

Capítulo

14

**Doble capa
eléctrica**

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

14.7 Solución: Como $C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d}$, tenemos

$$d = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{C} = \frac{78 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}}{436 \cdot 10^{-6} \cdot 10^4 \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-2}} = 1.58 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}^2 (\text{C V})^{-1}}{\text{C V}^{-1}} \text{ m} = 15.8 \text{ nm}$$

14.8 Solución: La variación de energía libre de Gibbs para el sistema viene dada por

$$dU^1 = TdS^1 - PdV + \gamma dA + \bar{\mu}_e dn_e^1 + \bar{\mu}_i dn_i^1 + \bar{\mu}_j dn_j^1 + \bar{\mu}_k dn_k^1 + \mu_{\text{disolvente}} dn_{\text{disolvente}}^1$$

considerando variación de área en la doble capa, y

$$dU^2 = TdS^2 - PdV + \bar{\mu}_e dn_e^2 + \bar{\mu}_i dn_i^2 + \bar{\mu}_j dn_j^2 + \bar{\mu}_k dn_k^2 + \mu_{\text{disolvente}} dn_{\text{disolvente}}^2$$

cuando no consideramos la doble capa. La diferencia entre ambas es

$$dU^{12} = TdS^{12} + \gamma dA + \bar{\mu}_e dn_e^{12} + \bar{\mu}_i dn_i^{12} + \bar{\mu}_j dn_j^{12} + \bar{\mu}_k dn_k^{12} + \mu_{\text{disolvente}} dn_{\text{disolvente}}^{12}$$

donde hemos indicado por dn_s^{12} al exceso en el número de s (electrones, iones, etc.). Si la función es homogénea de grado 1, tenemos

$$U^{12} = TS^{12} + \gamma A + \bar{\mu}_e n_e^{12} + \bar{\mu}_i n_i^{12} + \bar{\mu}_j n_j^{12} + \bar{\mu}_k n_k^{12} + \mu_{\text{disolvente}} n_{\text{disolvente}}^{12}$$

con lo que al diferenciar

$$dU^{12} = TdS^{12} + S^{12}dT + \gamma dA + Ad\gamma + \bar{\mu}_e dn_e^{12} + n_e^{12}d\bar{\mu}_e + \bar{\mu}_i dn_i^{12} + n_i^{12}d\bar{\mu}_i + \bar{\mu}_j dn_j^{12} + n_j^{12}d\bar{\mu}_j + \bar{\mu}_k dn_k^{12} + n_k^{12}d\bar{\mu}_k + \mu_{\text{disolvente}} dn_{\text{disolvente}}^{12} + n_{\text{disolvente}}^{12}d\mu_{\text{disolvente}}$$

de donde obtenemos

$$Ad\gamma = -S^{12}dT - n_e^{12}d\bar{\mu}_e - n_i^{12}d\bar{\mu}_i - n_j^{12}d\bar{\mu}_j - n_k^{12}d\bar{\mu}_k - n_{\text{disolvente}}^{12}d\mu_{\text{disolvente}}$$

o lo que es equivalente

$$-d\gamma = \frac{S^{12}dT}{A} + \frac{n_e^{12}d\bar{\mu}_e}{A} + \frac{n_i^{12}d\bar{\mu}_i}{A} + \frac{n_j^{12}d\bar{\mu}_j}{A} + \frac{n_k^{12}d\bar{\mu}_k}{A} + \frac{n_{\text{disolvente}}^{12}d\mu_{\text{disolvente}}}{A}$$

que a temperatura constante se transforma en

$$-d\gamma = \Gamma_e d\bar{\mu}_e + \Gamma_i d\bar{\mu}_i + \Gamma_j d\bar{\mu}_j + \Gamma_k d\bar{\mu}_k + \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} = \sum_s \Gamma_s d\bar{\mu}_s$$

donde hemos denominado $\Gamma_s = \frac{n_s^{12}}{A}$ al exceso superficial del número de moles, lo que indica la adsorción o desorción del componente s en la interfase, por unidad de área.

14.9 Solución: En la interfase la condición de electroneutralidad establece $\sigma_{\text{electrodo}} = -\sigma_{\text{disolución}}$, al tener las cargas signo contrario. En el electrodo metálico el exceso de carga viene dado por $(n_i^1 z_i - n_e^1)F$, siendo F el faraday ($1 F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). En la fase disolución tenemos un exceso $(n_j^1 - n_k^1)zF$. De forma que podemos escribir la condición de electroneutralidad como $n_i^1 z_i - n_e^1 = -(n_j^1 - n_k^1)z$. Si prescindimos del emplazamiento de la doble capa, tenemos $n_i^2 z_i - n_e^2 = (n_j^2 - n_k^2)z = 0$, con lo que restando ambas ecuaciones $n_i^{12} z_i - n_e^{12} = -(n_j^{12} - n_k^{12})z$ y dividiendo por A tenemos finalmente $\Gamma_i z_i - \Gamma_e = -(\Gamma_j - \Gamma_k)z$. Así, la densidad superficial de carga vendrá dada por $\sigma_{\text{electrodo}} = F(\Gamma_i z_i - \Gamma_e) = -(\Gamma_j - \Gamma_k)zF = -\sigma_{\text{disolución}}$.

14.10 Solución: Construimos la pila

conductor metálico 1 | metal | disolución | electrodo indicador | conductor metálico 2

En la fase metálica, como metal y conductor metálico están en equilibrio, se cumple

$$\bar{\mu}_e^{\text{metal}} = \bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}}$$

De aquí deducimos que

$$\Gamma_e d\bar{\mu}_e = \Gamma_e d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}}$$

El equilibrio entre el metal y sus iones en la fase sólida implica que

$$\text{metal}_i \rightleftharpoons \text{metal}_i^{z_i} + z_i e$$

por tanto se cumple

$$\mu_i = \bar{\mu}_i + z_i \bar{\mu}_e^{\text{metal}}$$

y

$$d\bar{\mu}_i = d\mu_i - z_i d\bar{\mu}_e^{\text{metal}} = d\mu_i - z_i d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}}$$

de modo que la isoterma de Gibbs viene dada por

$$\begin{aligned} -d\gamma &= -(\Gamma_i z_i - \Gamma_e) d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}} + \Gamma_i d\mu_i + \Gamma_j d\bar{\mu}_j + \Gamma_k d\bar{\mu}_k + \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} \\ &= -\frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F} d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}} + \Gamma_i d\mu_i + \Gamma_j d\bar{\mu}_j + \Gamma_k d\bar{\mu}_k + \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} \end{aligned}$$

Como se trata de un metal puro, $d\mu_i = 0$, con lo que tenemos

$$d\gamma = \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F} d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}} - \Gamma_j d\bar{\mu}_j - \Gamma_k d\bar{\mu}_k - \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}}$$

Si el electrodo es reversible al catión, $j^{z+} + ze \rightleftharpoons j$, con lo que $\bar{\mu}_j + z\bar{\mu}_e = \mu_j$ y como está en equilibrio con la fase metálica, $\bar{\mu}_j + z\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}} = \mu_j$ y se cumple $d\bar{\mu}_j + z d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}} = 0$. Para el electrolito de la disolución tenemos $\mu_{\text{sal}} = \bar{\mu}_j + \bar{\mu}_k$, es decir,

$$d\bar{\mu}_k = d\mu_{\text{sal}} - \bar{\mu}_j = d\mu_{\text{sal}} + z\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}} - \underbrace{d\mu_j}_0 = d\mu_{\text{sal}} + z\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}}$$

La ecuación de adsorción de Gibbs queda del siguiente modo

$$\begin{aligned} d\gamma &= \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F} d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}} + \Gamma_j z d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}} - \Gamma_k d\mu_{\text{sal}} \\ &\quad - \Gamma_k z \bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}} - \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta la relación de la densidad de carga superficial en términos de las funciones de exceso

$$\begin{aligned} d\gamma &= \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F} d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}} - \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F} d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}} \\ &\quad - \Gamma_k d\mu_{\text{sal}} - \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} \end{aligned}$$

Si despreciamos los potenciales de contacto, la diferencia de potencial entre los terminales vendrá dada por

$$E^+ = \phi_{\text{conductor metálico 1}} - \phi_{\text{conductor metálico 2}} = \frac{\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}} - \bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}}}{F}$$

y, por tanto, finalmente tenemos

$$\begin{aligned} d\gamma &= \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F} (d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 1}} - d\bar{\mu}_e^{\text{conductor metálico 2}}) - \Gamma_k d\mu_{\text{sal}} - \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} \\ &= -\sigma_{\text{electrodo}} dE^+ - \Gamma_k d\mu_{\text{sal}} - \Gamma_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} \end{aligned}$$

La ecuación de Gibbs-Dunham $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ aplicada a la disolución permite establecer

$$x_{\text{sal}} d\mu_{\text{sal}} + x_{\text{disolvente}} d\mu_{\text{disolvente}} = 0$$

donde x_s es la fracción molar de la especie s , con lo que tenemos

$$\begin{aligned} d\gamma &= -\sigma_{\text{electrodo}} dE^+ - \Gamma_k d\mu_{\text{sal}} - \Gamma_{\text{disolvente}} d\frac{x_{\text{sal}}}{x_h} \mu_{\text{sal}} \\ &= -\sigma_{\text{electrodo}} dE^+ - \left(\Gamma_k - \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_h} \right) d\mu_{\text{sal}} = -\sigma_{\text{electrodo}} dE^+ - \Gamma_{k,h} d\mu_{\text{sal}} \end{aligned}$$

donde hemos denominado $\Gamma_{k,h} = (\Gamma_k - \Gamma_{\text{disolvente}}) \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$, que no es más que el exceso superficial relativo de la especie k con respecto al disolvente.

- 14.11 Solución:** Puesto que $\Gamma_{k,h} = (\Gamma_k - \Gamma_{\text{disolvente}}) \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$, cuando $\Gamma_{k,h} = 0$, tenemos $\frac{\Gamma_k}{\Gamma_{\text{disolvente}}} = \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ que significa que la relación $\frac{\Gamma_k}{\Gamma_{\text{disolvente}}}$ que corresponde a la interfase, es igual a la fracción molar relativa que hay en el seno de la disolución $\frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$. A partir de esta relación se deduce que si se cumple $\frac{\Gamma_k}{\Gamma_{\text{disolvente}}} > \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ que significa que la relación $\frac{\Gamma_k}{\Gamma_{\text{disolvente}}}$ supera a la fracción molar relativa que hay en el seno de la disolución, de lo que se desprende que hay un exceso superficial positivo del componente k en la interfase y, en este caso, como $\Gamma_k > \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ tenemos $\Gamma_{k,h} > 0$ lo que nos indica que la adsorción del componente k es superior a la del disolvente (en general el componente de referencia). En el caso de cumplirse $\frac{\Gamma_k}{\Gamma_{\text{disolvente}}} < \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ la adsorción del componente k sería inferior a la del disolvente y $\Gamma_{k,h} < 0$.

- 14.12 Solución:** Del examen de las expresiones de la ecuación electrocapilar para electrodos indicadores sensibles a los cationes, deducimos que podemos obtener $\Gamma_{k,h}$, definido como

$$\Gamma_{k,h} = (\Gamma_k - \Gamma_{\text{disolvente}}) \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$$

por tanto, en función de que su valor sea $0 \leq \Gamma_{k,h}$ o $\Gamma_{k,h} \geq 0$ deducimos si se cumple $\Gamma_k > \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ o $\Gamma_k < \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ o también $\Gamma_k = \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$, con lo que obtenemos los excesos superficiales relativos de la especie aniónica k . En el caso de que el electrodo indicador sea sensible a los aniones, obtenemos $\Gamma_{j,h}$, definido como $\Gamma_{j,h} = (\Gamma_j - \Gamma_{\text{disolvente}}) \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$, por tanto en función de que su valor sea $0 \leq \Gamma_{j,h}$ o $\Gamma_{j,h} \geq 0$ deducimos si se cumple $\Gamma_j > \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ o $\Gamma_j < \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$ o también $\Gamma_j = \Gamma_{\text{disolvente}} \frac{x_{\text{sal}}}{x_{\text{disolvente}}}$, con lo que obtenemos los excesos superficiales relativos de la especie catiónica j . En el caso de ser una especie neutra, cualquiera de las dos ecuaciones electrocapilares nos proporcionan la misma información.

- 14.13 Solución:** En la Figura 14.2 se incluye la gráfica de la curva electrocapilar, γ frente al potencial E , donde podemos concluir que el potencial correspondiente a carga nula es ≈ 600 mV, dado que $\left(\frac{d\gamma}{dE} \right)_{P,T,\mu} = -\sigma_{\text{electrodo}}$, con lo que el potencial que corresponde al máximo es el potencial correspondiente a la carga nula.

- 14.14 Solución:** Como la ecuación electrocapilar establece $d\gamma = -\sigma_{\text{electrodo}} dE^\pm - \Gamma_{j(k),h} d\mu_{\text{sal}}$, a T, P y μ constantes tenemos $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E^\pm} \right)_{T,P,\mu} = -\sigma_{\text{electrodo}}$. Como la carga en la superficie del metal es igual a la carga de la disolución en la zona interfacial, cambiada de signo, la ecuación anterior nos proporciona ambas, $\sigma_{\text{electrodo}} = -\sigma_{\text{disolución}} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E^\pm} \right)_{T,P,\mu}$.

- 14.15 Solución:** La densidad de carga sobre el electrodo viene dada por $\sigma_{\text{electrodo}} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T,P,\mu}$. Como las

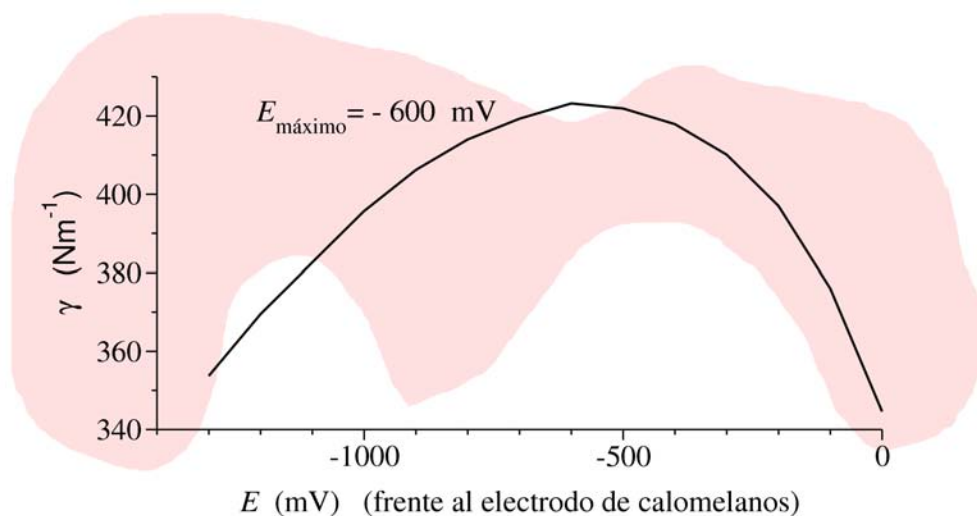


Figura 14.2 Curva electrocapilar, γ frente al potencial E .

unidades son $\frac{\text{dina}}{\text{cm}}$ para la tensión interfacial y mV para el potencial, las unidades de $\sigma_{\text{electrodo}}$ serán

$$\begin{aligned} \frac{\text{dina}}{\text{cm mV}} &= \frac{\text{dina}}{\text{cm V}} \frac{1}{10^{-3}} \frac{\text{A}}{\text{A}} = \frac{\text{dina} \cdot \text{A}}{\text{cm} \cdot \frac{\text{J}}{\text{s}}} \frac{1}{10^{-3}} = \frac{\text{dina} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{\text{cm} \cdot \text{J}} \frac{1}{10^{-3}} \\ &= \frac{\text{ergio} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2 \cdot \text{J}} \frac{1}{10^{-3}} = \frac{\text{J} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot 10^{-7}}{\text{cm} \cdot \text{J}} \frac{1}{10^{-3}} = 10^{-4} \frac{\text{C}}{\text{cm}^2} = \text{C m}^{-2} \end{aligned}$$

por tanto, la equivalencia es $\frac{\text{dina}}{\text{cm mV}} = \text{C m}^{-2}$. En la Figura 14.3 se efectúa una representación gráfica de la tensión interfacial frente al potencial. La pendiente en cada punto es la carga de la interfaz calculada. En la Figura 14.4 se representa la pendiente en cada punto de la curva electrocapilar calculada discretizando la derivada, tomando

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{T,P,\mu} \approx -\left(\frac{\gamma(E_{i+1}) - \gamma(E_i)}{E_{i+1} - E_i}\right)$$

de donde podemos deducir la pendiente ajustando los datos por mínimos cuadrados, que corresponde a

$$\begin{aligned} C_d &= \left(\frac{\partial \sigma_{\text{electrodo}}}{\partial E}\right)_{T,P,\mu} = \left(\frac{\partial^2 \gamma_{\text{electrodo}}}{\partial E^2}\right)_{T,P,\mu} = 3.33895 \cdot 10^{-4} \text{ F m}^{-2} \\ &= 333.895 \mu\text{F m}^{-2} \end{aligned}$$

obtenida con un coeficiente de correlación muy próximo a la unidad.

14.16 Solución: Como el potencial de -550 mV no se encuentra incluido en la tabla, tomamos 600 mV como referencia más próxima para ubicar el máximo de la curva electrocapilar al calcular la integral $\int_0^{\sigma_{\text{electrodo}}} d\sigma_{\text{electrodo}} = \int_{E_{\text{máx}}}^E C dE$, es decir, tenemos que calcular $\sigma_{\text{electrodo}} = \int_{-600 \text{ mV}}^E C dE$. Vamos a emplear el procedimiento de integración numérica más simple que es el método de los trapecios consistente en efectuar la suma de las áreas de los trapecios que tienen por bases las capacidades de dos puntos sucesivos y por altura la diferencia de potencial entre los dos puntos. Para ello hacemos uso de una hoja de cálculo para construir la Tabla

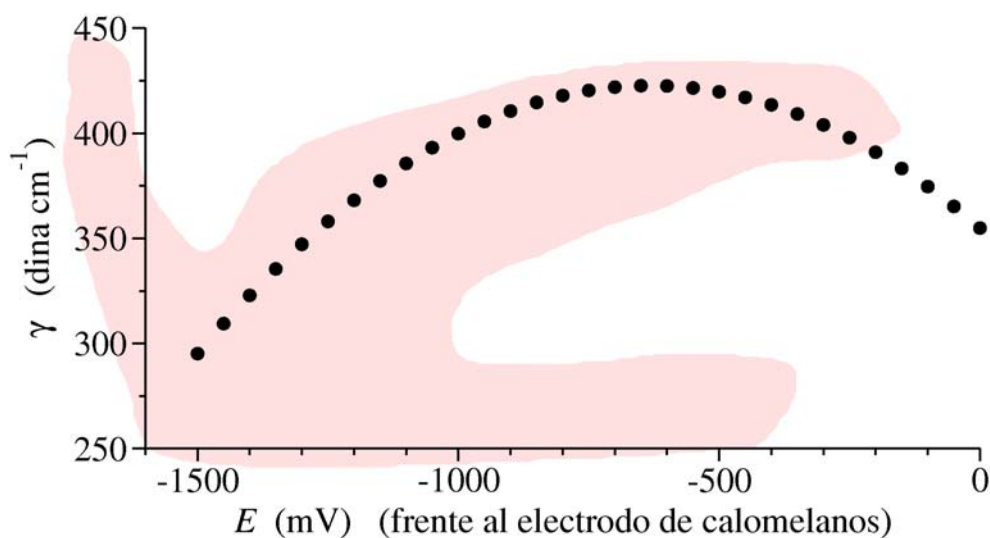


Figura 14.3 Curva electrocapilar, γ frente al potencial E .

14.11 que agrega la columna correspondiente a la integral que proporciona la densidad de carga superficial. En la Figura 14.5 representamos la densidad de carga frente al potencial.

Tabla 14.11 Potencial, capacidad y densidad de carga interfacial.

E (mV)	C (mF m ⁻²)	σ (mC m ⁻²)	E (mV)	C (mF m ⁻²)	σ (mC m ⁻²)
0.0	1.04	0.31	-600.0	0.14	-0.02
-100.0	0.79	0.2	-700.0	0.25	-0.05
-200.0	0.53	0.13	-800.0	0.27	-0.07
-300.0	0.38	0.09	-900.0	0.26	-0.09
-400.0	0.27	0.05	-1000.0	0	-0.1
-500.0	0.52	0.02	-1100.0	0.27	

14.17 Solución: Si denominamos a la altura de la columna de mercurio h , tenemos $P_{\text{interior}} = P_{\text{exterior}} + \rho_{\text{Hg}}gh$. Como $P_{\text{interior}} - P_{\text{exterior}} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$, tenemos $\frac{2\gamma \cos \theta}{r} = \rho_{\text{Hg}}gh$, de donde obtenemos $\gamma = \frac{r\rho_{\text{Hg}}gh}{2}$, suponiendo que el líquido moja perfectamente y que el ángulo de contacto es 0° .

14.18 Solución: Como

$$\gamma = \frac{r\rho gh}{2}$$

$$2\gamma = r\rho gh$$

y multiplicando por πr a los dos miembros tenemos

$$2\pi r\gamma = \pi r^2\rho gh$$

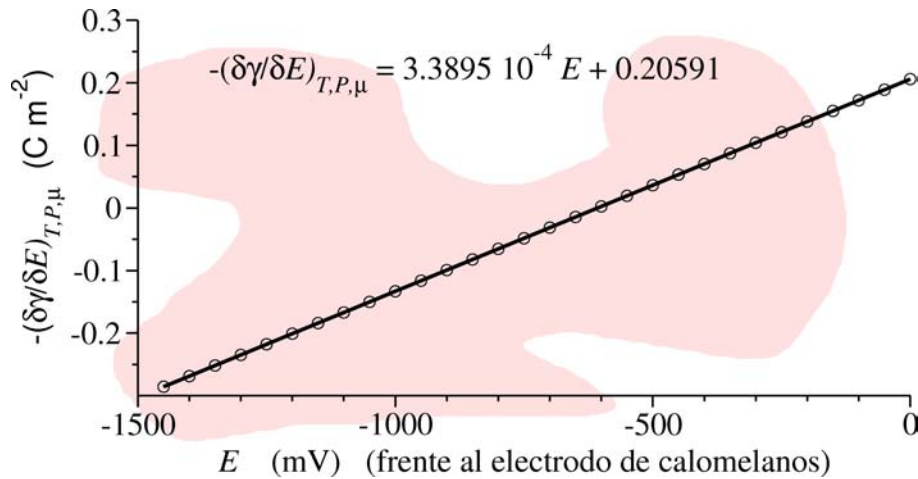


Figura 14.4 Pendiente de la curva electrocapilar, obtenida en cada punto como

$$\sigma_{\text{electrodo}} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T,P,\mu} \approx - \left(\frac{\gamma(E_{i+1}) - \gamma(E_i)}{E_{i+1} - E_i} \right).$$

y reagrupando

$$2\pi r \gamma = \underbrace{\pi r^2 h}_{V} \rho g = \underbrace{m}_{m} g$$

y, a su vez, $m = \text{flujo} \cdot t \cdot g$, con lo que, finalmente

$$\gamma = \frac{\text{flujo} \cdot t \cdot g}{2\pi r} = \frac{\text{flujo} \cdot g}{2\pi r} t = \frac{2.1 \cdot 10^{-6} \text{ kg s}^{-1} \cdot 9.8 \text{ m s}^{-2}}{2\pi \cdot 25 \cdot 10^{-6} \text{ m}} \cdot t = 0.131016 \cdot t \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

que se ajustan muy bien a los datos contenidos en la Tabla 14.12, cuya representación es la gráfica de la curva electrocapilar que se incluye en la Figura 14.6.

14.19 Solución: Para una sal de estequiometría ν_+ , ν_- , definimos la actividad iónica media como $a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\text{sal}}$. Usando la escala de molalidad el coeficiente de actividad se define como $a_i = \gamma_i m_i$, siendo γ_i el coeficiente de actividad. Por tanto, tenemos $\ln(a_{\text{sal}}) = \nu \ln a_{\pm}$, con lo que, finalmente

$$\Gamma_{k,\text{disolvente}} = - \frac{1}{\nu RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{T,P,E_+}$$

14.20 Solución: De la pendiente de la tensión superficial frente al potencial, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu} = 0.442 \frac{\text{dina}}{\text{cm} \cdot \text{mV}}$, obtenemos

$$\sigma_{\text{electrodo}} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu} = -0.442 \frac{\text{dina}}{\text{cm} \cdot \text{mV}} = -0.442 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$$

El exceso superficial de los iones positivos en función de la actividad iónica media viene dado por

$$\begin{aligned} \Gamma_+ &= \Gamma_{j,\text{disolvente}} = - \frac{1}{\nu RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{T,P,E_-} = - \frac{1}{2 RT} (-30.4 \frac{\text{dina}}{\text{cm}}) \\ &= \frac{1}{2 \cdot 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} (30.4 \cdot \frac{10^{-5} \text{ N}}{10^{-2} \text{ m}}) = 6.1316 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

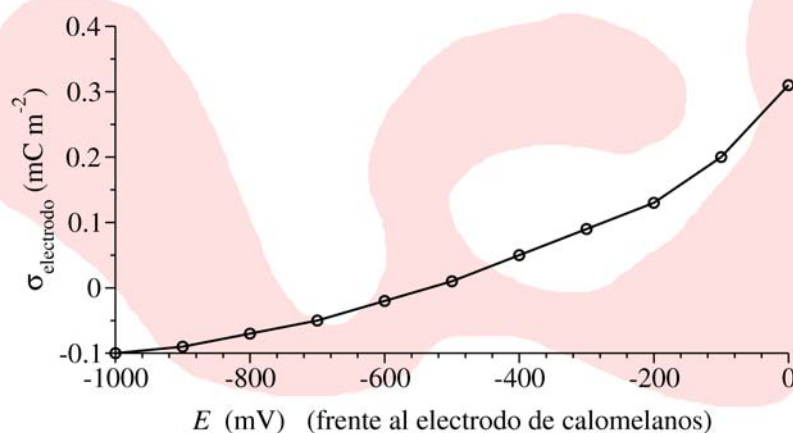


Figura 14.5 Curva densidad de carga interfacial frente al potencial obtenida por integración de la función capacidad diferencial frente al potencial interfacial.

Tabla 14.12 Potencial y tensión interfacial obtenida a partir del electrodo de gotas de mercurio.

E (mV)	γ ($\frac{\text{dina}}{\text{cm}}$)	E (mV)	γ ($\frac{\text{dina}}{\text{cm}}$)
0.0	354.90	-700.0	421.94
-50.0	365.20	-750.0	420.38
-100.0	374.65	-800.0	417.96
-150.0	383.25	-850.0	414.69
-200.0	391.01	-900.0	410.59
-250.0	397.92	-950.0	405.63
-300.0	403.97	-1000.0	399.82
-350.0	409.19	-1050.0	393.17
-400.0	413.55	-1100.0	385.67
-450.0	417.07	-1150.0	377.33
-500.0	419.74	-1200.0	368.13
-550.0	421.56	-1250.0	358.09
-600.0	422.53	-1300.0	
-650.0	422.66		

El exceso de carga positiva se determina a partir del exceso superficial de la interfaz,

$$\sigma^+ = z_+ F \Gamma_{j,\text{disolvente}} = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 6.1316 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} = 0.5916 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$$

Como $\sigma_{\text{electrodo}} = -(\sigma^+ + \sigma^-)$, tenemos $0.442 \frac{\text{C}}{\text{m}^2} = 0.5916 + \sigma^-$, por tanto

$$\sigma^- = (0.442 - 0.5916) \frac{\text{C}}{\text{m}^2} = -0.1496 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$$

14.21 Solución: El exceso superficial viene dado por

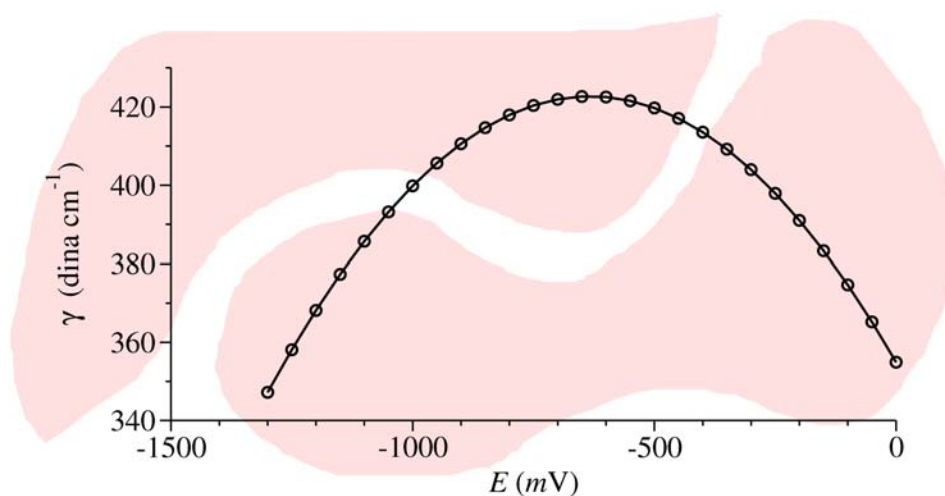


Figura 14.6 Curva electrocapilar obtenida a partir del electrodo de gotas de mercurio.

$$\Gamma_+ = \Gamma_{j,\text{disolvente}} = -\frac{1}{\nu RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{T,P,E_-} = -\frac{1}{2 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{T,P,E_-}$$

y precisamos obtener $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{T,P,E_-}$. Para ello, como $a_{\pm} = [\text{LiCl}] \gamma_{\pm}$, construimos la Tabla 14.13 y en la Figura 14.7 se incluye una representación de γ frente a $\ln a_{\pm}$, donde podemos ver que la pendiente del ajuste a una línea recta es -6.70360 con un coeficiente de correlación de 0.994521. A partir de la pendiente podemos obtener el exceso superficial correspondiente a los cationes

$$\begin{aligned} \Gamma_+ = \Gamma_{j,\text{disolvente}} &= -\frac{1}{2 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{T,P,E_-} \\ &= -\frac{1}{2 \cdot 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298.15 \text{ K}} (-6.7360 \frac{\text{dina}}{\text{cm}}) \end{aligned}$$

y por tanto

$$\Gamma_+ = \frac{(6.7360 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}})}{4.9579 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 1.3586 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} = 1.3586 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$$

El exceso de carga catiónica viene dado por

$$\sigma^+ = z_+ F \Gamma_+ = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1.3586 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} = 0.1311 \frac{\text{C}}{\text{m}^2} = 1.311 \cdot 10^{-5} \frac{\text{C}}{\text{cm}^2} = 13.1 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$$

Como la densidad de carga del electrodo para la concentración de electrolito 0.03 M y el potencial de -1400 mV es $\sigma_{\text{electrodo}} = -14.1 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$, tenemos $\sigma_{\text{electrodo}} = -\sigma_{\text{disolución}} = -(\sigma^+ + \sigma^-)$, por tanto

$$14.1 = \sigma^+ + \sigma^-$$

$$q^- \equiv \sigma^- = 14.1 - \sigma^+ = 14.1 \frac{10^{-6} \text{ C}}{10^{-4} \text{ m}^2} - 0.1311 \frac{\text{C}}{\text{m}^2} = 0.0099 \frac{\text{C}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$$

Por último, el exceso superficial de los aniones viene dado por

$$\Gamma_- = \frac{\sigma_-}{z_- \cdot F} = \frac{0.0099 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}}{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1.0260 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} = 1.0260 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$$

que como podemos comprobar satisface la relación $\Gamma_- = \Gamma_+ + \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F}$, ya que

$$\sigma^+ = z_+ F \Gamma_+ = F \Gamma_{\text{Li}^+, \text{H}_2\text{O}}$$

$$\sigma^- = z_- F \Gamma_- = -F \Gamma_{\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}}$$

y, por tanto $-(F\Gamma_+ - F\Gamma_-) = \sigma_{\text{electrodo}}$, con lo que $\Gamma_- = \Gamma_+ + \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{F}$.

Tabla 14.13 $\ln a_{\pm}$ para varias concentraciones.

[LiCl] (M)	γ_{\pm}	a_{\pm}	$\ln a_{\pm}$
3.00	0.96	2.88	1.0577
1.0	0.72	0.72	-0.3285
0.3	0.72	0.216	-1.5324
0.1	0.78	0.078	-2.5510
0.03	0.84	0.0252	-3.6809
0.01	0.89	0.0089	-4.7217

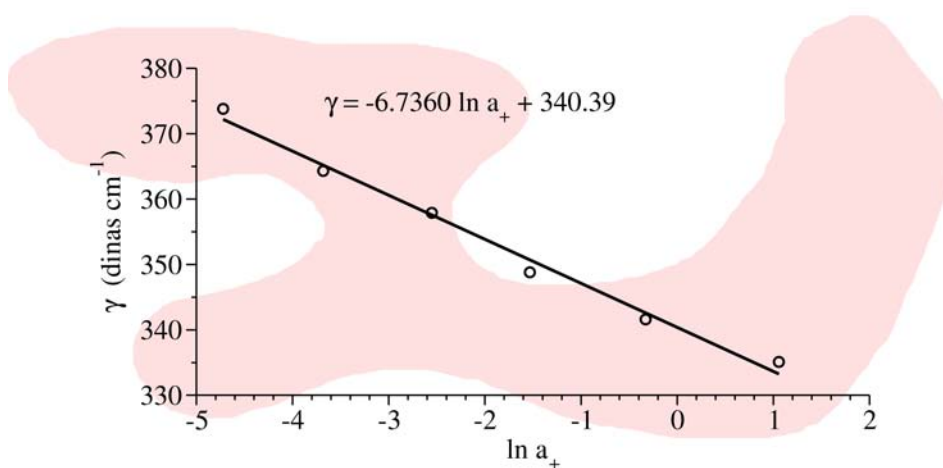


Figura 14.7 γ frente a $\ln a_{\pm}$.

14.22 Solución: Para un electrolito 1:1, $z_+ = |z_-| = |z|$, con lo que haciendo las sustituciones obtenemos

$$\frac{d\phi}{dx} = \left(\frac{2RT}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} (n^0)^{\frac{1}{2}} \left\{ \left[e^{\frac{|z|F}{RT}(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})} - e^{\frac{|z|F}{RT}(\phi - \phi_{\text{disolución}})} - 2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Si tenemos en cuenta que

$$(e^{\theta} + e^{-\theta} - 2)^{\frac{1}{2}} = \left[\left(e^{\frac{\theta}{2}} - e^{-\frac{\theta}{2}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = e^{\frac{\theta}{2}} - e^{-\frac{\theta}{2}} = 2 \sinh \frac{\theta}{2}$$

obtenemos

$$\frac{d\phi}{dx} = \left(\frac{8RTn^0}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \sinh \left[\frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT} \right]$$

Separando variables tenemos

$$\frac{d\phi}{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}} = \left(\frac{8RTn^0}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} dx$$

y haciendo uso de la expresión $\frac{2}{\sinh(2x)} = \frac{\cosh x}{\sinh x} - \frac{\sinh x}{\cosh x}$, el primer miembro queda

$$\frac{2 \cdot d\phi}{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}} = \frac{\cosh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}}{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}} d\phi - \frac{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}}{\cosh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}} d\phi$$

Por tanto, si integramos la ecuación

$$\begin{aligned} \int_{\phi_0}^{\phi} \frac{2 \cdot d\phi}{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}} &= \int_{\phi_0}^{\phi} \frac{\cosh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}}{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}} d\phi - \int_{\phi_0}^{\phi} \frac{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}}{\cosh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{2RT}} d\phi \\ &= - \int \left(\frac{32RTn^0}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} dx \end{aligned}$$

obtenemos la expresión

$$\begin{aligned} &\frac{4RT}{|z|F} \left[\ln \left(\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} \right) - \ln \left(\cosh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} \right) \right] \\ &- \frac{4RT}{|z|F} \left[\ln \left(\sinh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} \right) - \ln \left(\cosh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} \right) \right] \\ &= \frac{4RT}{|z|F} \ln \frac{\sinh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}}{\cosh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}} - \frac{4RT}{|z|F} \ln \frac{\sinh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}}{\cosh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}} \\ &= \frac{4RT}{|z|F} \ln \left(\tanh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} \right) - \frac{4RT}{|z|F} \ln \left(\tanh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} \right) \\ &= \frac{4RT}{|z|F} \ln \frac{\tanh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}}{\tanh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}} = - \left(\frac{32RTn^0}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} x \end{aligned}$$

Por tanto

$$\ln \frac{\tanh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}}{\tanh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}} = - \left(\frac{32|z|^2 F^2 RT n^0}{16R^2 T^2 \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} x = - \left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} x$$

y finalmente

$$\frac{\tanh \frac{|z|F(\phi - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}}{\tanh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT}} = e^{- \left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} x} = e^{-\kappa x}$$

donde $\kappa = \left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}$. Para potenciales bajos, podemos hacer uso de la aproximación de primer orden tomando la función tangente hiperbólica por el argumento, con lo que tenemos

$$\phi - \phi_{\text{disolución}} = (\phi_0 - \phi_{\text{disolución}}) e^{-\kappa x}$$

que es la misma solución derivada si partimos de la ecuación de Poisson y efectuamos una aproximación lineal para la función seno parabólico.

14.23 Solución: Si el potencial es elevado no podemos aproximar la función $\tanh x$ por el argumento en el segundo miembro, pero sí en el primero puesto que el numerador del argumento tendrá un

valor pequeño

$$\phi - \phi_{\text{disolución}} = \frac{4RT}{|z|F} \tanh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} e^{-\left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} x}$$

Incluso si el potencial es suficientemente elevado entonces $\tanh \frac{|z|F(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})}{4RT} \sim 1$, con lo que

$$\phi - \phi_{\text{disolución}} = \frac{4RT}{|z|F} e^{-\left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} x} = \frac{4RT}{|z|F} e^{-\kappa x}$$

donde $\kappa = \left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$. Es decir, lejos del electrodo y para potenciales elevados el potencial parece comportarse como si fuera un potencial de valor $\frac{4RT}{|z|F}$ con independencia del valor real del potencial del electrodo.

14.24 Solución: En el modelo de Gouy-Chapman la densidad de carga superficial viene dada por

$$\sigma_{\text{disolución}} = 11.70(n^0)^{\frac{1}{2}} \sinh \{19.5 \cdot |z|(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})\}$$

de forma que

$$(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}}) = \frac{1}{19.5|z|} \sinh^{-1} \left[\frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{11.70(n^0)^{\frac{1}{2}}} \right]$$

Como es un electrolito 1 : 1, $|z| = 1$ y en nuestro caso $n^0 = 0.03 \text{ M}$ obtenemos

$$\begin{aligned} (\phi_0 - \phi_{\text{disolución}}) &= \frac{1}{19.5|z|} \sinh^{-1} \left[\frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{11.70(0.03)^{\frac{1}{2}}} \right] = \frac{1}{19.5} \sinh^{-1} \left[\frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{2.026} \right] \\ &= \frac{1}{19.5} \left\{ \frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{2.026} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{electrodo}}}{2.026}\right)^2 + 1} \right\} \end{aligned}$$

(en el Capítulo 21 dedicado a las Matemáticas de la Termodinámica, Cinética y Electroquímica se puede resolver la deducción de $\sinh^{-1} x = \ln \{x + \sqrt{x^2 + 1}\}$). A partir de los datos de la tabla del enunciado construimos la Tabla 14.14 donde incluimos los valores obtenidos para $(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})$. En la Figura 14.8 se incluye la gráfica de $\phi - \phi_{\text{disolución}}$ frente al potencial E y en la Figura 14.9 se incluye la gráfica de $\phi - \phi_{\text{disolución}}$ frente a la densidad de carga superficial $\sigma_{\text{electrodo}}$.

Tabla 14.14 Potencial, densidad de carga interfacial y $\phi - \phi_{\text{disolución}}$.

$E \text{ (mV)}$	$\sigma \text{ (mC m}^{-2}\text{)}$	$\phi - \phi_{\text{disolución}} \text{ (}\mu\text{V)}$	$E \text{ (mV)}$	$\sigma \text{ (mC m}^{-2}\text{)}$	$\phi - \phi_{\text{disolución}} \text{ (}\mu\text{V)}$
0.0	0.31	780	-600.0	-0.02	-50
-100.0	0.2	500	-700.0	-0.05	-120
-200.0	0.13	330	-800.0	-0.07	-180
-300.0	0.09	220	-900.0	-0.09	-220
-400.0	0.05	130	-1000.0	-0.1	-250
-500.0	0.02	30			

14.25 Solución: En el modelo de Gouy-Chapman la densidad de capacidad superficial viene dada por

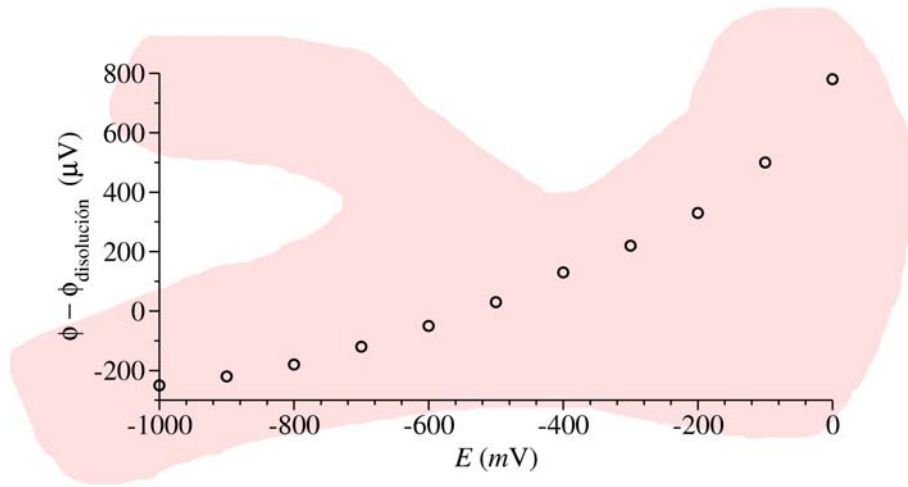


Figura 14.8 $\phi - \phi_{\text{disolución}}$ frente a E .

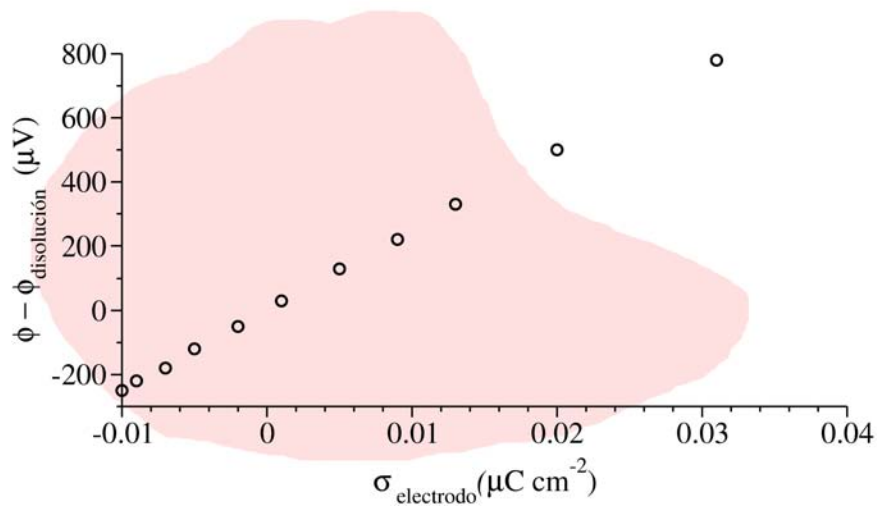


Figura 14.9 $\phi - \phi_{\text{disolución}}$ frente a $\sigma_{\text{electrodo}}$.

$$C = 228|z|(n^0)^{\frac{1}{2}} \cosh^{-1} \{19.5|z|(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})\}$$

de forma que

$$(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}}) = \frac{1}{19.5|z|} \cosh^{-1} \left[\frac{C}{228(n^0)^{\frac{1}{2}}} \right]$$

Como es un electrolito 1 : 1, $|z| = 1$ y en nuestro caso $n^0 = 0.1$ M obtenemos

$$\begin{aligned} (\phi_0 - \phi_{\text{disolución}}) &= \frac{1}{19.5|z|} \cosh^{-1} \left[\frac{C}{228(0.01)^{\frac{1}{2}}} \right] = \frac{1}{19.5} \cosh^{-1} \left[\frac{C}{72.09} \right] \\ &= \frac{1}{19.5} \left\{ \frac{C}{72.09} + \sqrt{\left(\frac{C}{72.09} \right)^2 - 1} \right\} \end{aligned}$$

(en el Capítulo 21 dedicado a las Matemáticas de la Termodinámica, Cinética y Electroquímica se puede resolver la deducción de $\cosh^{-1} x = \ln \{x + \sqrt{x^2 - 1}\}$). A partir de los datos de la tabla del enunciado construimos la Tabla 14.15 donde incluimos los valores obtenidos para $(\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})$, cuya gráfica se recoge en la Figura 14.10. (Hacemos notar que para $C = 0$ no se puede obtener el valor dado que la expresión para \cosh^{-1} solo es válida para $x \geq 0$).

Tabla 14.15 Capacidad diferencial y diferencia de potencial.

C ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$\phi_0 - \phi_{\text{disolución}}$ (mV)	C ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$\phi_0 - \phi_{\text{disolución}}$ (mV)
1040	172.36	140	65.79
790	158.21	250	98.22
530	13.761	270	102.32
380	120.32	260	100.31
207	102.32	0	—
520	136.63	270	102.32

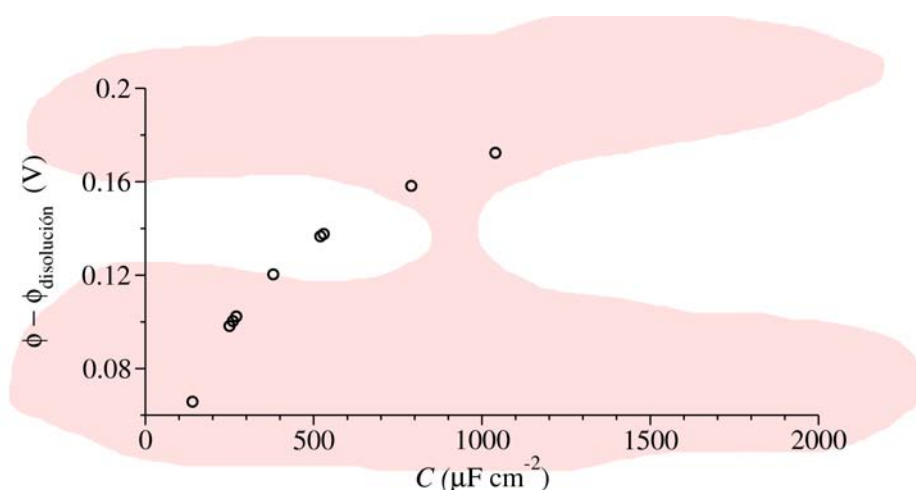


Figura 14.10 $\phi - \phi_{\text{disolución}}$ frente a C .

14.26 Solución: Adoptando la definición introducida y aplicándola al potencial de Gouy-Chapman tenemos

$$\phi - \phi_{\text{disolución}} = (\phi_0 - \phi_{\text{disolución}})e^{-\kappa x}$$

donde

$$\kappa = \left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}$$

y si el potencial ya ha caído un 99.99 % lo que resta a partir de esa distancia es

$$10^{-4}(\phi_2 - \phi_{\text{disolución}}) = (\phi_2 - \phi_{\text{disolución}})e^{-\kappa x}$$

es decir,

$$e^{-\kappa x} = 10^{-4}$$

$$x = -\frac{\ln 10^{-4}}{\kappa} = -\frac{\ln 10^{-4}}{\left(\frac{2|z|^2 F^2 n^0}{RT\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}} = 9.2 \cdot \left(\frac{RT\epsilon}{2|z|^2 F^2 n^0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

A 25°C para una disolución acuosa de un electrolito $z : z$, tenemos $x = \frac{2.7891 \cdot 10^{-9}}{|z|(n^0)^{\frac{1}{2}}}$ m, expresando la concentración en $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

14.27 Solución: Como $x = \frac{2.7891 \cdot 10^{-9}}{|z|(n^0)^{\frac{1}{2}}}$ m, expresando la concentración en $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$, en la Figura 14.11 representamos los valores del espesor de la doble capa para concentraciones de KCl comprendidas entre 10^{-9} M y 1 M. Podemos ver cómo disminuye el espesor de la doble capa muy rápidamente al aumentar la concentración pasando de 2789.1 nm para una concentración de 10^{-6} M a un espesor de 2.79 nm para una concentración 1M.

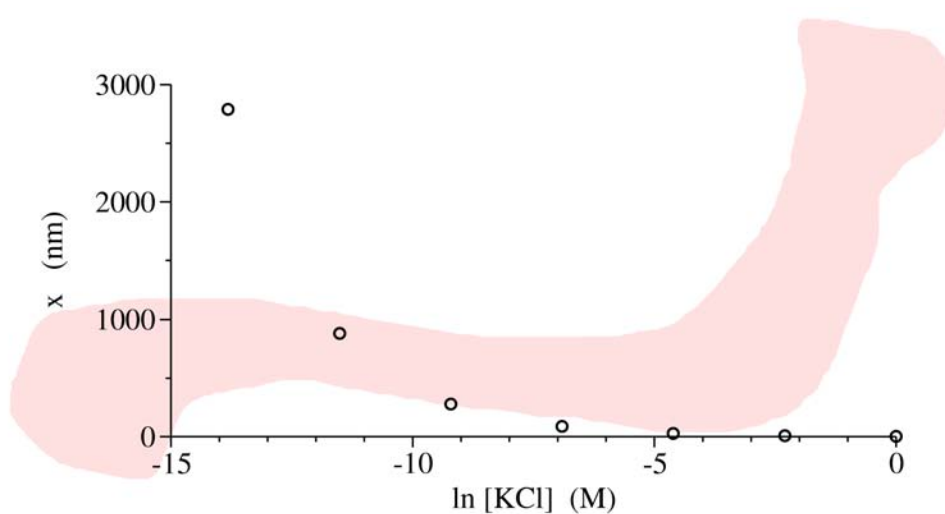


Figura 14.11 Espesor de la capa interfacial frente a [KCl].