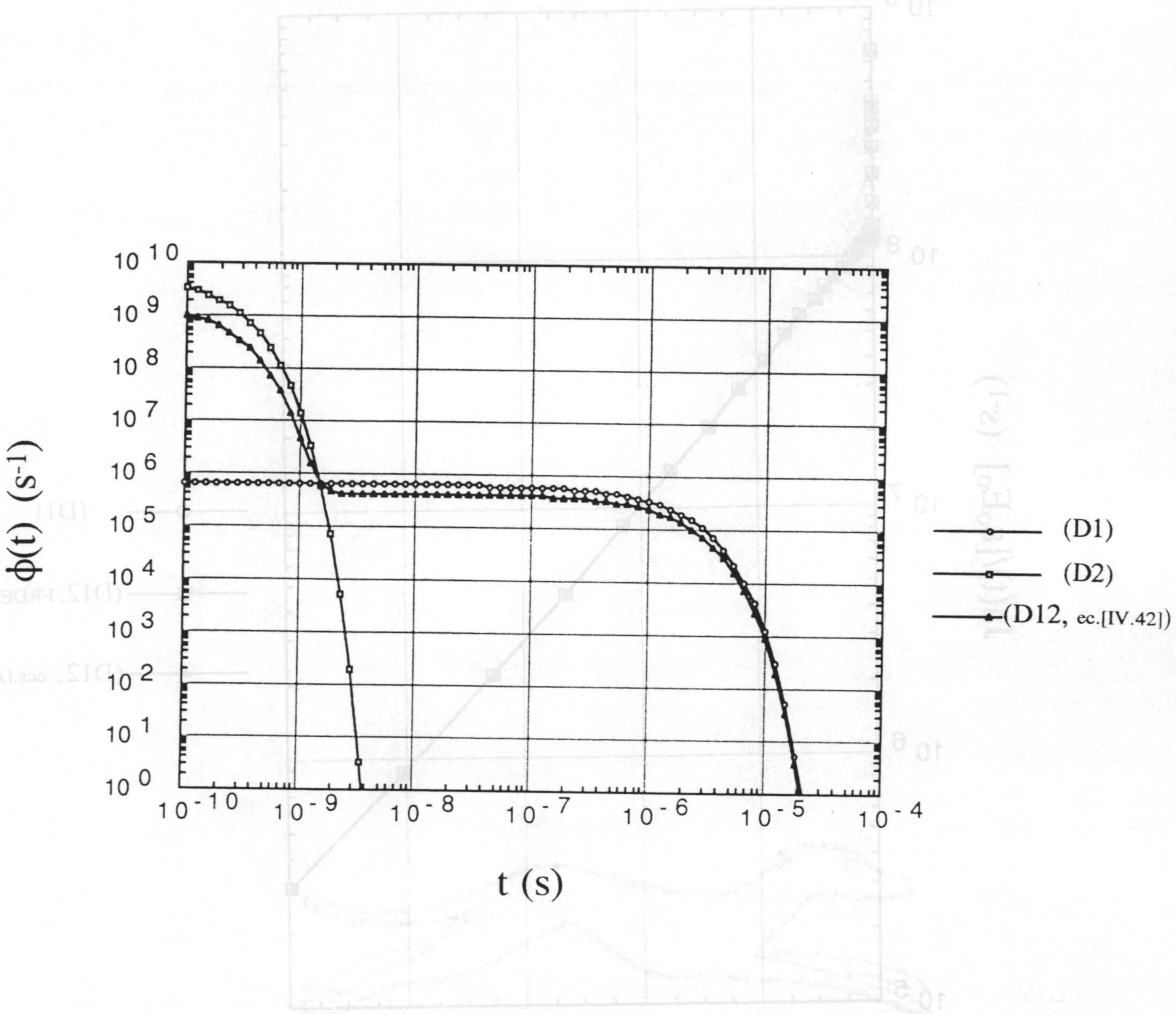
•**Fig.A.VI.5.** Parte imaginaria de la constante dieléctrica del proceso global concatenado calculada a partir de las ecuaciones de Debye y a partir del cálculo previo de la Función Respuesta Dieléctrica con el programa EIMAGFRD (Apéndice V), frente a la frecuencia.



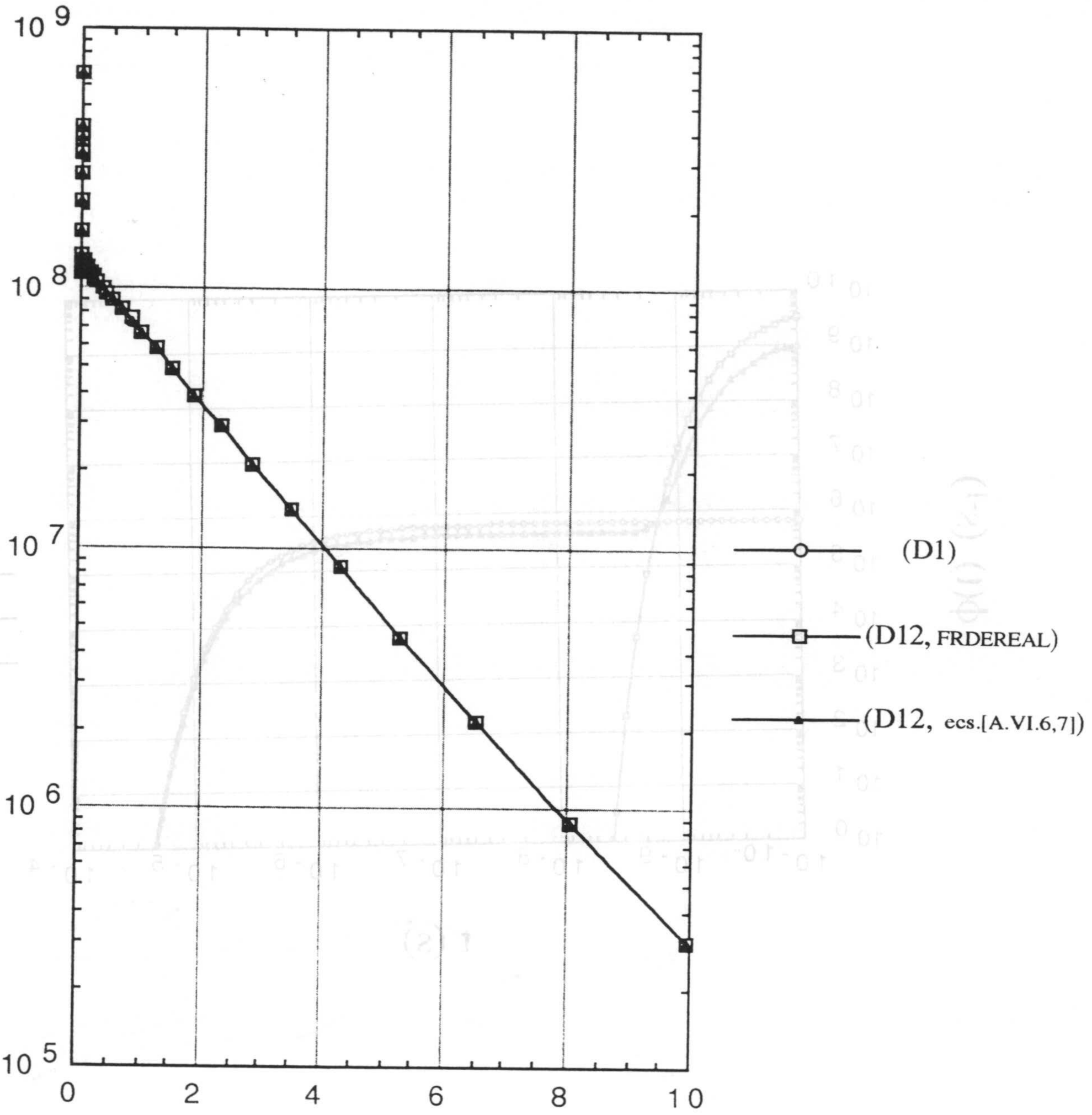
•**Fig.A.VI.6.** Función Respuesta Dieléctrica frente al tiempo para el proceso de Debye D1, para el proceso global concatenado calculada con el programa FRDEREAL, y según la ec.[IV.42], respectivamente.



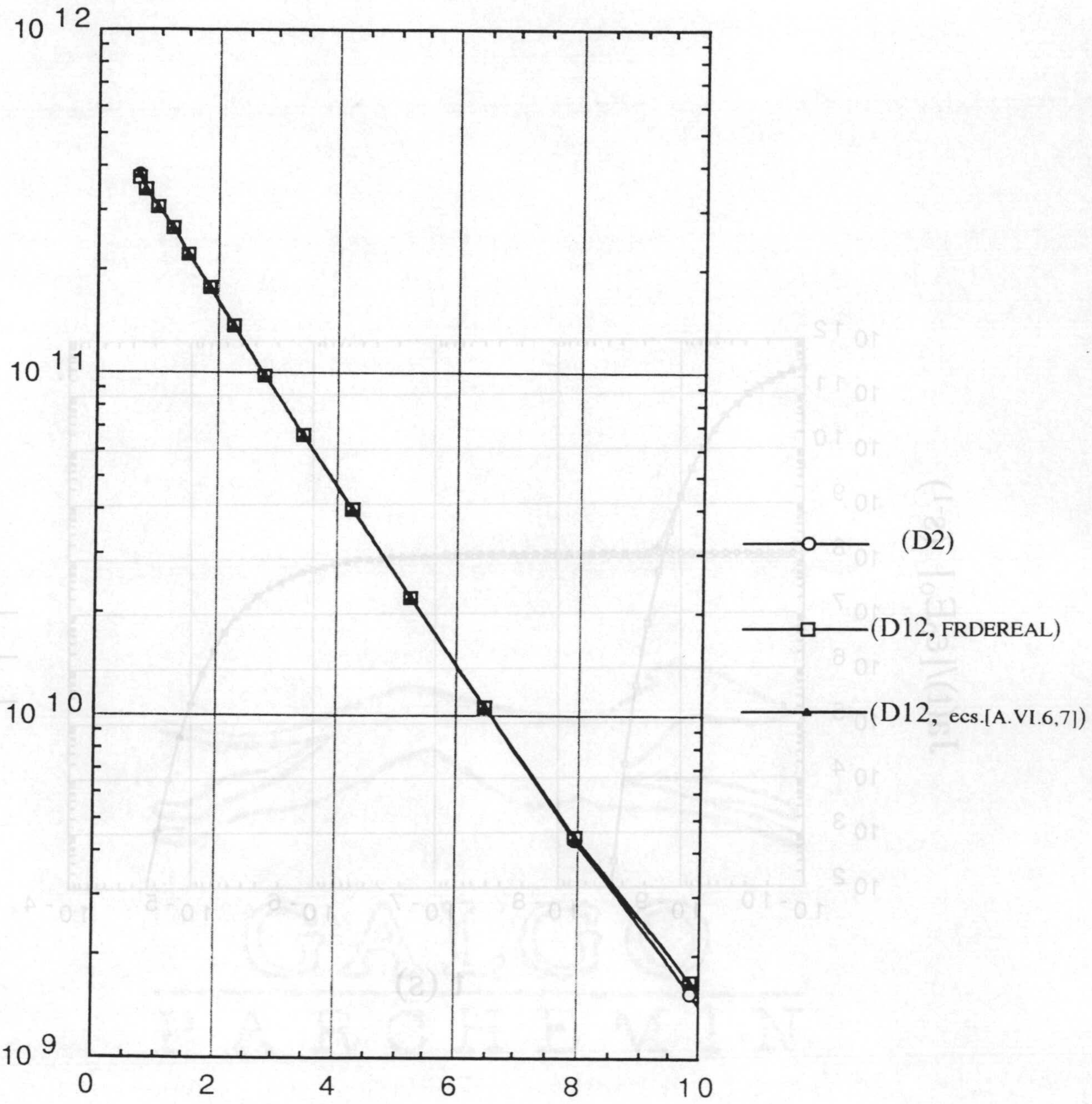
•**Fig.A.VI.7.** Función Respuesta Dieléctrica frente al tiempo para el proceso de Debye D2, para el proceso global concatenado calculada con el programa FRDEREAL, y según la ec.[IV.42], respectivamente.



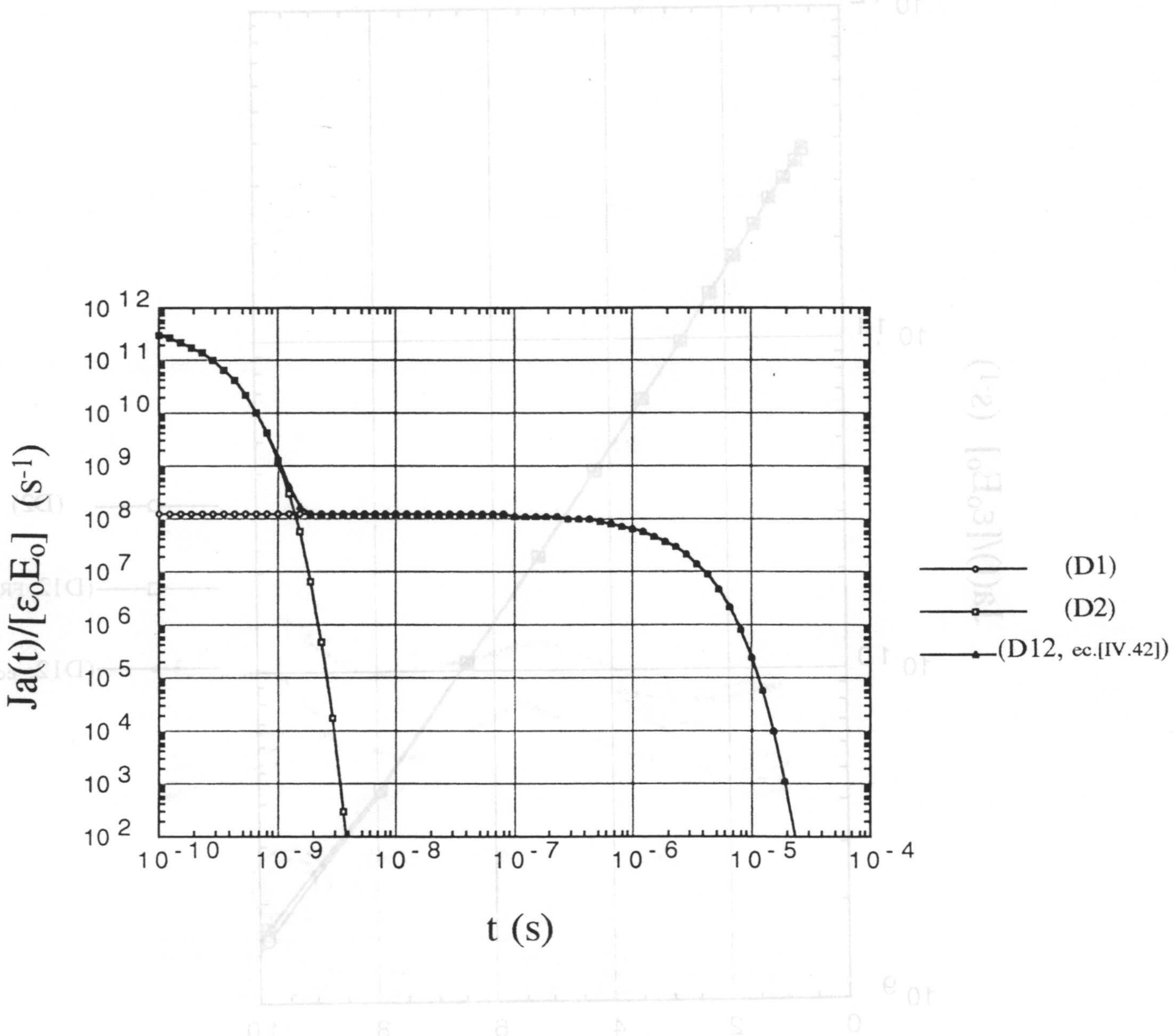
•**Fig.A.VI.8.** Función Respuesta Dieléctrica frente al tiempo para los procesos de Debye D1 y D2, y para el proceso global concatenado calculada según la ec.[IV.42], respectivamente.



•**Fig.A.VI.9.** Densidad de corriente de absorción frente al tiempo para el proceso de Debye D1, para el proceso global concatenado calculada con el programa FRDEREAL, y según las ecs.[A.VI.6,7], respectivamente.



•**Fig.A.VI.10.** Densidad de corriente de absorción frente al tiempo para el proceso de Debye D2, para el proceso global concatenado calculada con el programa FRDEREAL, y según las ecs.[A.VI.6,7], respectivamente.



•**Fig.A.VI.11.** Densidad de corriente de absorción frente al tiempo para los procesos de Debye D1 y D2, y para el proceso global concatenado calculada según las ecs.[A.VI.6,7], respectivamente.

global según el programa FRDEREAL. Dado que en cada uno de los procesos, al estar suficientemente separados, la contribución del otro es prácticamente inexistente, podemos observar que la densidad global coincide con la parcial en un alto grado para cada uno de los rangos temporales. Al mismo tiempo se ha representado la densidad de corriente de absorción global calculada según la ec.[A.VI.7], coincidiendo plenamente con la calculada a partir de $\phi(t)$ mediante el programa FRDEREAL.

Finalmente podemos comprobar en la Fig.VI.11 como se comportan las densidades de corriente de absorción parciales y global, verificando de forma clara la relación de suma simple discutida anteriormente.

También ha sido chequeado el programa EREALFRD de cálculo de $\varepsilon_r'(\omega)$ a partir de $\phi(t)$ según la ec.[II.48], descrito en el Apéndice V. Con él los valores de $\varepsilon_r'(\omega)$ son de nuevo recapturados confirmando una vez más la confianza en los cálculos realizados con estos programas.

APENDICE VII.

APENDICE VII: FUNCION DE DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RELAJACION PARA LA TEORIA DW.

Dado que el diagrama $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ de la teoría DW es próximo a la imagen especular de dicho diagrama según el modelo de Williams-Watts (WW) para $\beta=1/2$ (ver Fig.II.11), vamos a comenzar calculando la imagen especular de la FDTR de este modelo para dicho valor de β. La FDTR del modelo WW en escala logarítmica de tiempos para $\beta=1/2$ (BÖTTCHER y BORDEWIJK, 1978) toma la forma (ver Apdo.II.4.3.d):

$$G(\ln\tau)=\left[\frac{\tau}{4\pi\tau_{oww}}\right]^{(1/2)}\exp\left[-\left(\frac{\tau}{4\tau_{oww}}\right)\right] \qquad [II.69]$$

Como $g(\tau)=G(\ln\tau)/\tau$, los espectros $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ según este modelo se pueden calcular a partir de:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}=\int_0^\infty\frac{g(\tau)}{1+i\omega\tau}\,d\tau \qquad [II.62]$$

Pero necesitamos en principio una imagen especular de la FDTR de Williams-Watts (ec.[II.69]) para obtener cualitativamente los comportamientos de la teoría DW vistos en las Figs.IV.2.24-29. Para ello hacemos el cambio (τ/τ_{oww}) por (τ_{oww}/τ) en la ec.[II.69], con lo que obtenemos:

$$G(\ln\tau)=\left[\frac{\tau_{oww}}{4\pi\tau}\right]^{(1/2)}\exp\left[-\left(\frac{\tau_{oww}}{4\tau}\right)\right] \qquad [A.VII.1]$$

En términos de sus partes real e imaginaria la ec.[II.62] queda:

$$\varepsilon'(\omega)=\varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty\frac{g(\tau)}{1+\omega^2\tau^2}\,d\tau \qquad [A.VII.2]$$

$$\varepsilon''(\omega)=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_0^\infty \frac{\omega\tau\, g(\tau)}{1+\omega^2\tau^2}\, d\tau \qquad [A.VII.3]$$

Si hacemos $x=\ln(\tau/\tau_{oWW})$, como $g(\tau)d\tau=G(\ln\tau)d\ln\tau=H(x)dx$, tenemos para las ecs.[A.VII.2-3]:

$$\varepsilon'(\omega)=\varepsilon_\infty+(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(x)}{1+\omega^2\tau_{oWW}^2 e^{2x}}\, dx \qquad [A.VII.4]$$

$$\varepsilon''(\omega)=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\tau_{oWW} e^{x} H(x)}{1+\omega^2\tau_{oWW}^2 e^{2x}}\, dx \qquad [A.VII.5]$$

con:

$$H(x)=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\exp\{-(1/2)[x+(1/2)\exp(-x)]\} \qquad [A.VII.6]$$

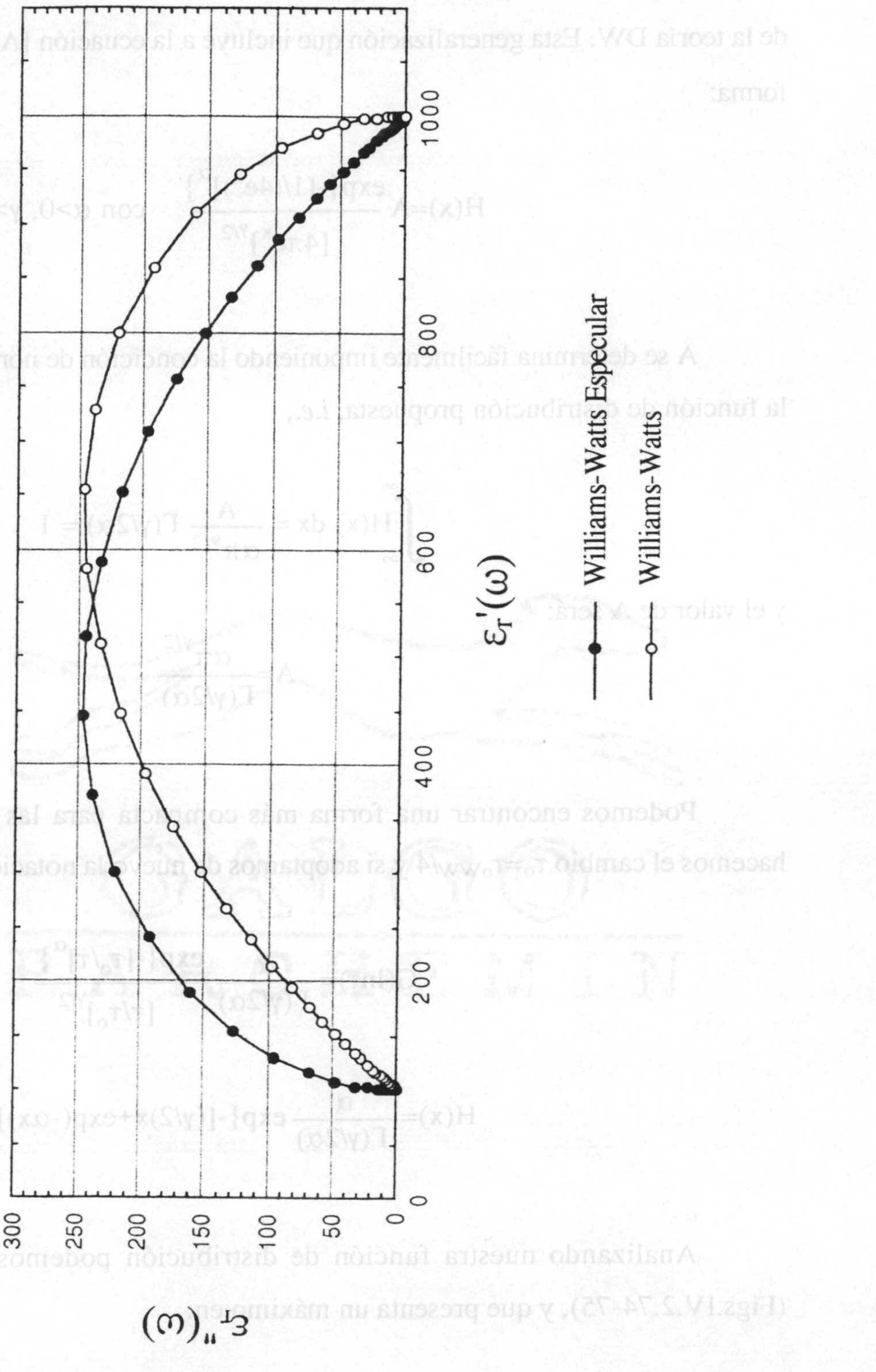
Se puede comprobar fácilmente que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln\tau)\, d\ln\tau = 1 \qquad [A.VII.7]$$

y que para $\omega=0$, $\varepsilon'(0)$ coincide con el valor ε_s.

Para esta distribución especular que hemos encontrado, la aplicación de las ecs.[A.VII.4-5] nos proporciona los espectros $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$. Podemos ver que forma adopta el diagrama $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ de la constante dieléctrica, construído a partir de las ecs.[A.VII.4-6] en la Fig.A.VII.1 para $\varepsilon_s=1000$, $\varepsilon_\infty=100$ y $\tau_{oWW}=10^{-5}$ s, y compararlo con el calculado a partir de la FDTR de Williams-Watts para $\beta=1/2$ en las mismas condiciones. Podemos comprobar la analogía del comportamiento de la curva especular con los representados para los diagramas $\varepsilon''(\omega)$-$\varepsilon'(\omega)$ de la teoría DW en las Figs.IV.2.24-29.

Vamos a generalizar la exprexión [A.VII.1] o [A.VII.6] mediante la introducción de dos parámetros α y γ con el fin de intentar una aproximación cuantitativa con los resultados



·Fig.A.VII.1. Diagramas de Cole-Cole para la constante dieléctrica compleja según el modelo de Williams-Watts, y su imagen especular calculada a partir de la Función de Distribución de Tiempos de Relajación especular para $\beta=1/2$ (ec.[A.VII.6]), con $\varepsilon_{rs}=1000$, $\varepsilon_{r\infty}=100$ y $\tau_{oWW}=10^{-5}$ s.

de la teoría DW. Esta generalización que incluye a la ecuación [A.VII.6] para $\alpha=\gamma=1$ toma la forma:

$$H(x)=A\frac{\exp\{-[1/(4e^x)]^{\alpha}\}}{[4\pi e^x]^{\gamma/2}} \quad \text{con } \alpha>0,\ \gamma>0 \qquad \text{[A.VII.8]}$$

A se determina fácilmente imponiendo la condición de normalización a la unidad para la función de distribución propuesta, *i.e.*,

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(x)\,dx = \frac{A}{\alpha\pi^{\gamma/2}}\,\Gamma(\gamma/2\alpha) = 1 \qquad \text{[A.VII.9]}$$

y el valor de A será:

$$A=\frac{\alpha\pi^{\gamma/2}}{\Gamma(\gamma/2\alpha)} \qquad \text{[A.VII.10]}$$

Podemos encontrar una forma más compacta para las ecuaciones [A.VII.1,8] si hacemos el cambio $\tau_o=\tau_o ww/4$ y si adoptamos de nuevo la notación $x=\ln(\tau/\tau_o)$ en ellas:

$$G(\ln\tau)=\frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)}\frac{\exp\{-[\tau_o/\tau]^{\alpha}\}}{[\tau/\tau_o]^{\gamma/2}} \qquad \text{[A.VII.11]}$$

$$H(x)=\frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)}\exp\{-[(\gamma/2)x+\exp(-\alpha x)]\} \qquad \text{[A.VII.12]}$$

Analizando nuestra función de distribución podemos ver que no es simétrica (Figs.IV.2.74-75), y que presenta un máximo en:

$$x_{máx}=-(1/\alpha)\ln(\gamma/2\alpha) \qquad \text{[A.VII.13]}$$

de valor:

$$H(x_{máx})=\frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)}(\gamma/2\alpha)^{(\gamma/2\alpha)}\exp[-(\gamma/2\alpha)] \qquad \text{[A.VII.14]}$$

Veamos finalmente las distribuciones límites a las que tiende nuestra distribución (ec.[A.VII.12]) para valores elevados de los parámetros.

Para el caso $\gamma>0$ fijo, el $\lim_{\alpha\to\infty} H(x)$ es la distribución:

$$\begin{aligned} H(x)&=0 && x\le 0\ (\tau\le\tau_o)\\ H(x)&=(\gamma/2)\exp[-(\gamma/2)x] && x\ge 0\ (\tau\ge\tau_o) \end{aligned} \qquad [A.VII.15]$$

dado que:

$$\lim_{\substack{\alpha\to\infty\\ \gamma}} \left\lfloor \frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)} \right\rfloor = \gamma/2 \qquad \text{y} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} H(x)\,dx=1$$

Esta distribución límite es algo similar a la función de distribución de tiempos de relajación especular de Davidson y Cole (ver Apdo.II.4.3.b, Fig.II.9.b), aunque ésta es infinita en $\tau=\tau_o$ y la nuestra toma el valor finito $H(0)=\gamma/2$.

Si ahora tomamos límites cuando $\gamma\to\infty$ tenemos:

$$\lim_{\substack{x>0\\ \gamma\to\infty}} H(x)=0=\lim_{\substack{x<0\\ \gamma\to\infty}} H(x) \qquad [A.VII.16]$$

y

$$\lim_{\substack{\alpha\to\infty\\ x=0\\ \gamma\to\infty}} H(x) \to \infty \qquad [A.VII.17]$$

Por otro lado, de [A.VII.15] obtenemos:

$$\left.\frac{dH(x)}{dx}\right|_{x<0} = 0 \qquad [A.VII.18]$$

$$\left.\frac{dH(x)}{dx}\right|_{x>0} = -(\gamma^2/4)\exp[-(\gamma/2)x] \qquad [A.VII.19]$$

y

$$\lim_{\substack{\alpha\to\infty\\ \gamma\to\infty\\ x\to 0}} \left.\frac{dH(x)}{dx}\right|_{x>0} \to -\infty \qquad [A.VII.20]$$

de donde se deduce que:

$$\lim_{\substack{\alpha\to\infty \\ \gamma\to\infty}} \frac{\alpha}{\Gamma(\gamma/2\alpha)} \exp\{-[(\gamma/2)x+\exp(-\alpha x)]\}=\delta(x) \qquad [A.VII.21]$$

siendo $\delta(x)$ la usual distribución Delta de Dirac. Esto significa que las ecs.[A.VII.4,5] se corresponden en el límite antes mencionado con las ecuaciones de Debye [II.59,60], coincidiendo además los tiempos característicos τ_o y τ_{oDebye} , sin más que aplicar la propiedad de desplazamiento de la Delta de Dirac.

APENDICE VIII.

APENDICE VIII: PROGRAMAS DE CALCULO Y REPRESENTACION GRAFICA DE LA CONDUCTIVIDAD Y DE LA RESPUESTA DIELECTRICA DE SUSPENSIONES A PARTIR DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES DE ADMITANCIA COMPLEJA.

En este Apéndice se listan los programas que procesan los datos experimentales y que proporcionan la conductividad y los parámetros dieléctricos de nuestras suspensiones, a partir del espectro de valores en frecuencia de la admitancia compleja de las muestras. En primer lugar tenemos el programa CONDIEL1 cuyo objetivo es transformar los datos experimentales salvados en diskette por el programa que gobierna el analizador de impedancias, a un formato distinto para su procesamiento en los siguientes programas. El programa CONDIEL2 opera con los datos anteriores y construye con ellos magnitudes cuya representación frente a la distancia de separación entre electrodos, para todo el espectro de frecuencias de trabajo, se realiza con el programa CONDIEL3. A partir del análisis de estas representaciones se calculan los parámetros de los ajustes gráficos y a partir de ellos, el programa CONDIEL4 calcula la conductividad y la constante dieléctrica compleja de las suspensiones analizadas. Finalmente, el programa CONDIEL5 realiza básicamente una serie de representaciones gráficas de estas magnitudes frente a la frecuencia.

```
REM **************************************************
REM Programa CONDIEL1 de preparación preliminar de los datos
REM experimentales de admitancia compleja
REM **************************************************
CLS
REM poner valor de NF
OPTION BASE 1
DEFDBL F,Y
INPUT" Nombre de fichero ",A$
INPUT "Nombre del nuevo fichero ",B$
OPEN "I",#1,A$
OPEN "O",#2,B$
NF=61
DIM F(NF),W(NF),YR(NF),YI(NF)
FOR I=1 TO NF
    INPUT#1,F(I),YR(I),YI(I)
    F(I)=F(I)*1000
NEXT I
N=180
PRINT#2,N
FOR I=1 TO NF
    PRINT#2,F(I)
    PRINT#2,YR(I)
    PRINT#2,YI(I)
NEXT I
CLOSE#1
CLOSE#2
END
```

```
REM ************************************************************
REM Programa CONDIEL2 de preparación de ficheros de datos y
REM creación de magnitudes experimentales adecuadas para la
REM obtención de información a partir de su  representación
REM gráfica
REM ************************************************************
CLS
DEFDBL A-Z
DEFINT I,J,T,N
REM DEFINT J
REM DEFINT T
REM DEFINT N
OPTION BASE 1
REM  Leer ficheros DISTAN.DAT y FRACVOL.DAT
DT$="A:DISTAN.DAT"
FV$="A:FRACVOL.DAT"
OPEN "I",#1,DT$ : INPUT#1,ND
OPEN "I",#2,FV$ : INPUT#2,NFV
DIM A$(ND),B$(ND),D(ND),FV(NFV)
FOR I=1 TO ND
        INPUT#1,D(I)
NEXT I
CLOSE#1
FOR I=1 TO NFV
        INPUT#2,FV(I)
NEXT I
CLOSE#2
PI=3.14159
REM Fichero para distancia tipo A:D*FV*CN*.DT
FOR I=1 TO ND
        PRINT "Fichero para distancia";I;"=";
       INPUT A$(I)
NEXT I
FOR I=1 TO ND
        OPEN "I",#I,A$(I) : INPUT#I,N
        NF=N/3+1
        PRINT "NF=";NF
        CLOSE#I
NEXT I
PRINT "Elegir valor de NF"
INPUT "   NF= ",NF
DIM F(NF),ZR(NF),ZI(NF),YR(NF),YI(NF),YRM(ND,NF),YIM(ND,NF)
CLS
FOR J=1 TO ND
        PRINT "D(";J;")=";D(J)
REM   INPUT "Resistencia de referencia=",RF
        OPEN "I",#1,A$(J)
```

```
INPUT#1,N
    FOR I=1 TO NF
        INPUT#1,F(I)
REM     INPUT#1,ZR(I)
REM     ZR(I)=RF*ZR(I)
REM     INPUT#1,ZI(I)
REM     ZI(I)=RF*ZI(I)
REM     W=(ZR(I))^2+(ZI(I))^2
        INPUT#1,YR(I)
        INPUT#1,YI(I)
        NEXT I
    CLOSE#1
REM     B$(J)=A$(J)+"Y"
REM     OPEN "O",#1,B$(J)
REM     PRINT#1,NF
      FOR T=1 TO NF
REM       PRINT#1,F(T)
REM       PRINT#1,YR(T)
REM       PRINT#1,YI(T)
          YRM(J,T)=YR(T)/((YR(T))^2+(YI(T))^2)
          YIM(J,T)=YI(T)/(2*PI*F(T)*((YR(T))^2+(YI(T))^2))
    NEXT T
REM   CLOSE#1
NEXT J
FR$="A:FRECUEN.DAT"
    OPEN "O",#1,FR$
    PRINT#1,NF
    FOR I=1 TO NF
        PRINT#1,F(I)
    NEXT I
    CLOSE#1
INPUT "Frac. volumen FV(*)= ",FVOL
INPUT "Concentracion= ",CN
PRINT
INPUT "Fichero A:YRMGFV*.CN*= ",C$
INPUT "Fichero A:YIMGFV*.CN*= ",D$
OPEN "O",#1,C$ : PRINT#1,NF : PRINT#1,FVOL : PRINT#1,CN
OPEN "O",#2,D$ : PRINT#2,NF : PRINT#2,FVOL : PRINT#2,CN
FOR I=1 TO ND
    FOR T=1 TO NF
        PRINT#1,YRM(I,T)
        PRINT#2,YIM(I,T)
    NEXT T
NEXT I
CLOSE#2
CLOSE#1
END
```

```
REM ************************************************************
REM Programa CONDIEL3 de representación gráfica de magnitudes
REM experimentales  y  de  obtención de los parámetros de los
REM ajustes
REM ************************************************************

REM ************************************************************
REM       Ajuste por minimos cuadrados YRM(d/A), YIM(d/A)
REM ************************************************************

DEFDBL A-Z
DEFINT I,J,K,N,P,T
CLS
OPTION BASE 1
PRINT "Ajuste por minimos cuadrados YRM(d/A), YIM(d/A)"
A$="A:DISTAN.DAT"
B$="A:FRECUEN.DAT"
OPEN "I",#1,A$
INPUT#1,ND
DIM D(ND),PN(ND)
FOR I=1 TO ND
    INPUT#1,D(I)
NEXT I
CLOSE#1
OPEN "I",#1,B$ : INPUT#1,NF
DIM F(NF),YM(ND,NF)
FOR I=1 TO NF
    INPUT#1,F(I)
NEXT I
CLOSE#1

REM  Hay que cargar ahora los ficheros tipo A:YR(I)MGFV*.CN*

INPUT "Fichero A:YR(I)MGFV*.CN*= ",C$
OPEN "I",#1,C$ : INPUT#1,NF : INPUT#1,FV : INPUT#1,CN
FOR I=1 TO ND
    FOR T=1 TO NF
        INPUT#1,YM(I,T)
    NEXT T
NEXT I
CLOSE#1

REM  Si el fichero es A:YRMGFV*.CN*, el fichero para datos de los ajustes B, EB
REM  tendra la forma A:BYRFV*.CN*; si el fichero es A:YIMGFV*.CN*, el fichero
REM  de los datos de ajuste sera A:BYIFV*.CN*

INPUT "Fichero para datos de los ajustes A:BYR(I)FV*.CN* ",F$
```

```
OPEN "O",#1,F$ : PRINT#1,NF : PRINT#1,FV : PRINT#1,CN
REM ************************************************
REM     Calcular YM min, YM max, frente a la distancia
REM ************************************************

FOR T=1 TO NF
    PRINT T
    PRINT
    TST=0
    MAX=YM(1,T) : MIN=YM(1,T)
    FOR I=1 TO ND-1
        IF YM(I+1,T)>MAX THEN MAX=YM(I+1,T)
        IF YM(I+1,T)<MIN THEN MIN=YM(I+1,T)
    NEXT I
    PRINT "Frecuencia= ";F(T)
    PRINT "Distancia min, max= ";D(1),D(ND)
    PRINT
REM  PRINT "YM min, YM max= ";MIN,MAX
    PRINT
    XMIN=D(1) : XMAX=D(ND)
    YMIN=MIN : YMAX=MAX
REM  INPUT "XMIN, XMAX=",XMIN,XMAX
REM  INPUT "YMIN, YMAX=",YMIN,YMAX
    CLS
    REM ************************************************
    REM     Representacion puntos experimentales YM(d/A)
    REM ************************************************

AJUSTE:
    CLS
    SCREEN 12
    LINE (100,25)-(580,345),13,B
    FOR J=100 TO 580 STEP 96
        LINE (J,345)-(J,340),13
    NEXT J
    FOR I=345 TO 25 STEP -64
        LINE (100,I)-(105,I),13
    NEXT I
    FOR I=100 TO 580 STEP 96
        LINE (I,25)-(I,30),13
    NEXT I
    FOR I=345 TO 25 STEP -64
        LINE (575,I)-(580,I),13
    NEXT I
    FOR J=13 TO 73 STEP 12
        LOCATE 23,J-3
        PRINT USING "#.#^^^^";XMIN+(J-13)*(XMAX-XMIN)/60;
```

```
      NEXT J
      FOR J=22 TO 2 STEP -4
          LOCATE J,3
          PRINT USING "-#.##^^^^";YMIN+(22-J)*(YMAX-YMIN)/20
      NEXT J
 REM  IF XMIN<0 AND XMAX>0 THEN GOTO XZEROLINE ELSE GOTO EJE
 REM  XZEROLINE:
REM  LINE
(100+(480/(XMAX-XMIN))*(-XMIN),345)-(100+(480/(XMAX-XMIN))*(-XMIN),25)
,13
 REM  EJE:
    IF YMIN<0 AND YMAX>0 THEN GOTO YZEROLINE ELSE GOTO
 CONTINUAR
 YZEROLINE:
    LINE
(100,345-(320/(YMAX-YMIN))*(-YMIN))-(580,345-(320/(YMAX-YMIN))*(-YMIN)),
13

 CONTINUAR:
     FOR I=1 TO ND
         X=100+(480/(XMAX-XMIN))*(D(I)-XMIN)
         Y=345-(320/(YMAX-YMIN))*(YM(I,T)-YMIN)
         IF Y<25 OR Y>345 THEN GOTO VUELTA
         CIRCLE (X,Y),2 : PAINT (X,Y),13
         CIRCLE (X,Y),2,13

 VUELTA:
     NEXT I
     COLOR 12
     LOCATE 1,14 : PRINT "Frecuencia="
     LOCATE 1,25 : PRINT USING "#.##^^^^";F(T)
     LOCATE 1,35 : PRINT "Frac. volumen="
     LOCATE 1,49 : PRINT USING "#.##^^^^";FV
     COLOR 15
     IF TST<1 GOTO PARAR
     IF (A+B*D(1))<=YMIN  THEN
        XC1=(YMIN-A)/B : YC1=YMIN
        X1=100+(480/(XMAX-XMIN))*(XC1-XMIN)
        Y1=345
        IF (A+B*D(ND))>=YMAX THEN
           XC2=(YMAX-A)/B : YC2=YMAX
           X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(XC2-XMIN)
           Y2=25
           LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
     ELSE
        X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(D(ND)-XMIN)
        Y2=345-(320/(YMAX-YMIN))*((A+B*D(ND))-YMIN)
```

```
      LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
    END IF
  ELSEIF (A+B*D(1))>=YMAX THEN
    XC1=(YMAX-A)/B : YC1=YMAX
    X1=100+(480/(XMAX-XMIN))*(XC1-XMIN)
    Y1=25
    IF (A+B*D(ND))<=YMIN THEN
      XC2=(YMIN-A)/B : YC2=YMIN
       X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(XC2-XMIN)
       Y2=345
       LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
     ELSE
       X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(D(ND)-XMIN)
     Y2=345-(320/(YMAX-YMIN))*((A+B*D(ND))-YMIN)
     LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
      END IF
  ELSE
     X1=100+(480/(XMAX-XMIN))*(D(1)-XMIN)
  Y1=345-(320/(YMAX-YMIN))*((A+B*D(1))-YMIN)
  IF (A+B*D(ND))<=YMIN THEN
    XC2=(YMIN-A)/B : YC2=YMIN
    X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(XC2-XMIN)
    Y2=345
    LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
     ELSEIF (A+B*D(ND))>=YMAX THEN
       XC2=(YMAX-A)/B : YC2=YMAX
       X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(XC2-XMIN)
      Y2=25
       LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
     ELSE
       X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(D(ND)-XMIN)
      Y2=345-(320/(YMAX-YMIN))*((A+B*D(ND))-YMIN)
      LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
      END IF
   END IF
LINE (113,40)-(231,135),13,B
LOCATE 4,16 : PRINT "A="
LOCATE 4,19 : PRINT USING "-#.###^^^^";A
LOCATE 6,16 : PRINT "B="
LOCATE 6,19 : PRINT USING "-#.###^^^^";B
LOCATE 8,16 : PRINT "r="
    LOCATE 8,19 : PRINT USING "#.########";R
    LOCATE 1,59 : PRINT "C o c para cont."
ESPERA:
   IF INKEY$="C" OR INKEY$="c" THEN GOTO VOLVER ELSE GOTO
 ESPERA
VOLVER:
```

```
    CLS
    SCREEN 0
NEXT T
CLOSE#1
END

PARAR:
LOCATE 1,59 : PRINT "C o c para cont."
IF INKEY$="C" OR INKEY$="c" THEN GOTO SEGUIR ELSE GOTO PARAR

SEGUIR:
SCREEN 0
REPETIR:
INPUT "Numero de datos a ajustar= ",P
IF P=ND THEN GOTO CALCULAR
FOR K=1 TO P
    INPUT "Punto numero= ",PN(K)
NEXT K
INPUT "¿Es correcta la eleccion (S o N)?  ",E$
IF E$="S" OR E$="s" THEN GOTO CALCULAR ELSE GOTO REPETIR
CALCULAR:
SX=0 : SY=0
SXY=0 : SXX=0
SYY=0
IF P=ND THEN
    FOR K=1 TO P
        PN(K)=K
    NEXT K
ELSE
END IF
FOR K=1 TO P
    Z=PN(K)
    SX=SX+D(Z)
    SXY=SXY+D(Z)*YM(Z,T)
    SY=SY+YM(Z,T) : SXX=SXX+D(Z)^2
    SYY=SYY+YM(Z,T)^2
NEXT K

REM A=Ordenada en el origen
REM B=Pendiente
REM R=Coeficiente de correlacion
REM EA=Error de la ordenada en el origen
REM EB=Error de la pendiente
A=(SX*SXY-SXX*SY)/((SX)^2-P*SXX)
B=(SX*SY-P*SXY)/((SX)^2-P*SXX)
R=ABS((P*SXY-SX*SY)/SQR((P*SXX-(SX)^2)*(P*SYY-(SY)^2)))
EB=0
```

```
FOR K=1 TO P
    H=PN(K)
    EB=EB+(YM(H,T)-(A+B*D(H)))^2
NEXT K
EB=SQR(EB/(P*SXX-(SX)^2))
EA=EB*SQR(SXX/P)
PRINT#1,B,EB
TST=2
GOTO AJUSTE
```

```
REM ************************************************************
REM Programa CONDIEL4 de cálculo de las magnitudes dieléctricas
REM y de la conductividad de suspensiones a partir de los pará-
REM metros experimentales calculados a partir de los ajustes de
REM los programas anteriores
REM ************************************************************

REM ************************************************************
REM      Ajuste por minimos cuadrados BYR(FV), BYI(FV)
REM ************************************************************
REM poner nombre a los ficheros BYR... BYI...
DEFDBL A-Z
DEFINT H,J,K,L,N,T,W,Z
CLS
PI=3.14159
EP0=8.8542E-12
OPTION BASE 1
PRINT "Ajuste por minimos cuadrados BYR(FV), BYI(FV)"
A$="A:FRECUEN.DAT"
B$="A:FRACVOL.DAT"
OPEN "I",#1,A$ : INPUT#1,NF
DIM F(NF)
FOR T=1 TO NF
        INPUT#1,F(T)
NEXT T
CLOSE#1
OPEN "I",#1,B$ : INPUT#1,NFV
DIM FV(NFV),R$(NFV),I$(NFV)
DIM BYR(NFV,NF),BYI(NFV,NF),YM(NFV,NF),KN(NFV)
FOR I=1 TO NFV
        INPUT#1,FV(I)
NEXT I
CLOSE#1

REM  Hay que cargar ahora los ficheros A:BYRFV*.CN*  y los A:BYIFV*.CN*
REM  Construir el fichero A:CTEDIEL*.CN*

INPUT "Fichero para cte dielectrica A:CTEDIEL*.CN* ",C$
OPEN "O",#3,C$
FOR I=1 TO NFV
        R$(I)="A:BYRFV"+RIGHT$(STR$(I),1)+".CN"+RIGHT$(C$,1)
        I$(I)="A:BYIFV"+RIGHT$(STR$(I),1)+".CN"+RIGHT$(C$,1)
        PRINT "R$=";R$(I)
        PRINT "I$=";I$(I)
        OPEN "I",#1,R$(I) : INPUT#1,NF : INPUT#1,XX : INPUT#1,CN
        OPEN "I",#2,I$(I) : INPUT#2,NF : INPUT#2,XX : INPUT#2,CN
        IF I=1 THEN
```

```
        PRINT#3,CN : PRINT#3,NFV : PRINT#3,NF
        ELSE
        GOTO FREC
        END IF
FREC:
        PRINT#3,FV(I)
        FOR T=1 TO NF
REM             PRINT T
                INPUT#1,BYR(I,T),X1
                INPUT#2,BYI(I,T),X1
                SW=(BYR(I,T))^2+(2*PI*F(T))^2*(BYI(I,T))^2
REM             IF SW=0 THEN SW=1E-10
REM             PRINT "SW=";SW
                BYR(I,T)=BYR(I,T)/SW
                RC=BYR(I,T)
                IE=BYR(I,T)/(2*PI*F(T)*EP0)
                BYI(I,T)=BYI(I,T)/(EP0*SW)
                RE=BYI(I,T)
                PRINT#3,RE,IE,RC
        NEXT T
        CLOSE#2
        CLOSE#1
NEXT I
CLOSE#3
END
REM   BYR(3,9) significa: Pendiente parte real ajuste BYR(FV), fraccion de
REM                       volumen numero 3 ,frecuencia numero 9.

REM  Fichero para datos de los ajustes: A:FRABIAB*.CN*

X$="Fichero para datos de los ajustes
A:FRABIAB"+MID$(C$,10,1)+".CN"+RIGHT$(C$,1)
PRINT X$

F$="A:FRABIAB"+MID$(C$,10,1)+".CN"+RIGHT$(C$,1)
REM   PRINT F$
OPEN "O",#1,F$ : PRINT#1,USING "#.##^^^^";CN : PRINT#1,NF

REM ************************************************************
REM     Calcular YM min, YM max, frente a la fraccion de volumen
REM ************************************************************

PRINT
FOR T=1 TO NF
  PRINT#1,F(T)
    FOR W=1 TO 2
      PRINT "Fr. ";T
```

```
FOR I=1 TO NFV
  IF W=1 THEN YM(I,T)=BYR(I,T) ELSE YM(I,T)=BYI(I,T)
NEXT I
  TST=0
  MAX=YM(1,T) : MIN=YM(1,T)
  FOR I=1 TO NFV-1
        IF YM(I+1,T)>MAX THEN MAX=YM(I+1,T)
        IF YM(I+1,T)<MIN THEN MIN=YM(I+1,T)
  NEXT I
        PRINT
        IF W=1 THEN PRINT "REAL" ELSE PRINT "IMAG"
        PRINT
        PRINT "Frecuencia= ";F(T)
        PRINT
        PRINT "Fvol min, Fvol max= ";FV(1),FV(NFV)
        PRINT
        PRINT "YM min, YM max= ";MIN,MAX
        PRINT
        U=1
        INPUT "Cambiar escala ordenadas ? ",G$
        IF G$="S" OR G$="s" THEN ESCALA ELSE GOTO MINMAX
ESCALA:
        INPUT "Factor a multiplicar= ",U
        FOR I=1 TO NFV
              YM(I,T)=U*YM(I,T)
        NEXT I
        MIN=U*MIN : MAX=U*MAX
MINMAX:
        PRINT "YM min, YM max= ",MIN,MAX
        INPUT "XMIN, XMAX=",XMIN,XMAX
        INPUT "YMIN, YMAX=",YMIN,YMAX
        CLS
        REM ***************************************************
        REM     Representacion puntos experimentales YM(FV)
        REM ***************************************************

AJUSTE:
        CLS
        SCREEN 12
        LINE (100,25)-(580,345),13,B
FOR J=100 TO 580 STEP 96
        LINE (J,345)-(J,340),13
NEXT J
FOR I=345 TO 25 STEP -64
        LINE (100,I)-(105,I),13
NEXT I
FOR I=100 TO 580 STEP 96
```

```
        LINE (I,25)-(I,30),13
NEXT I
FOR I=345 TO 25 STEP -64
        LINE (575,I)-(580,I),13
NEXT I
FOR J=13 TO 73 STEP 12
        LOCATE 23,J-3
        PRINT USING "#.#^^^^";XMIN+(J-13)*(XMAX-XMIN)/60;
NEXT J
FOR J=22 TO 2 STEP -4
            LOCATE J,3
            PRINT USING "-#.##^^^^";YMIN+(22-J)*(YMAX-YMIN)/20
        NEXT J
        IF XMIN<0 AND XMAX>0 THEN GOTO XZEROLINE ELSE GOTO EJE
XZEROLINE:
        LINE
(100+(480/(XMAX-XMIN))*(-XMIN),345)-(100+(480/(XMAX-XMIN))*(-XMIN),25)
,13
EJE:
        IF YMIN<0 AND YMAX>0 THEN GOTO YZEROLINE ELSE GOTO
CONTINUAR
YZEROLINE:
        LINE
(100,345-(320/(YMAX-YMIN))*(-YMIN))-(580,345-(320/(YMAX-YMIN))*(-YMIN)),
13
CONTINUAR:
        IF TST>1 AND U<>1 THEN
            FOR I=1 TO NFV
                YM(I,T)=U*YM(I,T)
            NEXT I
        ELSE
            GOTO CONT
        END IF
CONT:
        FOR I=1 TO NFV
            X=100+(480/(XMAX-XMIN))*(FV(I)-XMIN)
            Y=345-(320/(YMAX-YMIN))*(YM(I,T)-YMIN)
            IF Y<25 OR Y>345 THEN GOTO VUELTA
            CIRCLE (X,Y),2 : PAINT (X,Y),13
            CIRCLE (X,Y),2,13
VUELTA:
NEXT I
COLOR 12
LOCATE 1,14 : PRINT "Frecuencia="
LOCATE 1,25 : PRINT USING "#.##^^^^";F(T)
LOCATE 1,35 : PRINT "Concentracion="
LOCATE 1,49 : PRINT USING "#.##^^^^";CN
```

```
COLOR 15
IF TST<1 GOTO PARAR
AY1=U*(A+B*FV(1))
AY2=U*(A+B*FV(NFV))
X1=100+(480/(XMAX-XMIN))*(FV(1)-XMIN)
Y1=345-(320/(YMAX-YMIN))*(AY1-YMIN)
X2=100+(480/(XMAX-XMIN))*(FV(NFV)-XMIN)
Y2=345-(320/(YMAX-YMIN))*(AY2-YMIN)
LINE (X1,Y1)-(X2,Y2),11
    LINE (113,40)-(239,135),13,B
    IF W=2 THEN GOTO IMAG
    LOCATE 4,16 : PRINT "RA="
    LOCATE 4,19 : PRINT USING "-#.###^^^^";A
    LOCATE 6,16 : PRINT "RB="
    LOCATE 6,19 : PRINT USING "-#.###^^^^";B
    LOCATE 8,16 : PRINT "r="
    LOCATE 8,19 : PRINT USING "#.########";R
    LOCATE 1,59 : PRINT "C o c para cont."
    GOTO ESPERA
IMAG:
   LOCATE 4,16 : PRINT "IA="
    LOCATE 4,19 : PRINT USING "-#.###^^^^";A
    LOCATE 6,16 : PRINT "IB="
    LOCATE 6,19 : PRINT USING "-#.###^^^^";B
    LOCATE 8,16 : PRINT "r="
    LOCATE 8,19 : PRINT USING "#.########";R
    LOCATE 1,59 : PRINT "C o c para cont."
ESPERA:
    IF INKEY$="C" OR INKEY$="c" THEN GOTO VOLVER ELSE GOTO
ESPERA
VOLVER:
    CLS
    SCREEN 0
  NEXT W
NEXT T
CLOSE#1
END

PARAR:
LOCATE 1,59 : PRINT "C o c para cont."
IF INKEY$="C" OR INKEY$="c" THEN GOTO SEGUIR ELSE GOTO PARAR

SEGUIR:
SCREEN 0
REPETIR:
INPUT "Numero de datos a ajustar= ",L
FOR K=1 TO L
```

```
        INPUT "Punto numero= ",KN(K)
NEXT K
INPUT "¿Es correcta la eleccion (S o N)?  ",E$
IF E$="S" OR E$="s" THEN GOTO CALCULAR ELSE GOTO REPETIR
CALCULAR:
SX=0 : SY=0
SXY=0 : SXX=0
SYY=0
IF U<>1 THEN
        FOR I=1 TO NFV
                YM(I,T)=YM(I,T)/U
        NEXT I
ELSE
        GOTO CALCULO
END IF
CALCULO:
FOR K=1 TO L
        Z=KN(K)
        SX=SX+FV(Z)
        SXY=SXY+FV(Z)*YM(Z,T)
        SY=SY+YM(Z,T) : SXX=SXX+FV(Z)^2
        SYY=SYY+YM(Z,T)^2
NEXT K

REM A=Ordenada en el origen
REM B=Pendiente
REM R=Coeficiente de correlacion
REM EA=Error de la ordenada en el origen
REM EB=Error de la pendiente

A=(SX*SXY-SXX*SY)/((SX)^2-L*SXX)
B=(SX*SY-L*SXY)/((SX)^2-L*SXX)
REM R=ABS((L*SXY-SX*SY)/SQR((L*SXX-(SX)^2)*(L*SYY-(SY)^2)))
EB=0
FOR K=1 TO L
        H=KN(K)
        EB=EB+(YM(H,T)-(A+B*FV(H)))^2
NEXT K
EB=SQR(EB/(L*SXX-(SX)^2))
EA=EB*SQR(SXX/L)
PRINT#1,A,EA : PRINT#1,B,EB
TST=2
GOTO AJUSTE
```

```
REM ************************************************************
REM Programa CONDIEL5 de representaciones graficas de la conducti-
REM vidad y de la constante dieléctrica experimentales y su varia-
REM ción con la frecuencia
REM ************************************************************

REM         -Parte imag. cte diel. frente a parte real cte diel.
REM         -Parte real cte diel. frente al log w.
REM         -Parte imag. cte diel. frente al log w.
REM         -Parte real de la conductividad frente al log w.

REM     Leer ficheros A:CTEDIEL*.CN* y A:FRECUEN.DAT
DEFDBL A-Z
DEFINT J,L,N,S,T
CLS
OPTION BASE 1
PI=3.14159
INPUT "Fichero A:CTEDIEL*.CN* = ",A$
B$="A:FRECUEN.DAT"
OPEN "I",#1,A$
INPUT#1,CN : INPUT#1,NFV : INPUT#1,NF
DIM F(NF),W(NF),RDC(NFV,NF),IDC(NFV,NF)
DIM RCO(NFV,NF),FV(NFV),XX(NF),Y(NF)
PRINT
FOR J=1 TO NFV
        INPUT#1,FV(J)
        FOR T=1 TO NF
                INPUT#1,RDC(J,T),IDC(J,T),RCO(J,T)
        NEXT T
NEXT J
CLOSE#1
OPEN "I",#1,B$ : INPUT#1,NF
FOR T=1 TO NF
        INPUT#1,F(T)
        W(T)=2*PI*F(T)
NEXT T
CLOSE#1
PRINT
FOR S=1 TO NFV
   FOR L=1 TO 4
        PRINT "F.Vol.= ";FV(S)
       IF L=1 THEN
          FOR T=1 TO NF
             XX(T)=RDC(S,T)
          NEXT T
REM          Calcular XX min, XX max
           MAXX=XX(1) : MINX=XX(1)
```

```
        FOR J=1 TO NF-1
            IF XX(J+1)>MAXX THEN MAXX=XX(J+1)
            IF XX(J+1)<MINX THEN MINX=XX(J+1)
        NEXT J
        PRINT "RDC min, RDC max= ";MINX,MAXX
        INPUT "XMIN, XMAX= ",XMIN,XMAX
    ELSE

REM     Transformacion logaritmica eje frecuencias
        PRINT "Log. frec. min, max= ";LOG10(W(1)),LOG10(W(NF))
        INPUT "Log. frec. (enteros) min, max= ",XMIN,XMAX
END IF
FOR T=1 TO NF
        IF L=1 THEN Y(T)=IDC(S,T)
        IF L=2 THEN Y(T)=RDC(S,T)
        IF L=3 THEN Y(T)=IDC(S,T)
        IF L=4 THEN Y(T)=RCO(S,T)
NEXT T
MAX=Y(1) : MIN=Y(1)
FOR J=1 TO NF-1
        IF Y(J+1)>MAX THEN MAX=Y(J+1)
        IF Y(J+1)<MIN THEN MIN=Y(J+1)
NEXT J
IF L=1 OR L=3 THEN PRINT "IDC min, IDC max= ";MIN,MAX
IF L=2 THEN PRINT "RDC min, RDC max= ";MIN,MAX
IF L=4 THEN PRINT "RCO min, RCO max ";MIN,MAX
INPUT "YMIN, YMAX= ",YMIN,YMAX
CLS
SCREEN 12
LINE (100,25)-(580,345),,B : PAINT (101,26),11
LINE (100,25)-(580,345),12,B
IF L=1 THEN
        PAS0=96
ELSE
        PAS0=480/(XMAX-XMIN)
END IF
FOR J=100 TO 580 STEP PAS0
        LINE (J,345)-(J,339),12
NEXT J
IF L=1 THEN GOTO 10
FOR K=XMIN TO XMAX-1 STEP 1
        FOR J=2 TO 9
                X=100+480/(XMAX-XMIN)*(K+LOG10(J)-XMIN)
                LINE (X,345)-(X,339),12
        NEXT J
    NEXT K
10  FOR J=345 TO 25 STEP -64
```

```
        LINE (100,J)-(106,J),12
NEXT J
FOR J=100 TO 580 STEP PAS0
        LINE (J,25)-(J,31),12
NEXT J
IF L=1 THEN GOTO 20
FOR K=XMIN TO XMAX-1 STEP 1
        FOR J=2 TO 9
                X=100+480/(XMAX-XMIN)*(K+LOG10(J)-XMIN)
                LINE (X,25)-(X,31),12
        NEXT J
NEXT K
20      FOR J=345 TO 25 STEP -64
        LINE (574,J)-(580,J),12
NEXT J
COLOR 15
IF L=1 THEN
        PAS1=12
ELSE
        PAS1=60/(XMAX-XMIN)
END IF
FOR J=13 TO 73 STEP PAS1
        IF L=1 THEN
          LOCATE 23,J-3
          PRINT USING "#.#^^^^";XMIN+(J-13)*(XMAX-XMIN)/60;
        ELSE
          LOCATE 23,J
          PRINT USING "#";XMIN+(J-13)*(XMAX-XMIN)/60;
        END IF
NEXT J
FOR J=22 TO 2 STEP -4
        LOCATE J,3
        PRINT USING "-#.##^^^^";YMIN+(22-J)*(YMAX-YMIN)/20
        NEXT J
COLOR 15
IF YMIN<0 AND YMAX>0 THEN GOTO EJE ELSE GOTO CONTINUAR
EJE:
        HG=345-(320/(YMAX-YMIN))*(-YMIN)
        LINE (100,HG)-(580,HG),12
        FOR J=100 TO 580 STEP PAS0
        LINE (J,HG-3)-(J,HG+3),12
NEXT J
IF L=1 THEN GOTO CONTINUAR
FOR K=XMIN TO XMAX-1 STEP 1
        FOR J=2 TO 9
                X=100+480/(XMAX-XMIN)*(K+LOG10(J)-XMIN)
                LINE (X,HG-3)-(X,HG+3),12
```

```
            NEXT J
        NEXT K

CONTINUAR:
        FOR T=1 TO NF
            IF L=1 THEN
               PX=100+(480/(XMAX-XMIN))*(XX(T)-XMIN)
            ELSE
               PX=100+(480/(XMAX-XMIN))*(LOG10(W(T))-XMIN)
            END IF
            IF PX<100 OR PX>580 THEN GOTO VUELTA
            PY=345-(320/(YMAX-YMIN))*(Y(T)-YMIN)
            IF PY<25 OR PY>345 THEN GOTO VUELTA
            CIRCLE (PX,PY),2 : PAINT (PX,PY),9
            CIRCLE (PX,PY),2,9
VUELTA:
            NEXT T
        LOCATE 12,1
        COLOR 12
        IF L=1 THEN PRINT "      IDC"
        IF L=2 THEN PRINT "    RDC(W)"
        IF L=3 THEN PRINT "    IDC(W)"
        IF L=4 THEN PRINT "    RCO(W)"
        LOCATE 24,41
        IF L=1 THEN
              PRINT " RDC";
        ELSE
             PRINT "LOG W";
        END IF
        COLOR 14
        LOCATE 1,14 : PRINT "Conc.="
        LOCATE 1,20 : PRINT USING "#.##^^^^";CN
        LOCATE 1,29 : PRINT "M"
        LOCATE 1,32 : PRINT "F.Vol.="
        LOCATE 1,39 : PRINT USING "#.##^^^^";FV(S)
        LOCATE 1,49 : PRINT "T=25"
        COLOR 15
        LOCATE 1,57 : PRINT "C o c para cont."
ESPERA:
        IF INKEY$="C" OR INKEY$="c" THEN GOTO VOLVER ELSE GOTO
ESPERA
VOLVER:
            CLS
            SCREEN 0
      NEXT L
NEXT S
END
```