

R.4295

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL



Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 135 número 46 del libro
correspondiente.

Sevilla, 9 MAR. 1988
El Jefe del Negociado de Tesis,

F. de J. P. P. P.

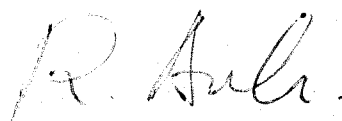
+
381

ESTUDIO DE LA INTERFASE ENTRE MERCURIO Y
DISOLUCIONES ACUOSAS DE LaCl_3 Y AlCl_3



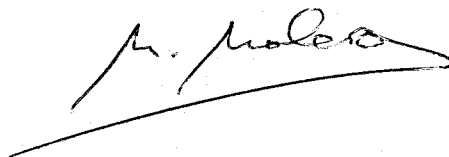
Miguel Molero Casado
Sevilla, Marzo de 1988

Declaro que la presente Tesis Doctoral ha sido
dirigida por mí



Fdo.: Rafael Jesús Andreu Fondacabe, Profesor
Titular del Departamento de Química Física de la
Universidad de Sevilla

Trabajo presentado para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas.



Fdo.: Miguel Molero Casado

Quisiera expresar mi sincero agradecimiento:

Al Profesor Andreu Fondacabe, director de esta Tesis, por su orientación y constante estímulo, sin cuyo inestimable apoyo no hubiera sido posible este trabajo.

Al Profesor Manuel María Domínguez Pérez, por las facilidades que me ha prestado en todo momento en la realización de esta Tesis.

A los Profesores Manuela Rueda Rueda y Domingo González Arjona, por sus interesantes sugerencias en la redacción final del manuscrito.

A Esperanza, que con su paciencia y apoyo personal ha colaborado en la ejecución de esta Tesis, y por su valiosa ayuda en la presentación final del trabajo.

A todos los miembros del Departamento de Química Física por su desinteresada y entrañable colaboración.

A mis padres

INDICE

	<u>Página</u>
1.- <u>OBJETIVOS</u>	1
2.- <u>INTRODUCCION</u>	4
2.1.- <u>Descripción cualitativa de la interfase entre un metal y una disolución de electrolito</u>	4
2.2.- <u>Análisis termodinámico</u>	11
2.3.- <u>Modelo de Gouy-Chapman-Stern</u>	16
2.3.1.-Cálculo del potencial en el OHP en ausencia de adsorción específica.....	17
2.3.2.-Carga en la interfase debida a iones adsorbidos no-específicamente.....	19
2.3.3.-Carga en la interfase debida a iones adsorbidos específicamente.....	20
2.4.- <u>Contribución del disolvente al exceso interfacial</u>	22
2.5.- <u>Antecedentes bibliográficos</u>	25
2.5.1.-Adsorción de haluros.....	25
2.5.2.-Influencia del catión sobre la adsorción del anión.....	27
2.5.3.-Disoluciones acuosas de LaCl_3 y AlCl_3	29
3.- <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	32
3.1.- <u>Reactivos</u>	32
3.2.- <u>Células y electrodos</u>	33
3.2.1.-Células.....	33
3.2.2.-Electrodos.....	33
3.3.- <u>Densidad de las disoluciones</u>	36
3.4.- <u>Potencial de electrodo reversible al ion cloruro</u>	36
3.5.- <u>Tensión interfacial en el máximo electrocapilar</u> .	37

3.6.- <u>Potencial del máximo electrocapilar</u>	40
3.7.- <u>Capacidad diferencial</u>	41
4.- <u>RESULTADOS</u>	46
4.1.- <u>Densidad de las disoluciones</u>	46
4.2.- <u>Coeficientes de actividad iónicos medios</u>	48
4.3.- <u>Capacidad diferencial</u>	49
4.4.- <u>Potencial del máximo electrocapilar</u>	78
4.5.- <u>Tensión interfacial en el máximo electrocapilar</u> .	80
4.6.- <u>Potencial de la pila $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl}_{\text{sat}} (\text{MCl}_3)_m$</u> <u>$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$</u>	82
4.7.- <u>Excesos interfaciales de La^{3+} y Al^{3+} relativos</u> <u>al agua</u>	84
4.8.- <u>Excesos interfaciales de La^{3+} relativos al Al^{3+}</u> .	124
5.- <u>DISCUSION</u>	140
5.1.- <u>Características generales de los excesos</u> <u>interfaciales Γ_M^{3+}</u>	141
5.1.1.- <u>Corrección de la contribución del</u> <u>disolvente y adsorción específica del</u> <u>ion La^{3+} en la región catódica</u>	142
5.1.2.- <u>Corrección de la contribución del</u> <u>disolvente y adsorción específica del</u> <u>anión Cl^- en la región anódica</u>	154
5.2.- <u>Estructura de la capa interna de la interfase</u> ...	164
5.3.- <u>Isoterma de adsorción del anión cloruro</u>	182
5.4.- <u>Modelo de Gouy-Chapman para electrolito 3:1 con</u> <u>iones de diferente tamaño</u>	193
6.- <u>CONCLUSIONES</u>	219

7.- <u>APENDICE</u>	221
8.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	252

1- OBJETIVOS

Esta Memoria se inserta dentro de una línea de investigación sobre la influencia del medio en Cinética Electrónica, cubriendo algunos aspectos termodinámicos necesarios para la interpretación de datos cinéticos.

A diferencia de las reacciones homogéneas de transferencia electrónica, que transcurren simultáneamente en todo el sistema, el intercambio electrónico correspondiente a las reacciones electrónicas está limitado a una región de espesor microscópico: la interfase electrodo-disolución. La región interfacial posee características propias, diferenciadas de las atribuibles a las fases que separa, y su estructura es susceptible de ser modificada por cambios en la composición de las fases y en su potencial interno.

El conocimiento que actualmente poseemos sobre las propiedades de estos sistemas interfaciales proviene fundamentalmente del estudio de la interfase formada entre mercurio y disoluciones acuosas de electrolitos monovalentes. En esta última década hemos presenciado la extensión de este campo de investigación a otros metales sólidos monocristalinos. En cambio, aunque el progreso desde la fase no-metálica se inició mucho antes, la acumulación de

información a que dio lugar ha dejado algunas lagunas importantes por cubrir. Tal es el caso del comportamiento electrocapilar de los electrolitos muy asimétricos (del tipo 3:1 o superior), que aparecen frecuentemente relacionados con reacciones electródicas de interés práctico (por ejemplo en procesos de corrosión) y cuyo análisis ofrece mayores dificultades de tipo matemático.

En consecuencia, un primer objetivo de este trabajo consiste en proporcionar información cuantitativa sobre la estructura de la interfase formada entre mercurio y disoluciones acuosas de los electrolitos 3:1 LaCl_3 y AlCl_3 .

Este sistema se ha escogido porque las propiedades de dicha interfase pueden ser controladas por un circuito eléctrico externo, la superficie del electrodo es fácilmente renovable y muy reproducible, y tanto LaCl_3 como AlCl_3 dan lugar a disoluciones acuosas con componentes bien definidos.

Al^{3+} y La^{3+} aún siendo ambos cationes monoatómicos con la misma carga, poseen radios cristalinos muy diferentes (0.050 y 0.115 nm respectivamente¹). Al comparar su comportamiento interfacial pretendemos cubrir un segundo objetivo de este trabajo: el estudio de la influencia que el catión del electrolito ejerce sobre la estructura de la interfase.

El papel del catión en la estructura interfacial es particularmente relevante en los estudios sobre el

funcionamiento de las membranas celulares, y en particular, en aquellos procesos que involucran interacciones eléctricas entre distintas células, por ejemplo fagocitosis, metástasis, cooperación intercelular en la cicatrización de heridas, etc.

Para tratar de alcanzar los objetivos propuestos se han determinado los excesos interfaciales relativos al agua de La^{3+} y Al^{3+} en disoluciones de LaCl_3 y AlCl_3 , y los excesos interfaciales de La^{3+} relativos a Al^{3+} en disoluciones de mezclas LaCl_3 - AlCl_3 . El análisis de estos datos se ha llevado a cabo utilizando como punto de partida el modelo de interfase propuesto inicialmente por Gouy y Chapman, y modificado posteriormente por Stern y Grahame. Este tipo de análisis permite distribuir espacialmente a los iones en la interfase, y obtener así una visión detallada de la misma. Dadas las previsible diferencias de tamaño entre cationes del tipo M^{3+} y el anión cloruro, se ha desarrollado asimismo un análisis alternativo de los excesos interfaciales, que permite incorporar diferentes planos de máxima aproximación para el catión y el anión del electrolito.

2.- INTRODUCCION

2.1.- Descripción cualitativa de la interfase entre un metal y una disolución de electrolito.-

Cuando un metal se pone en contacto con una disolución de electrolito, la carga electrónica en el metal atrae o repele iones de la disolución de forma que existe entonces una capa de carga en el metal y otra capa en el electrolito, dando así lugar a la denominación de doble capa eléctrica.

La descripción cualitativa moderna de la doble capa eléctrica está basada en un modelo propuesto por Grahame², que es a su vez una modificación de uno anterior debido a Stern³. La figura 2.1 muestra una representación esquemática de la estructura de la interfase.

En el estudio de la doble capa se suelen distinguir tres partes principales: a) la fase metálica, b) la capa interna, próxima al metal y cuyo espesor incluye tan sólo unos pocos diámetros moleculares y c) la capa externa o capa difusa, que es la región comprendida entre el límite de la capa interna y el seno de la disolución.

En general la fase metálica posee una densidad de carga neta sobre su superficie, debido a un exceso o deficiencia de electrones. Este exceso o deficiencia electrónica puede ser impuesto al metal por medio de una fuente externa de corriente eléctrica, o producida por la acción de un proceso faradaico de transferencia de carga. El exceso de carga reside en una delgada capa en la superficie metálica, que suele considerarse bidimensional. La densidad

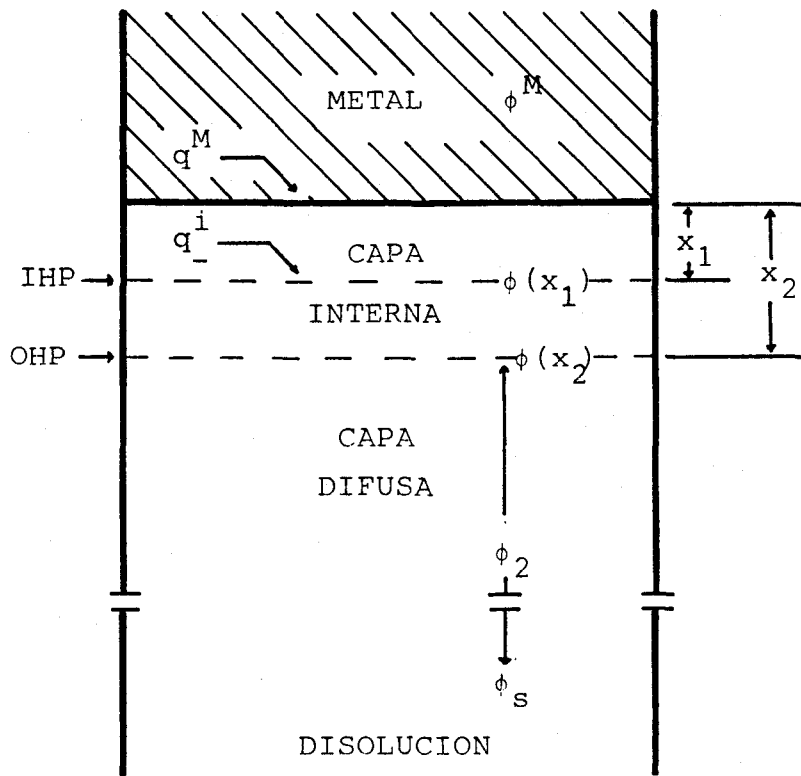


Figura 2.1 Esquema de la Interfase metal/disolución

de exceso de carga eléctrica sobre la superficie del metal se representa por q^M , y usualmente se expresa en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La condición $q^M < 0$ implica un exceso de electrones, y $q^M > 0$ un déficit. q^M tiene un significado termodinámico concreto (como se verá en el siguiente apartado) y puede ser determinado experimentalmente. En contraste, el potencial eléctrico interno, ϕ^M , en la fase metálica no puede medirse, aunque sí sus diferencias.

La capa interna (también llamada capa compacta, de Helmholtz o de Stern) contiene fundamentalmente moléculas de disolvente adsorbidas sobre la superficie del metal. Además, en la mayoría de las disoluciones de electrolitos, la capa interna contiene iones (generalmente aniones) que se denominan "específicamente adsorbidos". El plano que pasa a través de los centros eléctricos de estos iones se llama plano interior de Helmholtz (IHP). La densidad de carga eléctrica resultante de esta capa se representa por q_-^i (y usualmente se expresa en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). El potencial eléctrico en el IHP se simboliza por $\phi(x_1)$ donde x_1 es la distancia del IHP a la superficie del metal, aproximadamente igual al radio del ion sin solvatar adsorbido específicamente.

Todavía no se dispone de un conocimiento suficientemente detallado sobre la naturaleza de las fuerzas de interacción entre la superficie del metal y un ion adsorbido específicamente. Lo que sí se conoce a partir de datos experimentales es que cualquier especie iónica puede (bajo unas condiciones dadas) adsorberse en la región interna. Sin embargo, la facilidad con que un ion penetra en

la región interna y llega a ser adsorbido en el IHP depende de algunas propiedades características del ion, siendo éste el origen del término "adsorción específica".

Grahame sugirió² que la adsorción específica supone la formación de algún tipo de enlace covalente entre el ión y la superficie metálica, al menos en el caso de la adsorción de aniones sobre mercurio. Sin embargo, existen serias objeciones sobre esta hipótesis⁴, y hoy día se acepta, más bien, que los factores predominantes en este proceso de adsorción son la energía de imagen eléctrica y el grado y tipo de solvatación de los iones. De forma que las fuerzas de interacción involucradas en la adsorción específica deben considerar el hecho de que antes de que un ion penetre en la capa interna y sea adsorbido en el IHP, debe primero perder su esfera de solvatación, al menos en la dirección hacia el metal. Esta idea se ha ilustrado en la figura 2.2, en la que los círculos grandes representan a los mencionados iones adsorbidos específicamente.

Sin embargo, si la interacción entre un ion y el metal no es lo suficientemente fuerte para que aquél pierda su esfera de solvatación, el ion no podrá llegar hasta el IHP. La distancia de máxima aproximación de estos iones a la superficie del metal (x_2) será tal que $x_2 > x_1$. El plano imaginario que pasa a través de los centros eléctricos de los iones solvatados con máxima aproximación al electrodo es llamado plano exterior de Helmholtz (OHP) (véase figura 2.2). Generalmente se acepta⁵, asimismo, que en el caso de disoluciones acuosas de electrolitos, la capa de máxima

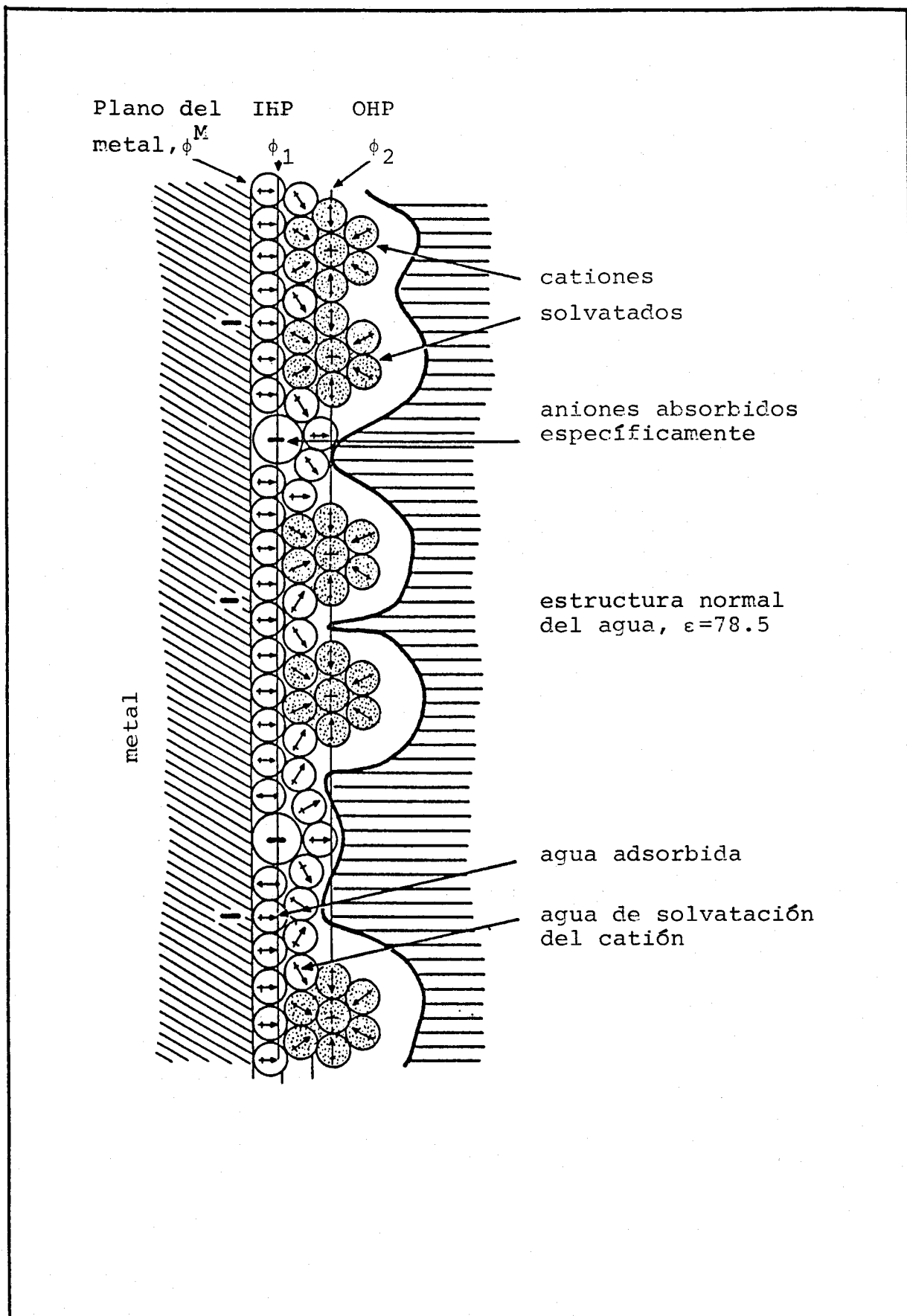


Figura 2.2 Esquema de la Interfase

aproximación al electrodo de los iones solvatados está separada de la superficie del metal por una capa de moléculas de disolvente orientadas, como se ha representado en la figura 2.2.

En contraste con el caso de la adsorción específica, en el que deben ser tenidas en cuenta varios tipos de fuerzas de interacción de corto alcance, la interacción de iones solvatados con el metal suele describirse exclusivamente por fuerzas coulombianas de largo alcance. La interacción de estos iones con el metal es esencialmente independiente de sus propiedades químicas, excepto de su carga iónica. Tales iones son denominados, por esto, adsorbidos no-específicamente.

Una adsorción no-específica positiva implica una atracción electrostática del ion hacia el metal, y adsorción no-específica negativa implica su repulsión.

Así como se acepta que los iones adsorbidos específicamente en el IHP forman una monocapa bidimensional, los iones no-específicamente adsorbidos no están todos localizados en el OHP, sino contenidos en una región tridimensional: la "capa difusa", extendida desde el OHP hasta el seno de la disolución (fig. 2.1). El origen del carácter difuso de esta región es la agitación térmica, que induce un desorden opuesto a la ordenación coulombiana. El resultado es una situación de compromiso en la que la capa difusa se comporta como una "atmósfera iónica" del electrodo.

El exceso de densidad de carga en la capa difusa se representa por q^d . Aunque esta cantidad es expresada en unidades de carga por unidad de área de la interfase ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), q^d se distribuye realmente en una región tridimensional. q^d es el exceso de carga en una columna de disolución de sección unidad extendida desde el OHP hasta el seno de la disolución.

El potencial eléctrico en el OHP se representa por $\phi(x_2)$, y el potencial interno en el seno de la disolución por ϕ_s , siendo la diferencia de potencial a través de la capa difusa $\phi_2 = \phi(x_2) - \phi_s$.

La región interfacial entre fases con portadores de carga libre debe ser eléctricamente neutra. Esto significa que el exceso total de densidad de carga sobre el lado de la disolución de la interfase debe ser igual y de signo opuesto al exceso de densidad de carga sobre el metal, q^M . El exceso de densidad de carga sobre el lado de la disolución, q^s , es igual a la suma de la densidad de carga en la capa interna y la capa difusa. Así pues:

$$q^M = -(q_-^i + q^d) \quad (2.1)$$

2.2. -Análisis termodinámico.-

El electrodo de gotas de mercurio se comporta como idealmente polarizable en el rango de potenciales utilizado de 0.0 a -1.6 V (ECS). En este intervalo, y para una disolución de una sola sal en agua, la ecuación electrocapilar a temperatura (T) y presión (p) constantes, toma la siguiente forma⁶:

$$-d\gamma = q^M dE_{\pm} + \frac{\Gamma_{\mp}^{\alpha}}{\nu_{\mp}} d\mu_s \quad (2.2)$$

donde γ representa la tensión interfacial de la interfase mercurio/disolución, q^M el exceso de densidad de carga en la fase metálica, E_{\pm} la diferencia de potencial entre el electrodo de mercurio y uno reversible al catión (+) o al anión (-) de la disolución, μ_s el potencial químico de la sal disuelta, Γ_{\mp}^{α} el exceso interfacial relativo al agua del anión (-) o del catión (+) del electrolito, y ν_{\mp} el número de moles de aniones (-) o de cationes (+) originados al disolver un mol de sal en agua.

Se define el exceso interfacial de un componente i referido a otro componente j como:

$$\Gamma_i^j = \Gamma_i - \frac{x_i}{x_j} \Gamma_j \quad (2.3)$$

donde x_i y x_j representan las fracciones molares de i y de j en el seno de la fase, y Γ_i [o Γ_j] se define a su vez:

$$\Gamma_i = \frac{n_i - n'_i}{A} \quad (2.4)$$

donde A representa el área de la interfase, n_i el número de

moles del componente i contenidos en el sistema real (que incluye las dos fases homogéneas y a la interfase que las separa) y n'_i el número de moles de i contenidos en un sistema hipotético con las mismas dimensiones que el sistema real, y en el que la presencia de una superficie de separación entre las dos fases no alterase las propiedades y composición de las mismas en las proximidades de la superficie.

A partir de la ecuación {2.2} se deduce que la tensión interfacial depende de la composición de la disolución (μ_s) y del potencial aplicado (E_{\pm}). Si fijamos la composición de la disolución, la representación de γ frente al potencial da lugar a la denominada curva electrocapilar, que para la mayoría de los sistemas es aproximadamente parabólica, presentando un máximo.

De la ecuación {2.2} se deducen algunas relaciones de interés:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_{\pm}} \right)_{T, p, \mu_s} = -q^M \quad \{2.5\}$$

En esta ecuación, el subíndice μ_s indica que el potencial químico de todos los componentes debe permanecer constante. La ecuación {2.5} muestra que, a lo largo de una curva electrocapilar dada, el exceso de densidad de carga sobre el metal, a un valor dado de E_{\pm} , es igual a la pendiente de la curva, cambiada de signo, en ese punto. Asimismo se deduce que el máximo de la curva electrocapilar corresponde a la

condición $q^M = 0$.

La ecuación {2.5} define la pendiente de una curva electrocapilar para un electrodo idealmente polarizable, cuando el electrodo de referencia es reversible a un ion de la disolución. Sin embargo, para una disolución de composición fijada, el potencial de dicho electrodo de referencia frente al de cualquier electrodo de referencia fijo (p.ej.ECS) difiere en un valor constante, es decir: $E_{\pm} = E_{ref} + Cte$, donde E_{ref} es el potencial del electrodo idealmente polarizable frente a un electrodo de referencia fijo, incluyendo cualquier potencial de unión líquida. Así pues:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_{ref}} \right)_{T,P,\mu_S} = -q^M \quad \{2.6\}$$

Esta ecuación (así como la {2.5}) es conocida con el nombre de ecuación de Lippmann.

Si las curvas electrocapilares fuesen perfectamente parabólicas, una curva de q^M frente a E_{\pm} (o E_{ref}) sería una línea recta. De hecho, tales representaciones son siempre curvas. La pendiente de esta curva en cualquier punto se denomina **capacidad diferencial** de la doble capa eléctrica, y se representa por C_d . Así pues:

$$C_d = \left(\frac{\partial q^M}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_S} \quad \{2.7\}$$

donde E representa a E_{\pm} o a E_{ref} indistintamente. Las unidades de C_d son $\mu F \cdot cm^{-2}$. Aplicando la ecuación de

Lippmann podemos ver que:

$$C_d = - \left[\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right]_{T, P, \mu_s} \quad (2.8)$$

C_d puede obtenerse realizando una segunda diferenciación gráfica de la curva electrocapilar. Tal procedimiento no es muy recomendable debido a la inexactitud inherente a una diferenciación gráfica o numérica. Afortunadamente la capacidad diferencial se puede medir directamente usando un puente de impedancias.

De la ecuación {2.7} se deduce que, a cualquier valor de E, el correspondiente valor de densidad superficial de carga sobre el metal viene dado por:

$$q^M = \int_{E_{mec}}^E C_d \cdot dE \quad (2.9)$$

donde E_{mec} es el valor de E_{\pm} (o E_{ref}) en el máximo de la curva electrocapilar.

De la ecuación {2.8} se desprende a su vez que:

$$\gamma = \gamma_{mec} - \int_{E_{mec}}^E \int_{E_{mec}}^E C_d \cdot dE \cdot dE \quad (2.10)$$

Para determinar el valor de γ a un valor dado de E, es preciso conocer independientemente las dos constantes de integración (E_{mec} y γ_{mec}).

Relacionada con la capacidad diferencial, se define la capacidad integral K mediante la ecuación:

$$K = \frac{q^M}{E - E_{mec}} \quad (2.11)$$

Para cualquier punto de la curva q^M-E , K es igual a la pendiente de la recta que une dicho punto con el correspondiente al máximo electrocapilar.

También de la ecuación (2.2) podemos obtener, manteniendo constante E_{\pm} :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s}\right)_{P,T,E_{\pm}} = -\frac{\Gamma_{\pm}^a}{\nu_{\pm}} \quad (2.12)$$

Así pues, manteniendo constante el potencial aplicado desde un circuito externo (E_+ o E_-) y midiendo el cambio de la tensión interfacial con el potencial químico de la sal, se pueden obtener los excesos interfaciales de aniones o cationes. Este importante resultado abre el camino para la investigación del papel que cationes y aniones juegan en la estructura de la doble capa eléctrica.

2.3. - Modelo de Gouy-Chapman-Stern. -

El estudio termodinámico de la interfase puede proporcionar información acerca de los excesos interfaciales totales, pero no acerca de la distribución espacial de cada componente dentro de la doble capa.

Gouy y Chapman^{7,8} consideran a los iones situados en la capa difusa como cargas puntuales que obedecen la ley de distribución de Boltzmann, y que el trabajo necesario para transportar un mol de iones (de carga z_i) desde el seno de la disolución hasta un punto situado en la capa difusa, cuyo potencial interno es ϕ , viene dado por:

$$W = z_i F \cdot (\phi - \phi_s) \quad \{2.13\}$$

donde ϕ_s representa el potencial interno en el seno de la disolución. Aceptando que el potencial sólo depende de la distancia al electrodo, la concentración de un ion a una distancia x ($x > x_2$) del electrodo viene dada por:

$$C_i(x) = C_i^o \cdot \exp \left\{ - \frac{z_i F}{RT} \cdot [\phi(x) - \phi_s] \right\} \quad \{2.14\}$$

donde C_i^o es su concentración en el seno de la disolución. Por otro lado, la ecuación de Poisson relaciona la variación del gradiente de potencial con la densidad de carga ($\rho(x)$):

$$\rho(x) = - \frac{d}{dx} \left[\epsilon(x) \cdot \frac{d\phi}{dx} \right] \quad \{2.15\}$$

De las ecuaciones {2.14} y {2.15}, suponiendo que la constante dieléctrica, ϵ , es independiente de x , y teniendo en cuenta que:

$$\rho(x) = \sum_i (z_i F C_i(x)) \quad (2.16)$$

se obtiene:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \cdot \left\{ \sum_i \left[z_i C_i^0 \cdot \exp \left[-\frac{z_i F}{RT} \cdot (\phi(x) - \phi_s) \right] \right] \right\} \quad (2.17)$$

Integrando una vez la ecuación (2.17), y haciendo uso de la condición de contorno $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{d\phi}{dx} = 0$, se obtiene:

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \left(\frac{2RT}{\varepsilon} \right)^{1/2} \cdot \left\{ \sum_i C_i^0 \cdot \left[\exp \left[-\frac{z_i F}{RT} \cdot (\phi(x) - \phi_s) \right] - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (2.18)$$

Esta ecuación es el punto de partida para obtener la distribución de potencial en la capa difusa.

2.3.1.- Cálculo del potencial en el OHP en ausencia de adsorción específica.-

De acuerdo con la ecuación (2.18), el campo eléctrico en el OHP, $-\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2}$, viene dado mediante (recordemos que $\phi_2 = \phi(x_2) - \phi_s$):

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} = \pm \left(\frac{2RT}{\varepsilon} \right)^{1/2} \cdot \left\{ \sum_i C_i^0 \cdot \left[\exp \left[-\frac{z_i F}{RT} \cdot \phi_2 \right] - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (2.19)$$

En ausencia de adsorción específica se cumple que $q^M = -q^d$, por lo que:

$$q^M = -\varepsilon \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} \quad (2.20)$$

y la ecuación (2.19) se transforma en:

$$q^M = \pm \left(2RT\varepsilon \right)^{1/2} \cdot \left\{ \sum_i C_i^0 \cdot \left[\exp \left(- \frac{z_i F}{RT} \cdot \phi_2 \right) - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (2.21)$$

Para una sal del tipo MCl_3 , como las estudiadas en este trabajo:

$$q^M = \pm \left(2RT\varepsilon C^0 \right)^{1/2} \cdot \left\{ \exp \left(- \frac{3F}{RT} \cdot \phi_2 \right) + 3 \cdot \exp \left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_2 \right) - 4 \right\}^{1/2} \quad (2.22)$$

donde C^0 es la concentración de la sal en el seno de la disolución. Definiendo $y_2 = \exp \left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_2 \right)$, e introduciendo el valor de ε para disoluciones acuosas a $25^\circ C$ ($\varepsilon = 6.946 \cdot 10^{-12} F \cdot cm^{-1}$), queda:

$$3 \cdot y_2 + y_2^{-3} - 4 = \frac{(q^M)^2}{34.34 C^0} \quad (2.23)$$

con q^M en $\mu C \cdot cm^{-2}$ y C^0 en $mol \cdot dm^{-3}$.

La ecuación {2.23} puede resolverse mediante un proceso iterativo, en el que se toma como solución inicial para $y_2 > 1$:

$$(y_2)_{inic.} = \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{(q^M)^2}{34.34 C^0} + 4 \right] \quad (2.24)$$

o bien, para $y_2 < 1$:

$$(y_2)_{inic.} = \left[\frac{(q^M)^2}{34.34 C^0} + 4 \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

2.3.2.- Carga en la interfase debida a iones adsorbidos no-específicamente.-

El exceso en la concentración de un ion i a una distancia x' ($x' = x - x_2$) del OHP se puede calcular según:

$$C_i(x') - C_i^0 = C_i^0 \cdot \left[\exp\left[-\frac{z_i F}{RT} \cdot (\phi(x') - \phi_s)\right] - 1 \right] \quad (2.26)$$

y su contribución a la densidad de carga en la interfase:

$$q_i^d = z_i F C_i^0 \cdot \int_0^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \cdot \phi\right) - 1 \right] \cdot dx' \quad (2.27)$$

donde $\phi = \phi(x') - \phi_s$.

Despejando dx' mediante la ecuación (2.18), y sustituyendo en la (2.27), resulta:

$$q_i^d = \pm z_i F \left(\frac{\epsilon}{2RT} \right)^{1/2} \cdot C_i^0 \int_{\phi_2}^0 \frac{\exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \cdot \phi\right) - 1}{\left\{ \sum_l C_l^0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{z_l F}{RT} \cdot \phi\right) - 1 \right] \right\}^{1/2}} \cdot d\phi \quad (2.28)$$

Para el tipo de sal que nos ocupa (MCl_3) y a $25^\circ C$:

$$q_+^d = \pm 342.76 \cdot (C^0)^{1/2} \cdot \int_{\phi_2}^0 \frac{\exp\left(-\frac{3F}{RT} \cdot \phi\right) - 1}{\left\{ \exp\left(-\frac{3F}{RT} \cdot \phi\right) + 3 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right) - 4 \right\}^{1/2}} \cdot d\phi \quad (2.29)$$

donde q_+^d viene dado en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, C^0 en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y ϕ_2 en V.

Igualmente:

$$q_-^d = \pm 342.76 \cdot (C^0)^{1/2} \cdot \int_{\phi_2}^0 \frac{\exp(-\frac{F}{RT} \cdot \phi) - 1}{\left\{ \exp(-\frac{3F}{RT} \cdot \phi) + 3 \cdot \exp(\frac{F}{RT} \cdot \phi) - 4 \right\}^{1/2}} \cdot d\phi \quad \{2.30\}$$

2.3.3.- Carga en la interfase debida a iones adsorbidos específicamente.-

La ecuación de electroneutralidad en la interfase (ecuación {2.1}) se puede desglosar en suma de las contribuciones debidas a cationes y aniones de la forma:

$$-q^M = q_+^d + q_-^d + q_+^i + q_-^i \quad \{2.31\}$$

Si suponemos que no existe más que adsorción específica de aniones, ésta puede ser determinada por:

$$q_-^i = -(q^M + q_+^d + q_-^d) \quad \{2.32\}$$

pero en esta ecuación no conocemos inicialmente ni q_+^d ni q_-^d , y no pueden hallarse por las ecuaciones {2.29} y {2.30} pues tampoco conocemos el valor de ϕ_2 . El problema se resuelve identificando el exceso interfacial experimental del catión (Γ_+^a) con el exceso calculado por la ecuación {2.29}, es decir:

$$z_+ F \Gamma_+^a = q_+^d \quad \{2.33\}$$

conocido q_+^d , a partir de la ecuación {2.29} se puede obtener ϕ_2 , que aparece en uno de los límites de la integral y, una vez determinado ϕ_2 , es posible determinar q_-^d mediante la ecuación {2.30}, y en definitiva q_-^i a través de {2.32}.

Si, por el contrario, suponemos que sólo existe adsorción específica de cationes, el proceso es similar.

2.4. - Contribución del disolvente al exceso interfacial. -

De acuerdo con la ecuación {2.3}, el exceso interfacial relativo al agua de un catión viene dado por:

$$\Gamma_+^a = \Gamma_+ - \frac{X_+}{X_a} \cdot \Gamma_a = \Gamma_+ - \frac{C_+^0}{C_a^0} \cdot \Gamma_a \quad \{2.34\}$$

donde X_i y C_i^0 representan la fracción molar y la concentración molar del componente i en el seno de la disolución.

De la ecuación {2.34} se puede deducir que un exceso interfacial del agua (Γ_a) positivo provoca un descenso en el exceso interfacial relativo del catión, y dicho descenso es tanto mayor cuanto mayor es la concentración de la sal en el seno de la disolución (C_+^0).

La ecuación {2.34} se puede reescribir de la forma:

$$\Gamma_+^a = \int_0^{\infty} \left(C_+ - \frac{C_+^0}{C_a^0} \cdot C_a \right) \cdot dx \quad \{2.35\}$$

donde C_+ y C_a representan la concentración molar de catión y agua a una distancia x de la superficie del electrodo.

Si la distancia de máxima aproximación para el catión es x_2 , conviene dividir la integral en dos partes^o:

$$\Gamma_+^a = \int_0^{x_2} \left(- \frac{C_+^0}{C_a^0} \cdot C_a \right) \cdot dx + \int_{x_2}^{\infty} \left(C_+ - \frac{C_+^0}{C_a^0} \cdot C_a \right) \cdot dx \quad \{2.36\}$$

En la teoría de Gouy-Chapman se admite

implícitamente que $C_a = C_a^0$, y la segunda integral se convierte en :

$$\int_{x_2}^{\infty} (C_+ - C_+^0) \cdot dx = \frac{q_+^d}{3F} \quad (2.37)$$

La primera integral se asocia a la presencia de moléculas de agua entre el OHP y el electrodo, en una zona inaccesible a los cationes hidratados. Suponiendo que la concentración del agua en la capa interna fuera similar a la del agua en el seno de la disolución:

$$\int_0^{x_2} \left(-\frac{C_+^0}{C_a^0} \cdot C_a \right) \cdot dx = -\int_0^{x_2} \frac{C_+^0}{C_a^0} \cdot C_a^0 \cdot dx = -C_+^0 \cdot x_2 \quad (2.38)$$

Así pues, tenemos que:

$$\Gamma_+^a = \frac{q_+^d}{3F} - x_2 \cdot C_+^0 \quad (2.39)$$

Consideremos ahora la posibilidad de que entre el metal y el OHP existan aniones adsorbidos específicamente, de forma que las moléculas de agua tengan menos sitios donde adsorberse. Definimos el grado de recubrimiento (θ) de la superficie metálica como:

$$\theta = \frac{q_-^i}{q_{\max}^i} \quad (2.40)$$

donde q_-^i es la carga debida a iones adsorbidos específicamente y q_{\max}^i es la carga correspondiente a un

recubrimiento total de la superficie metálica. Así pues, la fracción de la superficie metálica que queda libre para las moléculas de agua es $1-\theta$, y la ecuación (2.39) debe reescribirse como¹⁰:

$$\Gamma_+^a = \frac{q_+^d}{3F} - (1-\theta) \cdot x_2 \cdot C_+^o \quad (2.41)$$

y, por tanto:

$$q_+^d = 3F\Gamma_+^a + 3F(1-\theta) \cdot x_2 \cdot C_+^o \quad (2.42)$$

Esta ecuación permite calcular la carga debida a cationes en la capa difusa, a partir de los excesos interfaciales relativos al agua y asignando una distancia razonable entre el OHP y el electrodo. Existen evidencias experimentales¹⁰ en favor de un valor de x_2 próximo a los 0.3 nm, y que depende en cierta medida de la densidad superficial de carga sobre el metal y del tipo de electrolito considerado.

El cálculo de q_-^l a partir de la ecuación (2.42), requiere un proceso iterativo en el que inicialmente se estima θ suponiendo que $q_+^d \simeq 3F\Gamma_+^a$.

2.5. -Antecedentes bibliográficos. -

2.5.1. -Adsorción de haluros. -

Desde los trabajos iniciales de Gouy¹¹, buena parte del desarrollo teórico de la Electroquímica Interfacial ha estado ligado a la justificación de las características electrocapilares de los haluros alcalinos.

El primer análisis detallado de la estructura de la capa interna fue realizado por Grahame¹², a partir de medidas de capacidad diferencial de la interfase entre mercurio y disoluciones acuosas de KI. De su estudio se desprendía que la capacidad integral de la capa interna obtenida en presencia de KI era independiente de la cantidad de I^- adsorbido, y coincidía con la obtenida en disoluciones de KF, en las que se admitía la ausencia de adsorción específica del anión.

La comparación entre el comportamiento electrocapilar de las disoluciones de KF y KI dió lugar a una imagen de la capa interna en la que el anión adsorbido específicamente se comportaba como una carga puntual situada en un plano bien definido, y cuya presencia no ejercía influencia sobre el espesor o la constante dieléctrica de la capa interna. Actualmente, esta visión simplificada de la interfase continúa siendo un punto de partida útil en el estudio de situaciones más complicadas.

Se ha observado que la tendencia a una mayor adsorción específica aumenta en la serie de los haluros

según: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. La sencillez estructural de estos aniones permite correlacionar fácilmente sus propiedades electrocapilares con el radio iónico o el grado de solvatación¹³, abriendo así una vía al estudio microscópico de las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-sustrato involucradas en la adsorción específica.

Aunque existe alguna evidencia en favor de la adsorción específica del ion fluoruro^{14,15} especialmente cuando la carga sobre el metal se hace suficientemente positiva, las disoluciones de los fluoruros de sodio y potasio se han utilizado como ejemplo de electrolitos no adsorbidos específicamente, en la comprobación experimental del modelo de interfase propuesto por Grahame², y en la estimación de la adsorción específica de otros aniones por el método de Hurwitz-Parsons¹⁶.

La adsorción específica de los haluros se ha investigado a partir de disoluciones de una sola sal^{11,12,14,17-25}, y a partir de disoluciones que contienen una mezcla de dos sales, y cuya fuerza iónica se mantiene constante mediante la adición de fluoruro^{16,26-28}.

En general, la adsorción de Cl^- , Br^- y I^- (tal vez con la excepción de las disoluciones de KBr) puede describirse por medio de una isoterma de virial, modificada con la inclusión de un término de Boltzmann que relaciona la concentración de adsorbato en el OHP y en el seno de la disolución²⁹.

Aunque el mismo tipo de isoterma puede describir

la adsorción a partir de disoluciones de una sal y de una mezcla salina con catión común, sólo en el caso de la adsorción de I^- , los parámetros de la isoterma son comunes a ambos tipos de disoluciones²⁸. Sin embargo, esta coincidencia debe analizarse con precaución ya que desde un punto de vista más general aparece más como la excepción que como la regla (por ejemplo, el estudio de la adsorción de NO_3^- da lugar a discrepancias^{30,31} similares a las encontradas en el caso de Br^- y Cl^-). Además, desde un punto de vista teórico, el modelo electrostático de interfase más reciente de Levine³² establece una interrelación entre los parámetros de la isoterma y los componentes de la capacidad integral, que a su vez dependen del tipo de disolución utilizado.

2.5.2. -Influencia del catión sobre la adsorción del anión. -

A pesar del elevado número de publicaciones dedicadas al estudio de la adsorción iónica en la interfase mercurio/disolución de electrolito, en muy pocas se ha analizado el papel que puede jugar el catión no adsorbido específicamente sobre la adsorción específica del anión que le acompaña.

La existencia de una influencia de este tipo puede adivinarse a partir de la correlación establecida por Grahame³³ entre el radio hidratado del catión y la capacidad integral de la capa interna, en ausencia de adsorción específica. La capacidad integral está directamente

relacionada con el espesor de la capa interna, de forma que una variación del radio hidratado del catión modifica la distribución de potencial en la capa interna, y en particular el potencial en el plano de adsorción del anión.

Barradas y Herman²³ encontraron diferencias muy marcadas entre la adsorción específica de Cl^- determinada a partir de disoluciones de KCl ¹⁹, y la obtenida en presencia de LiCl . Aunque un estudio posterior²⁴ demostró que la mayor parte de estas diferencias tenían su origen en errores experimentales, parece bien establecido^{20,24,34} que la adsorción específica de Cl^- , a una densidad de carga sobre el metal y concentración dadas, decrece en el orden: $\text{CsCl} > \text{RbCl} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$.

Fawcett y col.^{35,36} han llevado a cabo un estudio detallado de la repercusión que la substitución de Na^+ por K^+ ejerce sobre la adsorción de NO_3^- , en mezclas MNO_3 $x\text{M} + \text{MF}$ $(0.2 - x)\text{M}$, y de I^- , en mezclas MI $x\text{M} + \text{MF}$ $(0.25 - x)\text{M}$. En ambos casos la adsorción es mayor en presencia de K^+ . Este resultado puede justificarse mediante argumentos puramente electrostáticos aceptando una mayor proximidad entre el IHP y el OHP cuanto menor sea el radio hidratado del catión del electrolito soporte.

En cualquier caso, conviene indicar que la magnitud de la influencia del catión es pequeña, y frecuentemente inferior al error experimental asociado a los excesos interfaciales.

2.5.3.- Disoluciones acuosas de LaCl_3 y AlCl_3 .-

A la hora de analizar desde un punto de vista microscópico el comportamiento de magnitudes termodinámicas interfaciales, tales como la tensión o los excesos interfaciales, es importante conocer la naturaleza de las especies químicas presentes en cada fase del sistema.

Para nuestros propósitos bastará con modelar la fase metálica en forma de una red de núcleos atómicos cargados positivamente y una nube de electrones de valencia cargados negativamente; el resultado del balance entre estos dos tipos de carga dará lugar a la densidad superficial de carga sobre el metal.

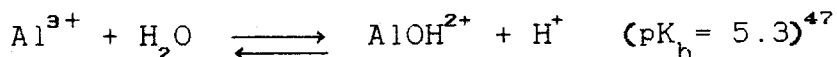
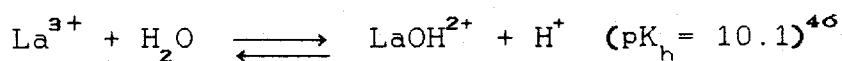
La fase acuosa, en cambio, requiere una mayor atención a la hora de determinar las especies cargadas (o neutras) que se originan por disolución de una sal, ya que los iones que forman la sal pueden reaccionar entre sí (formación de complejos) o con el disolvente (hidrólisis). La tendencia a participar en este tipo de reacciones se incrementa con la carga de las especies disueltas, y aunque el anión cloruro no plantea dificultades en este sentido por sí mismo, no puede asegurarse lo mismo, en principio, respecto a los cationes La^{3+} y Al^{3+} .

Estudios realizados utilizando técnicas espectroscópicas de RMN^{37,38} y de difracción de rayos X^{39,40}, indican que el catión La^{3+} se encuentra en disolución rodeado de una primera capa de 8 moléculas de agua a una distancia de ≈ 0.25 nm, situadas en los vértices de un cubo,

en cuyo centro se sitúa el La^{3+} . Los iones cloruro se sitúan en la segunda capa de hidratación, excluyéndose así la posibilidad de una interacción química directa entre La^{3+} y Cl^- , aún en presencia de concentraciones elevadas de este último. Esto mismo ocurre en las disoluciones de AlCl_3 ^{41,42} en las que el catión se encuentra rodeado de 6 moléculas de agua en la primera capa de solvatación, con geometría octaédrica⁴³, a una distancia de $\approx 0.19 \text{ nm}$ ⁴⁴.

Aunque el análisis de los espectros de las disoluciones antes indicados no ponen de manifiesto la presencia de especies hidrolizadas, existe evidencia experimental, a través de valoraciones potenciométricas, en favor de la existencia de especies poliméricas cuando se fuerza la hidrólisis mediante la adición de una base. Afortunadamente, el carácter ácido de las disoluciones de AlCl_3 y LaCl_3 previene la formación de dichas especies⁴⁵.

Este mismo carácter ácido ($\text{pH} \leq 5$ para LaCl_3 y $\text{pH} \leq 4$ para AlCl_3) es indicativo de la presencia de los equilibrios de hidrólisis:



Las concentraciones de equilibrio de LaOH^{2+} son despreciables, mientras que las de AlOH^{2+} , calculadas a partir de medidas del pH de las disoluciones, oscilan entre el 6% (cuando $C=0.01\text{M}$) y el 0.01% (cuando $C=2.0\text{M}$) de la concentración total de aluminio..

En cualquier caso, se ha comprobado que la adición de HCl ($10^{-2}M$) a las disoluciones de $AlCl_3$ no altera los valores de la capacidad diferencial. En consecuencia, parece justificada la omisión de la especie $AlOH^{++}$ en el análisis de nuestros resultados experimentales.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Reactivos. -

Las disoluciones de LaCl_3 y AlCl_3 se han obtenido a partir de los reactivos comerciales $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Fluka puriss. p.a. (mím. 99.99%) y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck Puriss. (mín. 99%).

El agua utilizada se obtuvo de un sistema MILLIPORE MILLI-Q Water System, y poseía una conductividad menor que $1.0 \mu\text{mho} \cdot \text{cm}$.

El mercurio necesario para la preparación de los electrodos se lavó previamente con una disolución al 10% de HNO_3 que contenía $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; simultáneamente se burbujeaba aire a través del mercurio para oxidar y disolver metales amalgamados. Esta operación se realizó durante varios días. A continuación se lavó el mercurio con agua destilada, y por último fue secado, filtrado y destilado tres veces bajo vacío.

Antes de realizar cualquier experimento, se eliminó el oxígeno disuelto haciendo burbujear a través de la disolución nitrógeno (tipo U, presaturado con la misma disolución) durante al menos veinte minutos. En el transcurso de cada medida, se mantuvo el paso de nitrógeno sobre la disolución.

3.2. - Células y electrodos. -

3.2.1. - Células. -

Para las medidas de capacidad, se ha utilizado una célula AMEL mod. 494 con capacidad para unos 100 cm³, provista de una camisa a través de la que se recirculó agua procedente de un termostato VEB PRUFGERATE-WERK NBE, controlándose de esta manera la temperatura en $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. El cierre hermético de la célula se consigue con un tapón de cinco bocas con aberturas estandarizadas, para admitir la entrada simultánea del electrodo de trabajo, electrodo de referencia, contacto con el electrodo auxiliar, entrada y salida de nitrógeno y termómetro.

La célula utilizada en la determinación de la tensión interfacial posee características similares a las que acabamos de describir, excepción hecha de su geometría, ya que en este caso la célula era cúbica con objeto de no distorsionar la observación óptica del capilar.

Para las medidas de potencial de electrodo reversible a cloruro se ha utilizado una célula con tres bocas estandarizadas que se sumergía en un baño termostático a $25 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

3.2.2. - Electrodos. -

Como electrodo de trabajo se utilizó, en las medidas de capacidad diferencial, uno de gotas de mercurio

construido mediante el estiramiento de un capilar Radiometer B-400. El estirado tiene como finalidad disminuir el apantallamiento de la gota por las paredes del capilar⁴⁸. El capilar utilizado poseía un tiempo de goteo de 10 a 15 segundos, según la disolución y la altura del depósito de mercurio.

El electrodo auxiliar estaba constituido por un pozo de mercurio conectado al exterior de la célula a través de un contacto de platino.

Como electrodo de referencia se utilizó uno de calomelanos saturado Ingold mod. 303N/S.

Las medidas de potenciales del máximo electrocapilar se realizaron en la misma célula de medida de capacidades diferenciales, con ayuda de un electrodo de vena de mercurio, formado por un capilar de vidrio de aproximadamente 1 mm de diámetro interno, uno de cuyos extremos se ha estirado hasta unos 0.1 mm de diámetro interno, y es el que se introduce en la disolución; el otro extremo está soldado a un depósito cilíndrico del mismo vidrio. El depósito está provisto de un hilo de platino que permite el contacto eléctrico con el mercurio desde el exterior, y en cuya parte superior se abre una boca para carga y descarga del mercurio (figura 3.1). A través de esta boca se aplica nitrógeno a presión durante la realización de la medida.

Todas las experiencias se han realizado a una temperatura de $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$.

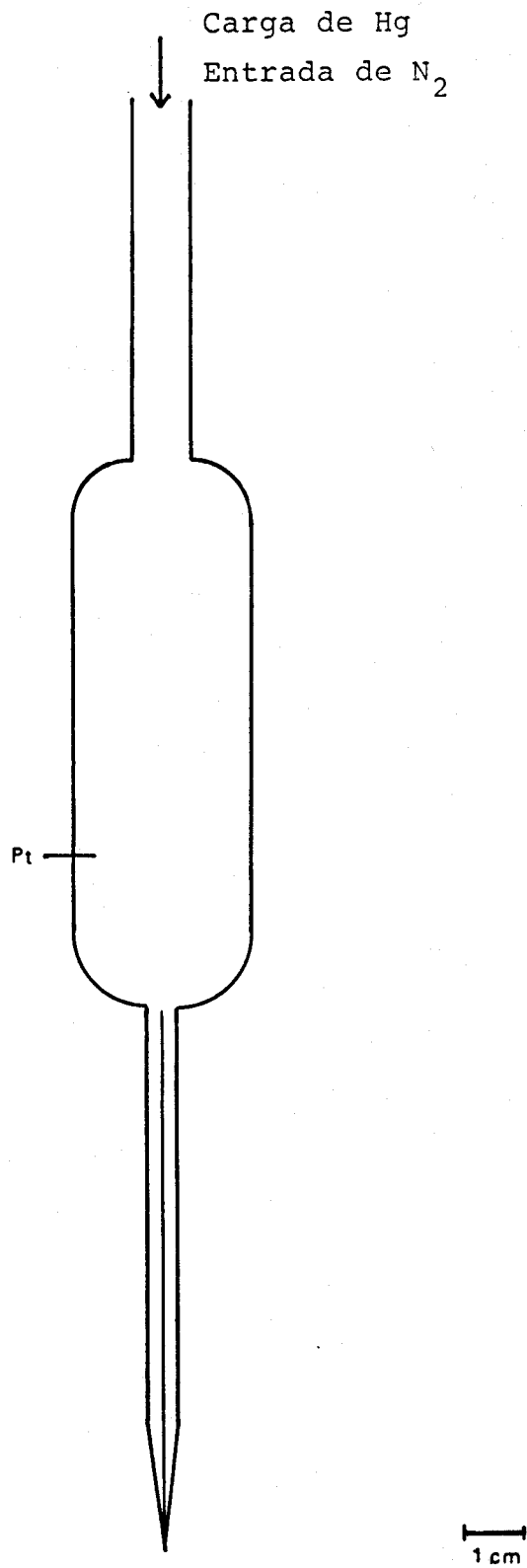


Figura 3.1 Electrodo de vena de mercurio.

3.3. - Densidad de las disoluciones. -

La densidad de las disoluciones se ha determinado⁴⁹ con un sistema modular compuesto por:

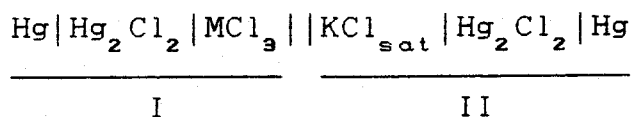
- Célula PAAR DMA 602
- Densímetro PAAR DMA 60
- Termómetro digital PAAR DT 100-20
- Unidad intercambiadora de calor TECAM 1000
- Termostato TECHNE CIRCULATOR C-400

La temperatura de las disoluciones se fijó en $25 \pm 0.04^\circ \text{C}$.

El error estimado en las medidas de densidad es de $\pm 0.01\%$.

3.4. - Potencial de electrodo reversible al ion cloruro. -

Con objeto de referir los potenciales a una escala en la que el electrodo de referencia fuese reversible a un ion de la disolución (cloruro), se construyeron las pilas según el esquema:



donde M indica La o Al.

En la construcción del semielemento I se añadió

una capa de aproximadamente 1 mm de espesor de pasta de calomelanos, sobre mercurio seco, y sobre esta mezcla se virtió la disolución de MCl_3 . Tras hacer burbujear nitrógeno a través de la disolución y termostatar a $25 \pm 0.2^\circ C$ durante una hora, se introducía el electrodo de referencia (semielemento II) y al cabo de aproximadamente otra hora, se medía la diferencia de potencial entre ambos semielementos con un voltímetro digital KEITHLEY 178, comprobando la independencia con el tiempo del valor medido.

El error estimado en la medida de la fuerza electromotriz de la pila es de ± 0.5 mV.

3.5.-Tensión interfacial en el máximo electrocapilar.-

Las medidas de tensión interfacial se llevaron a cabo por el método de máxima presión de burbuja⁵⁰, en el que se determina la presión mínima necesaria para hacer aparecer una gota de mercurio en el extremo de un capilar en forma de U. El electrómetro capilar utilizado (figura 3.2) consta fundamentalmente de una columna de mercurio (1), unida al capilar en U (2) y cuya altura puede variarse con ayuda de un tornillo micrométrico (3).

Las alturas, de la columna de mercurio, de la disolución y del extremo del capilar, fueron medidas mediante un catetómetro (4) con una resolución de 0.05 mm.

La diferencia de potencial entre el electrodo de

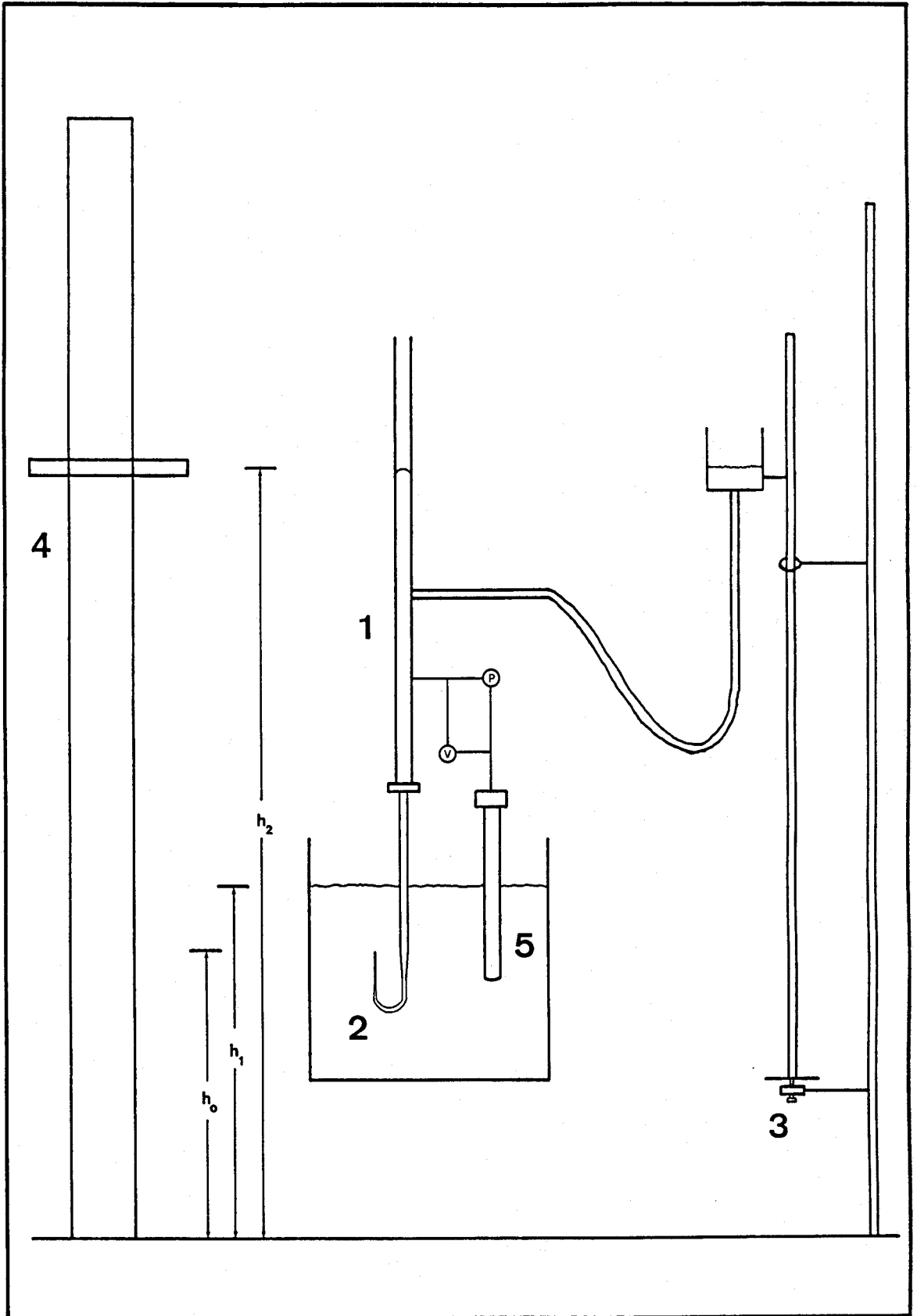


Figura 3.2 Esquema del electrómetro capilar

referencia (5) y el capilar, correspondiente al máximo electrocapilar, se impuso mediante un potenciómetro W.G. PYE 7569/P (P). Esta diferencia de potencial se midió con ayuda de un voltímetro digital FLUKE 8030A (V).

De acuerdo con la ecuación de Young-Laplace, que relaciona la diferencia de presión hidrostática entre dos fases con los radios de curvatura principales y con la tensión interfacial de la interfase, la presión máxima aplicada en este proceso debe corresponder al menor radio de la burbuja, es decir, al radio del capilar. Si al valor de esta presión le restamos la presión hidrostática en el extremo sumergido del capilar, obtenemos el valor de la diferencia de presión (ΔP) a que debe estar sometido el mercurio en el extremo del capilar para que se forme la gota (burbuja), de forma que:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.1)$$

donde R es el radio del capilar y γ la tensión interfacial de la interfase mercurio/disolución. Por tanto, conocido el radio del capilar e ΔP , podemos determinar fácilmente γ .

El valor de ΔP puede obtenerse a partir de las alturas de la disolución y la columna de mercurio sobre el extremo del capilar (ver figura 3.2), según:

$$\Delta P = \rho_1 \cdot g \cdot \left[(h_2 - h_1) - \frac{\rho_0}{\rho_1} \cdot (h_1 - h_0) \right] \quad (3.2)$$

donde g es la aceleración debida a la gravedad ($980.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$), ρ_1 la densidad del mercurio, ρ_0 la densidad de la

disolución, h_0 la altura del extremo del capilar, h_1 la altura de la disolución y h_2 la altura de mercurio mínima para producir la salida de éste por el capilar.

El radio del capilar se determinó indirectamente mediante un calibrado con una disolución de Na_2SO_4 0.05M, y teniendo en cuenta que en este caso $\gamma = 426.2 \pm 0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ en el potencial del máximo electrocapilar (-0.459 V/SCE)⁵¹.

Después de realizar cada medida, el capilar se lavaba con HNO_3 al 10%. El proceso de calibrado se repitió cada 4 medidas para comprobar la constancia del radio del capilar. El valor medio del radio del capilar fue de $1.8958 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, y las variaciones inferiores al 0.05%.

Las tensiones interfaciales medidas tienen un error estimado en $\pm 0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

3.6. -Potencial del máximo electrocapilar.-

La determinación del potencial del máximo electrocapilar (E_{mec}) se realizaba en la misma disolución y célula en que se medirían las capacidades diferenciales, con ayuda de un electrodo de vena de mercurio.

En el proceso de medida se conecta el depósito de mercurio a una bombona de nitrógeno, y se va aumentando poco a poco la presión del nitrógeno, de forma que este aumento de presión provoca un flujo mayor de mercurio a través del capilar, hasta originarse una vena líquida de

mercurio que se rompe en pequeñas gotitas en la disolución. En este momento, la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y la vena de mercurio es independiente de la presión aplicada, y corresponde al potencial del máximo electrocapilar⁵². La diferencia de potencial se determinó con un voltímetro KEITHLEY mod. 178, y la precisión de esta medida se ha estimado en ± 0.5 mV.

3.7. -Capacidad diferencial.-

Las medidas de capacidad diferencial se realizaron con un puente de impedancias, según diseño de J.H. Sluyters⁵³ (figura 3.3). El puente incluye la célula (C) en uno de sus brazos (1); en otro (2) se encuentra una década de capacidades General Radio mod. 1423A y una década de resistencias General Radio mod. 1433K conectadas en serie. Los otros dos brazos del puente (3 y 4) están formados por dos décadas de resistencias H.W. Sullivan. La señal de alterna, con una amplitud pico a pico de 8 mV y 700 Hz de frecuencia, se generó por medio de un oscilador General Radio mod. 1316. La diferencia de potencial de alterna entre los puntos A y B se amplifica y filtra mediante un amplificador sintonizado General Radio mod. 1238 (A.S.) y finalmente se observa la señal en la pantalla de un osciloscopio Philips PM 3232 (O).

Variando la resistencia y la capacidad del brazo 2 del puente, podemos anular la señal en el momento en que

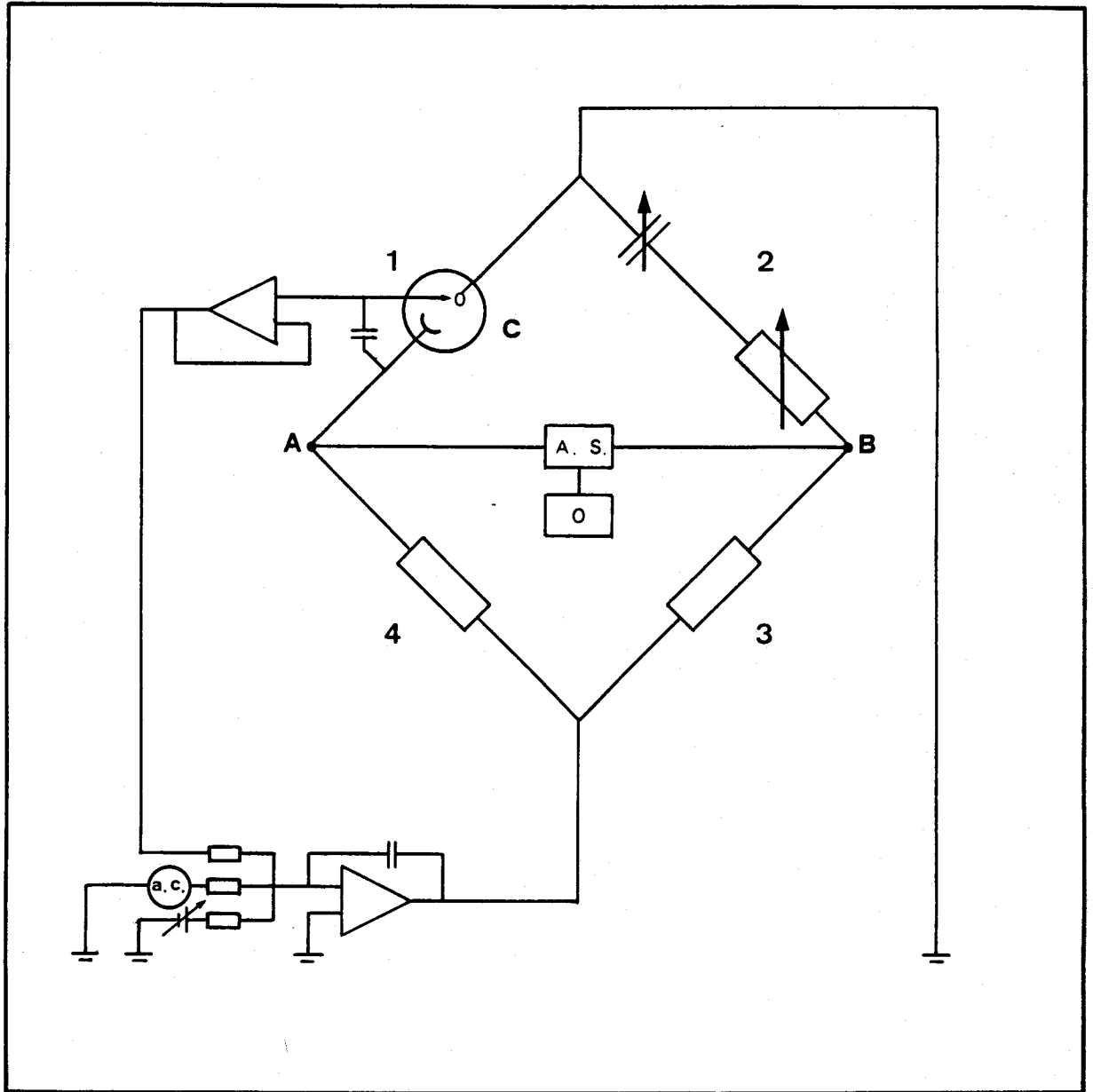


Figura 3.3 Esquema del puente de impedancias

se desprende la gota de mercurio en la célula. El valor de capacidad obtenido es la capacidad diferencial de la interfase mercurio/disolución.

Para el control mecánico del tiempo de goteo, se utilizó un sistema Radiometer mod. DLT1, ajustando el tiempo de goteo a unos 4 s.

Con objeto de obtener valores de la capacidad diferencial por unidad de área, se calculó el área de la gota de mercurio mediante:

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot \left(\frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \quad \{3.3\}$$

donde m es la masa de la gota y ρ la densidad del mercurio. A 25°C:

$$A = 0.8516 \cdot m^{2/3} \quad \{3.4\}$$

con m en gramos y A en cm².

La masa de la gota se determinó pesando tres muestras de 10 gotas.

La diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo se midió con un voltímetro digital FLUKE 8030A.

En la figura 3.4 se pueden comparar algunos valores obtenidos en disoluciones de KCL con los publicados por Grahame⁵⁴, apareciendo éstos últimos más altos que los nuestros en la región del máximo de la curva. Las diferencias llegan a ser del 2% pero disminuyen al aumentar la concentración, como ocurre a otros autores⁵⁵. En el resto de la curva el acuerdo es muy bueno, y las diferencias

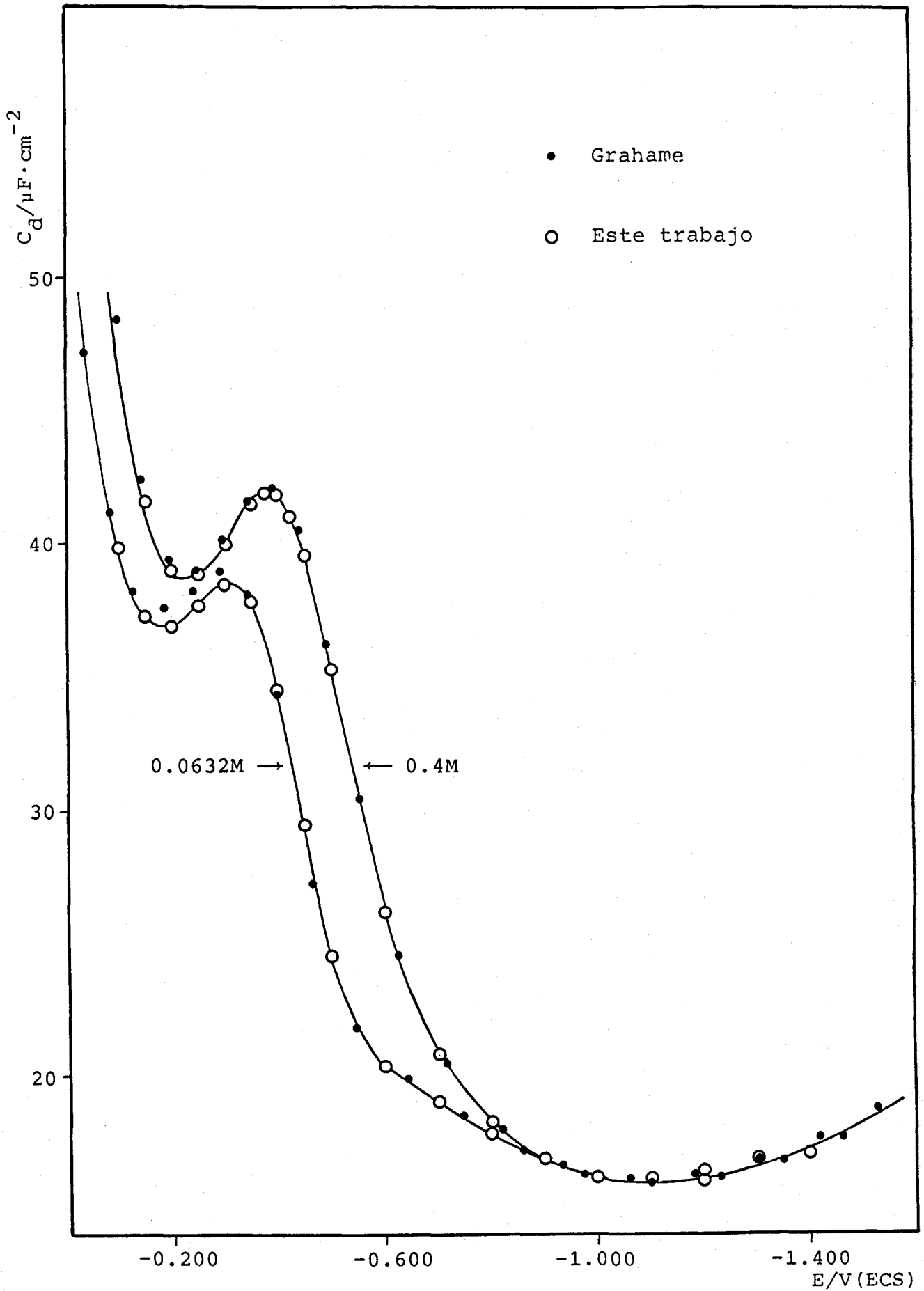


Figura 3.4 Capacidad diferencial de KCl

entran dentro del error aleatorio de los puntos, del orden del 0.5%.

4.- RESULTADOS

4.1 Densidad de las disoluciones. -

La densidad de las disoluciones se muestra en la tabla 4.1, junto con las concentraciones molales obtenidas a partir de ellas. Se han representado gráficamente en la figura 4.1.

TABLA 4.1

C^a	$\rho_{\text{LaCl}_3}^b$	$m_{\text{LaCl}_3}^c$	$\rho_{\text{AlCl}_3}^b$	$m_{\text{AlCl}_3}^c$
0.010	998.9	0.010	998.2	0.010
0.025	1002.8	0.025	1000.0	0.025
0.050	1008.5	0.050	1003.0	0.050
0.10	1019.7	0.10	1008.8	0.10
0.25	1052.6	0.25	1026.2	0.25
0.50	1105.6	0.51	1053.7	0.51
1.00	1210.5	1.04	1107.3	1.03
1.50	1314.2	1.58	1159.5	1.56
2.00	1418.8	2.16	1210.5	2.12

a) en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b) en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

c) en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

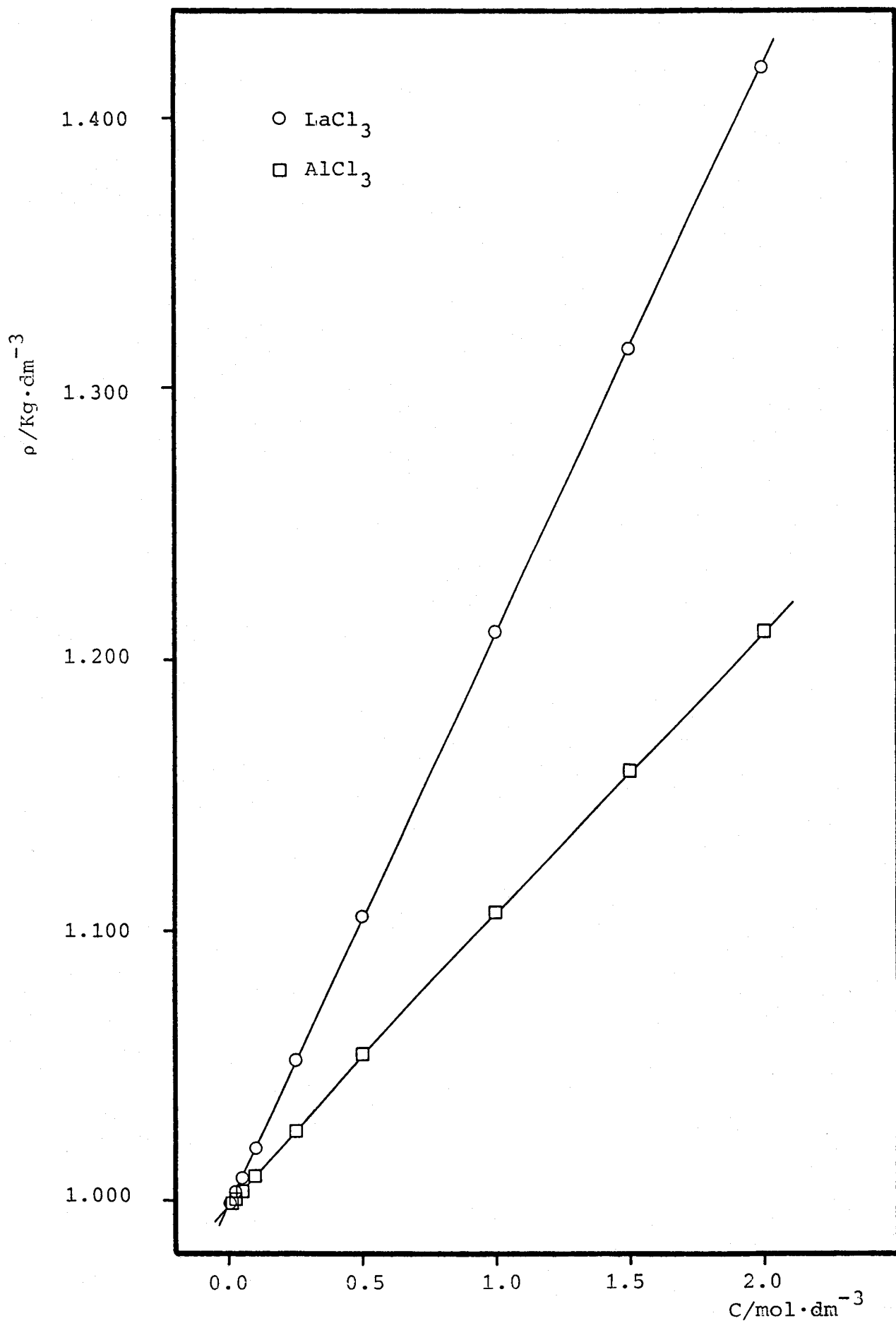


Figura 4.1 Densidad de las disoluciones

4.2. -Coeficientes de actividad iónicos medios.-

Se obtuvieron mediante las ecuaciones de Pitzer⁵⁶, utilizando los parámetros β_0 , β_1 y C^ϕ publicados para LaCl_3 ⁵⁷ ($\beta_0 = 5889$, $\beta_1 = 5.6$ y $C^\phi = 0.02383$) y AlCl_3 ⁵⁸ ($\beta_0 = 0.6993$, $\beta_1 = 5.8446$ y $C^\phi = 0.00273$). Los resultados fueron:

TABLA 4.2

LaCl_3	
$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	γ_{\pm}
0.010	0.550
0.025	0.453
0.050	0.390
0.10	0.338
0.25	0.287
0.51	0.281
1.04	0.372
1.58	0.591
2.16	1.014

TABLA 4.3

AlCl_3	
$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	γ_{\pm}
0.010	0.555
0.025	0.461
0.050	0.403
0.10	0.357
0.25	0.323
0.51	0.352
1.03	0.599
1.56	1.298
2.12	3.245

TABLA 4.4

Mezclas $x\text{LaCl}_3 + (0.1-x)\text{AlCl}_3$

$x/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$(\gamma_{\pm})_{\text{LaCl}_3}$	$(\gamma_{\pm})_{\text{AlCl}_3}$
0.0010	0.346	0.357
0.0025	0.346	0.357
0.0050	0.346	0.357
0.010	0.345	0.356
0.025	0.344	0.355
0.050	0.342	0.353
0.10	0.338	0.348

4.3. -Capacidad diferencial.-

Las curvas de capacidad diferencial se han determinado a intervalos de 25 mV, y en el rango de potenciales de 0 a -1.6 V (respecto a ECS), para las disoluciones de sales simples LaCl_3 y AlCl_3 . En el caso de mezclas LaCl_3 - AlCl_3 el rango de potenciales estudiado ha sido de -0.400 a -1.600 V(ECS).

A potenciales superiores a 0.0 V (ECS) los valores de C_d no pueden ser medidos con nuestro dispositivo experimental debido a su alto valor, y a potenciales menores a -1.6 V tiene lugar la reducción del Al^{3+} .

El intervalo de concentraciones estudiado también ha sido limitado por las medidas de C_d puesto que a concentraciones inferiores a 0.01M empiezan a ser significativos los efectos de dispersión con la frecuencia, como puede verse en las figuras 4.2 y 4.3, y la extrapolación a frecuencia cero requiere medidas a muy baja frecuencia⁵⁹ difíciles de obtener con nuestro dispositivo experimental.

En las figuras 4.4 y 4.5 se han representado las curvas de C_d frente al potencial para las disoluciones de LaCl_3 y AlCl_3 , y en las tablas 4.5, 4.6 y 4.7 se incluyen todos los resultados.

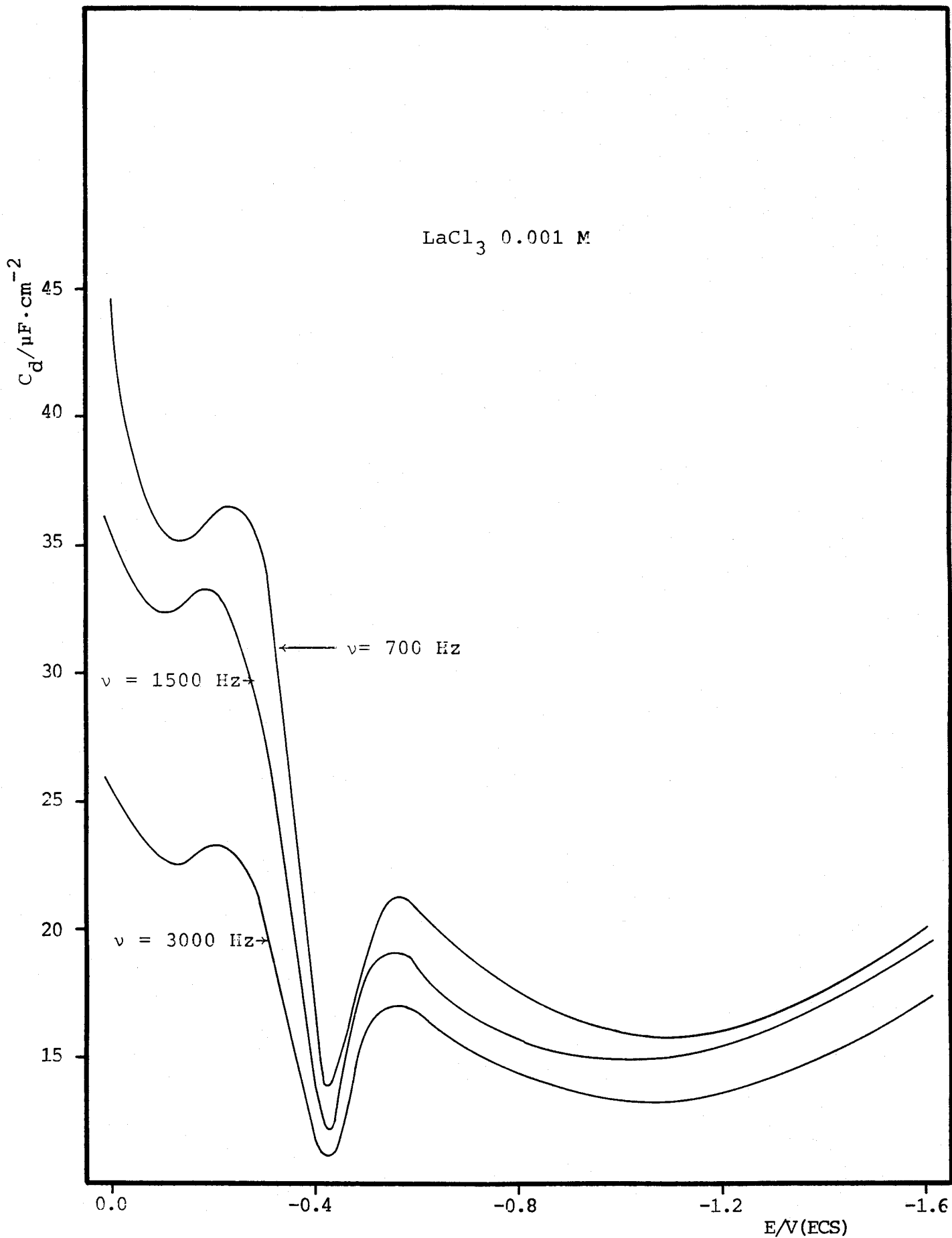


Figura 4.2 Dispersión con la frecuencia de la capacidad diferencial

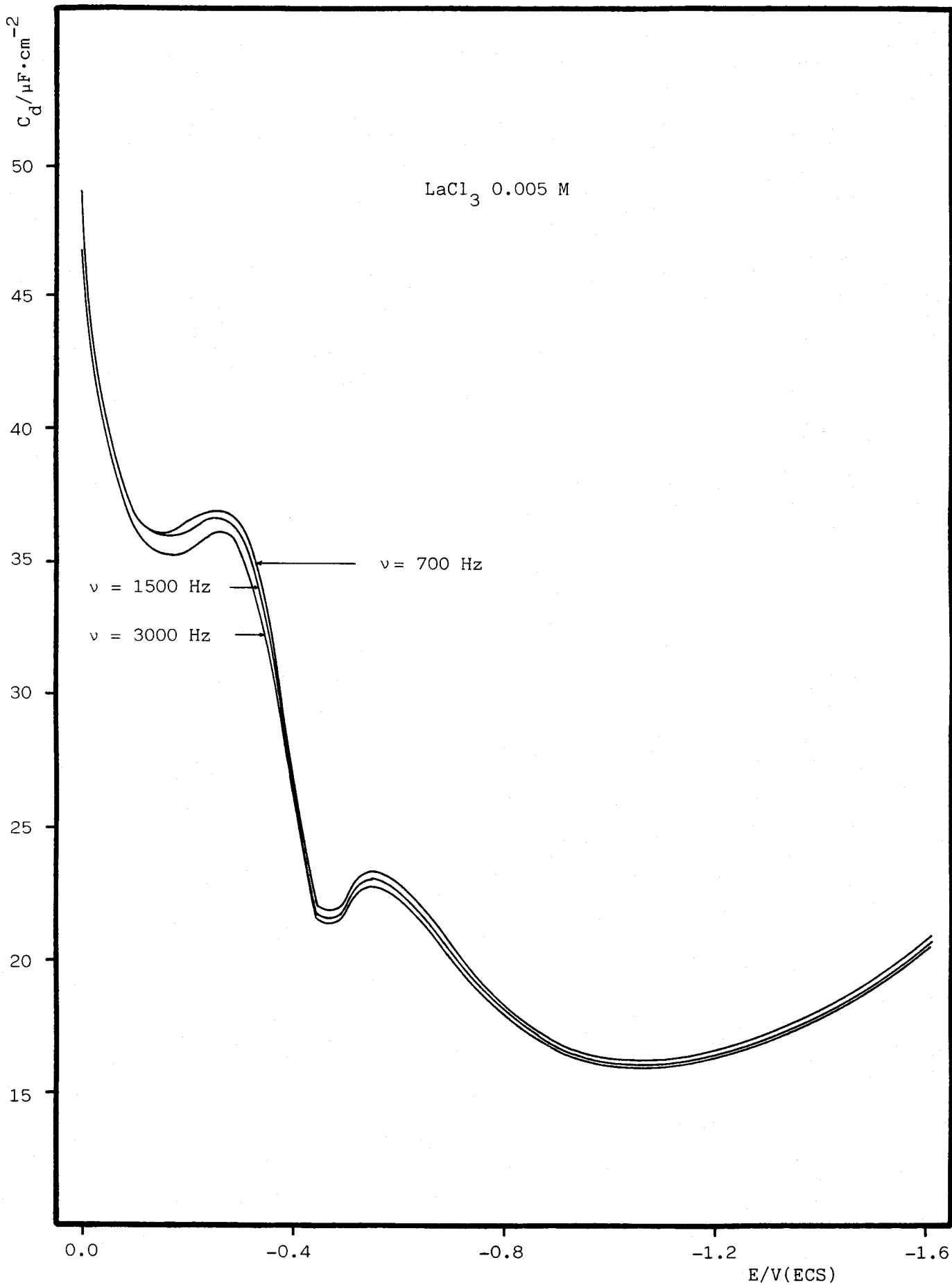


Figura 4.3 Dispersión con la frecuencia de la capacidad diferencial

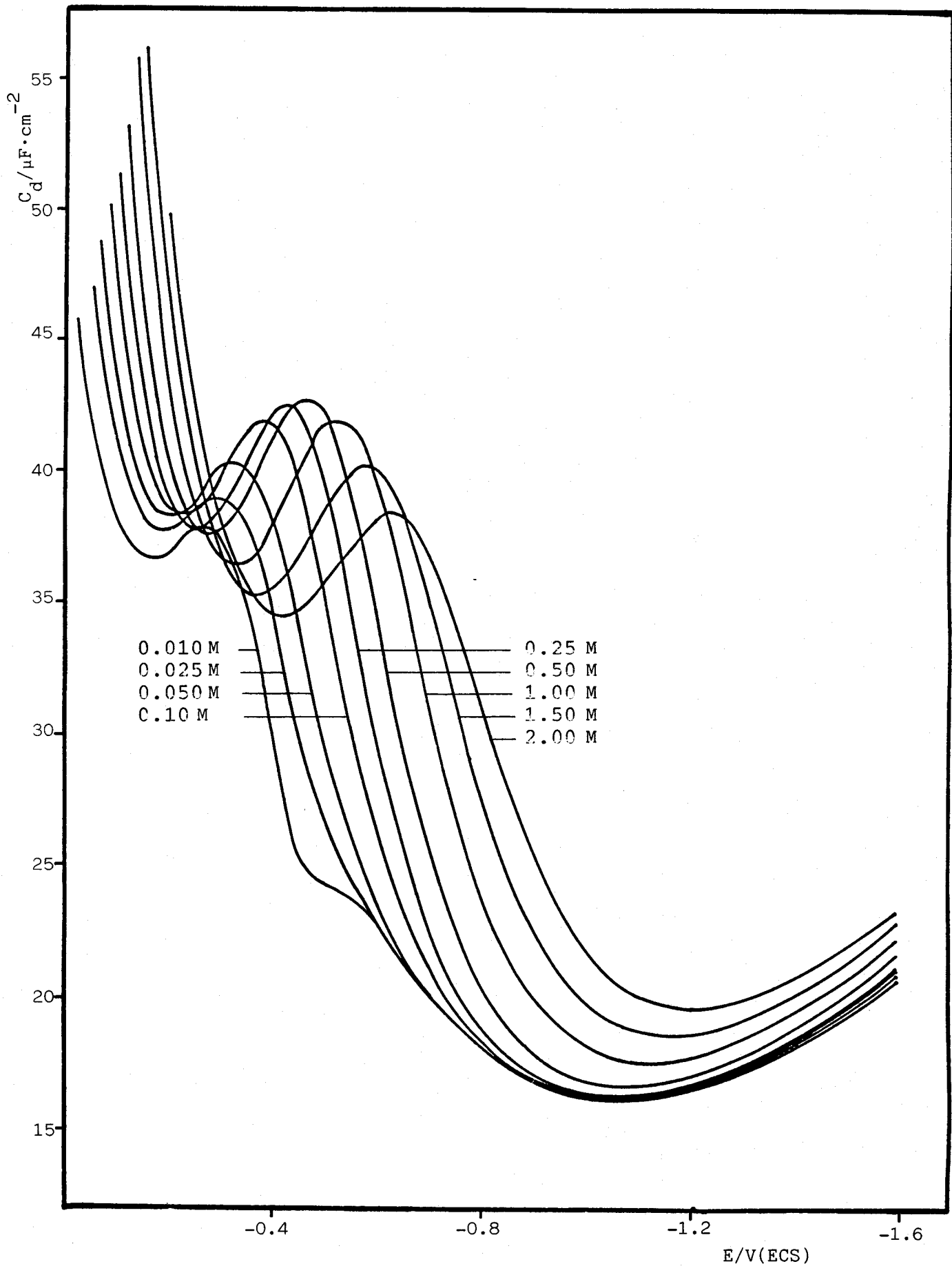


Figura 4.4 Curvas de capacidad diferencial de LaCl_3

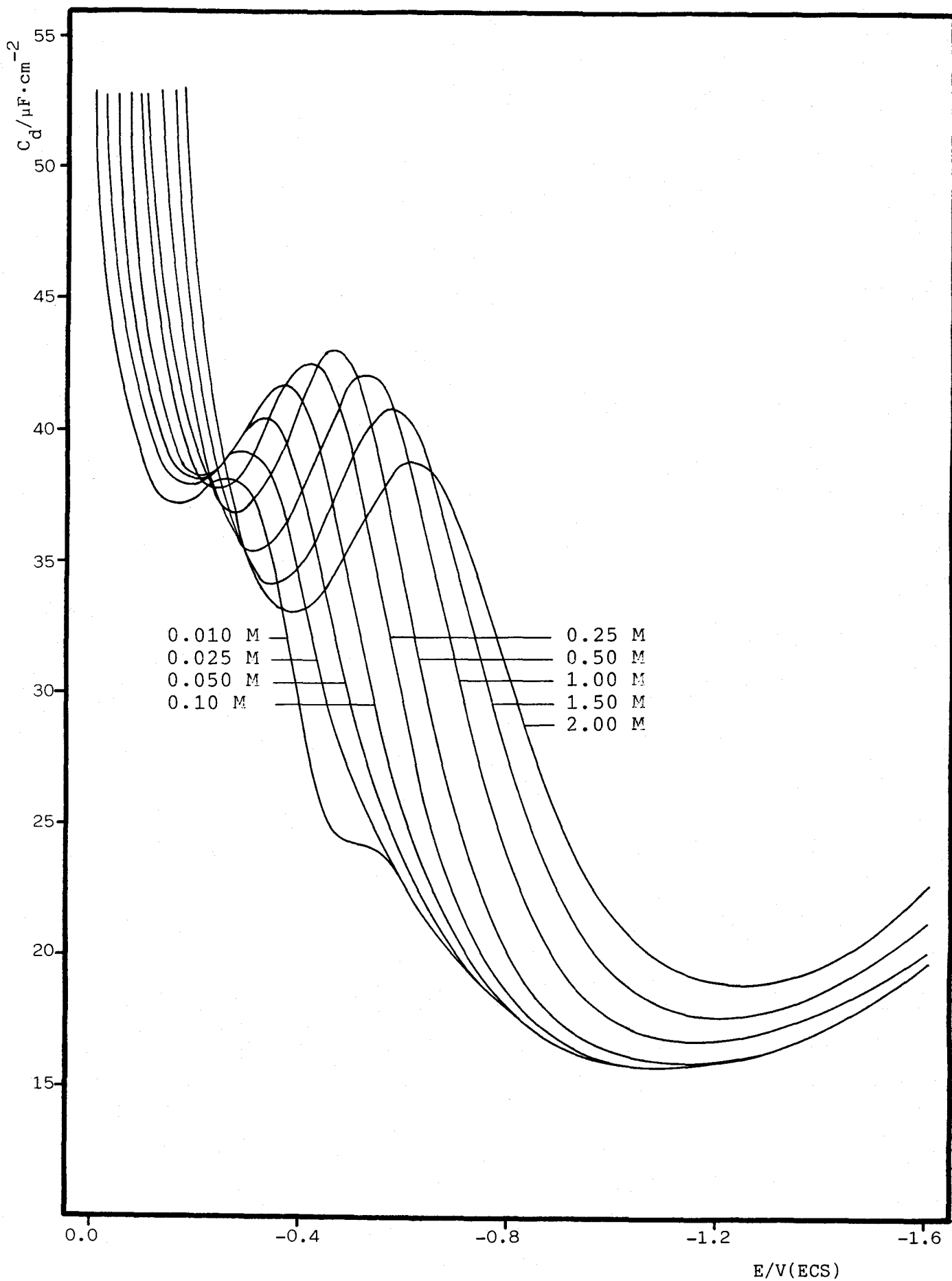


Figura 4.5 Curvas de capacidad diferencial de AlCl_3

TABLA 4.5

LaCl₃ 0.010M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	55.07	-0.825	17.69
-0.025	48.21	-0.850	17.35
-0.050	43.50	-0.875	17.09
-0.075	40.56	-0.900	16.85
-0.100	38.60	-0.925	16.64
-0.125	37.41	-0.950	16.47
-0.150	36.77	-0.975	16.33
-0.175	36.53	-1.000	16.23
-0.200	36.56	-1.025	16.15
-0.225	36.92	-1.050	16.12
-0.250	37.10	-1.075	16.14
-0.275	37.23	-1.100	16.16
-0.300	37.04	-1.125	16.20
-0.325	36.31	-1.150	16.28
-0.350	34.85	-1.175	16.39
-0.375	32.79	-1.200	18.52
-0.400	30.19	-1.225	16.67
-0.425	27.59	-1.250	16.84
-0.450	25.58	-1.275	17.03
-0.475	24.43	-1.300	17.25
-0.500	23.97	-1.325	17.47
-0.525	23.74	-1.350	17.72
-0.550	23.51	-1.375	17.99
-0.575	23.18	-1.400	18.27
-0.600	22.72	-1.425	18.54
-0.625	22.11	-1.450	18.85
-0.650	21.44	-1.475	19.18
-0.675	20.80	-1.500	19.51
-0.700	20.22	-1.525	19.87
-0.725	19.61	-1.550	20.24
-0.750	19.05	-1.575	20.61
-0.775	18.55	-1.600	21.02
-0.800	18.09		

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 0.025M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
0.000	65.66	-0.825	17.88
-0.025	55.22	-0.850	17.52
-0.050	48.51	-0.875	17.19
-0.075	44.44	-0.900	16.91
-0.100	41.68	-0.925	16.68
-0.125	39.89	-0.950	16.47
-0.150	38.70	-0.975	16.36
-0.175	38.02	-1.000	16.27
-0.200	37.84	-1.025	16.21
-0.225	38.10	-1.050	16.20
-0.250	38.62	-1.075	16.24
-0.275	39.04	-1.100	16.28
-0.300	39.24	-1.125	16.34
-0.325	39.10	-1.150	16.43
-0.350	38.47	-1.175	16.53
-0.375	37.12	-1.200	16.67
-0.400	35.27	-1.225	16.82
-0.425	33.11	-1.250	17.00
-0.450	30.83	-1.275	17.21
-0.475	28.79	-1.300	17.42
-0.500	27.21	-1.325	17.61
-0.525	26.07	-1.350	17.86
-0.550	25.12	-1.375	18.11
-0.575	24.23	-1.400	18.40
-0.600	23.42	-1.425	18.73
-0.625	22.64	-1.450	19.06
-0.650	21.88	-1.475	19.40
-0.675	21.15	-1.500	19.74
-0.700	20.43	-1.525	20.06
-0.725	19.82	-1.550	20.41
-0.750	19.24	-1.575	20.76
-0.775	18.74	-1.600	21.16
-0.800	18.28		

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 0.050M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
0.000	74.18	-0.825	17.77
-0.025	60.20	-0.850	17.40
-0.050	51.49	-0.875	17.10
-0.075	46.20	-0.900	16.85
-0.100	42.97	-0.925	16.66
-0.125	40.65	-0.950	16.51
-0.150	39.25	-0.975	16.40
-0.175	38.51	-1.000	16.30
-0.200	38.32	-1.025	16.25
-0.225	38.53	-1.050	16.23
-0.250	39.01	-1.075	16.23
-0.275	39.16	-1.100	16.26
-0.300	40.19	-1.125	16.31
-0.325	40.54	-1.150	16.39
-0.350	40.37	-1.175	16.51
-0.375	39.62	-1.200	16.65
-0.400	38.28	-1.225	16.80
-0.425	36.41	-1.250	16.99
-0.450	34.17	-1.275	17.20
-0.475	31.84	-1.300	17.43
-0.500	29.74	-1.325	17.66
-0.525	27.93	-1.350	17.91
-0.550	26.43	-1.375	18.17
-0.575	25.12	-1.400	18.46
-0.600	23.98	-1.425	18.74
-0.625	22.97	-1.450	19.06
-0.650	22.05	-1.475	19.42
-0.675	21.22	-1.500	19.77
-0.700	20.46	-1.525	20.14
-0.725	19.78	-1.550	20.52
-0.750	19.17	-1.575	20.90
-0.775	18.64	-1.600	21.28
-0.800	18.18		

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 0.10M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
0.000	99.69	-0.825	17.97
-0.025	71.81	-0.850	17.62
-0.050	57.82	-0.875	17.30
-0.075	50.86	-0.900	16.98
-0.100	46.11	-0.925	16.74
-0.125	42.81	-0.950	16.52
-0.150	40.62	-0.975	16.42
-0.175	39.28	-1.000	16.36
-0.200	38.62	-1.025	16.31
-0.225	38.53	-1.050	16.26
-0.250	38.81	-1.075	16.26
-0.275	39.41	-1.100	16.28
-0.300	40.28	-1.125	16.31
-0.325	41.17	-1.150	16.42
-0.350	41.70	-1.175	16.50
-0.375	41.80	-1.200	16.63
-0.400	41.63	-1.225	16.77
-0.425	40.50	-1.250	16.95
-0.450	38.95	-1.275	17.11
-0.475	36.64	-1.300	17.33
-0.500	34.39	-1.325	17.54
-0.525	31.92	-1.350	17.81
-0.550	29.61	-1.375	18.08
-0.575	27.74	-1.400	18.35
-0.600	25.99	-1.425	18.64
-0.625	24.54	-1.450	18.94
-0.650	23.28	-1.475	19.26
-0.675	22.18	-1.500	19.61
-0.700	21.14	-1.525	19.96
-0.725	20.33	-1.550	20.33
-0.750	19.58	-1.575	20.73
-0.775	18.96	-1.600	21.11
-0.800	18.45		

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 0.25M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
0.000	142.50	-0.825	18.50
-0.025	91.47	-0.850	17.93
-0.050	69.33	-0.875	17.61
-0.075	58.00	-0.900	17.29
-0.100	50.83	-0.925	17.04
-0.125	46.10	-0.950	16.87
-0.150	42.62	-0.975	16.70
-0.175	40.26	-1.000	16.60
-0.200	38.78	-1.025	16.57
-0.225	38.02	-1.050	16.51
-0.250	37.72	-1.075	16.51
-0.275	38.02	-1.100	16.53
-0.300	38.61	-1.125	16.60
-0.325	39.49	-1.150	16.68
-0.350	40.50	-1.175	16.77
-0.375	41.56	-1.200	16.88
-0.400	42.27	-1.225	17.01
-0.425	42.50	-1.250	17.17
-0.450	42.03	-1.275	17.35
-0.475	40.85	-1.300	17.57
-0.500	39.08	-1.325	17.79
-0.525	36.90	-1.350	18.02
-0.550	34.55	-1.375	18.30
-0.575	32.00	-1.400	18.60
-0.600	29.75	-1.425	18.90
-0.625	27.65	-1.450	19.21
-0.650	25.55	-1.475	19.58
-0.675	23.94	-1.500	19.96
-0.700	22.60	-1.525	20.35
-0.725	21.52	-1.550	20.76
-0.750	20.60	-1.575	21.20
-0.775	19.78	-1.600	21.67
-0.800	19.08		

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 0.50M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
0.000	189.66	-0.825	19.85
-0.025	125.33	-0.850	19.16
-0.050	86.25	-0.875	18.60
-0.075	65.58	-0.900	18.16
-0.100	56.84	-0.925	17.79
-0.125	50.38	-0.950	17.50
-0.150	45.75	-0.975	17.26
-0.175	42.42	-1.000	17.11
-0.200	40.10	-1.025	17.00
-0.225	38.60	-1.050	16.94
-0.250	37.73	-1.075	16.94
-0.275	37.38	-1.100	16.96
-0.300	37.54	-1.125	17.10
-0.325	38.10	-1.150	17.10
-0.350	38.92	-1.175	17.20
-0.375	39.96	-1.200	17.34
-0.400	41.13	-1.225	17.50
-0.425	42.16	-1.250	17.68
-0.450	42.76	-1.275	17.88
-0.475	42.79	-1.300	18.11
-0.500	42.27	-1.325	18.37
-0.525	41.12	-1.350	18.65
-0.550	39.39	-1.375	18.94
-0.575	37.19	-1.400	19.26
-0.600	34.76	-1.425	19.58
-0.625	32.33	-1.450	19.93
-0.650	29.99	-1.475	20.29
-0.675	27.86	-1.500	20.68
-0.700	25.96	-1.525	21.12
-0.725	24.33	-1.550	21.46
-0.750	22.90	-1.575	21.71
-0.775	21.72	-1.600	22.06
-0.800	20.70		

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 1.00M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
0.000	419.97	-0.825	22.82
-0.025	236.86	-0.850	21.75
-0.050	130.51	-0.875	20.87
-0.075	79.75	-0.900	20.16
-0.100	63.56	-0.925	19.53
-0.125	56.24	-0.950	19.01
-0.150	50.75	-0.975	18.61
-0.175	46.12	-1.000	18.30
-0.200	42.68	-1.025	18.07
-0.225	40.17	-1.050	17.89
-0.250	38.38	-1.075	17.78
-0.275	37.25	-1.100	17.73
-0.300	36.65	-1.125	17.72
-0.325	36.47	-1.150	17.74
-0.350	36.70	-1.175	17.78
-0.375	37.25	-1.200	17.88
-0.400	38.08	-1.225	18.02
-0.425	39.09	-1.250	18.19
-0.450	40.15	-1.275	18.39
-0.475	41.14	-1.300	18.59
-0.500	41.81	-1.325	18.82
-0.525	42.04	-1.350	19.08
-0.550	41.73	-1.375	19.34
-0.575	40.82	-1.400	19.62
-0.600	39.43	-1.425	19.93
-0.625	37.59	-1.450	20.27
-0.650	35.52	-1.475	20.61
-0.675	33.35	-1.500	20.96
-0.700	31.16	-1.525	21.34
-0.725	29.06	-1.550	21.73
-0.750	27.16	-1.575	22.13
-0.775	25.52	-1.600	22.41
-0.800	24.09		

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 1.50M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
-0.025	385.02	-0.825	26.16
-0.050	180.47	-0.850	24.86
-0.075	98.47	-0.875	23.64
-0.100	75.28	-0.900	22.63
-0.125	63.74	-0.925	21.73
-0.150	55.96	-0.950	20.99
-0.175	50.31	-0.975	20.37
-0.200	45.97	-1.000	19.89
-0.225	42.52	-1.025	19.47
-0.250	40.08	-1.050	19.21
-0.275	38.12	-1.075	18.97
-0.300	36.81	-1.100	18.82
-0.325	35.92	-1.125	18.76
-0.350	35.44	-1.150	18.73
-0.375	35.38	-1.175	18.67
-0.400	35.62	-1.200	18.73
-0.425	36.15	-1.225	18.79
-0.450	36.93	-1.250	18.94
-0.475	37.76	-1.275	19.09
-0.500	38.65	-1.300	19.27
-0.525	39.36	-1.325	19.50
-0.550	39.96	-1.350	19.74
-0.575	40.20	-1.375	20.01
-0.600	40.02	-1.400	20.28
-0.625	39.31	-1.425	20.57
-0.650	38.24	-1.450	20.87
-0.675	36.69	-1.475	21.17
-0.700	35.02	-1.500	21.56
-0.725	33.24	-1.525	21.91
-0.750	31.28	-1.550	22.27
-0.775	29.43	-1.575	22.66
-0.800	27.74	-1.600	23.07

TABLA 4.5 (continuación)

LaCl₃ 2.00M

E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μF·cm ⁻²
-0.025	581.20	-0.825	29.69
-0.050	283.73	-0.850	28.22
-0.075	128.43	-0.875	26.88
-0.100	86.46	-0.900	25.63
-0.125	70.07	-0.925	24.49
-0.150	60.84	-0.950	23.53
-0.175	54.24	-0.975	22.70
-0.200	49.28	-1.000	21.95
-0.225	45.46	-1.025	21.35
-0.250	42.29	-1.050	20.88
-0.275	39.84	-1.075	20.54
-0.300	37.93	-1.100	20.28
-0.325	36.56	-1.125	20.07
-0.350	35.54	-1.150	19.92
-0.375	34.88	-1.175	19.80
-0.400	34.59	-1.200	19.77
-0.425	34.53	-1.225	19.77
-0.450	34.82	-1.250	19.83
-0.475	35.30	-1.275	19.95
-0.500	35.96	-1.300	20.07
-0.525	36.56	-1.325	20.25
-0.550	37.15	-1.350	20.46
-0.575	37.75	-1.375	20.67
-0.600	38.23	-1.400	20.91
-0.625	38.47	-1.425	21.24
-0.650	38.29	-1.450	21.56
-0.675	37.75	-1.475	21.86
-0.700	36.91	-1.500	22.16
-0.725	35.78	-1.525	22.49
-0.750	34.41	-1.550	22.85
-0.775	32.85	-1.575	23.21
-0.800	31.30	-1.600	23.56

TABLA 4.6

AlCl₃ 0.010M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	52.94	-0.825	17.49
-0.025	46.85	-0.850	17.10
-0.050	42.89	-0.875	16.81
-0.075	40.44	-0.900	16.56
-0.100	38.72	-0.925	16.32
-0.125	37.66	-0.950	16.11
-0.150	37.23	-0.975	15.97
-0.175	37.08	-1.000	15.86
-0.200	37.31	-1.025	15.79
-0.225	37.75	-1.050	15.77
-0.250	38.12	-1.075	15.76
-0.275	38.76	-1.100	15.75
-0.300	37.63	-1.125	15.74
-0.325	36.59	-1.150	15.77
-0.350	34.86	-1.175	15.82
-0.375	32.41	-1.200	15.90
-0.400	29.68	-1.225	16.00
-0.425	27.14	-1.250	16.12
-0.450	25.41	-1.275	16.25
-0.475	24.57	-1.300	16.38
-0.500	24.29	-1.325	16.53
-0.525	24.18	-1.350	16.70
-0.550	23.87	-1.375	16.91
-0.575	23.43	-1.400	17.12
-0.600	22.85	-1.425	17.36
-0.625	22.18	-1.450	17.60
-0.650	21.50	-1.475	17.87
-0.675	20.81	-1.500	18.16
-0.700	20.16	-1.525	18.48
-0.725	19.47	-1.550	18.83
-0.750	18.85	-1.575	19.20
-0.775	18.39	-1.600	19.60
-0.800	17.95		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl₃ 0.025M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	61.52	-0.825	17.63
-0.025	52.47	-0.850	17.27
-0.050	46.64	-0.875	16.95
-0.075	43.09	-0.900	16.68
-0.100	40.73	-0.925	16.42
-0.125	39.20	-0.950	16.25
-0.150	38.33	-0.975	15.98
-0.175	37.98	-1.000	15.88
-0.200	38.04	-1.025	15.80
-0.225	38.34	-1.050	15.78
-0.250	38.74	-1.075	15.77
-0.275	39.01	-1.100	15.76
-0.300	39.08	-1.125	15.75
-0.325	38.80	-1.150	15.77
-0.350	37.95	-1.175	15.82
-0.375	36.48	-1.200	15.90
-0.400	34.37	-1.225	16.01
-0.425	32.07	-1.250	16.13
-0.450	29.89	-1.275	16.26
-0.475	28.09	-1.300	16.39
-0.500	26.66	-1.325	16.53
-0.525	25.58	-1.350	16.71
-0.550	24.62	-1.375	16.91
-0.575	23.78	-1.400	17.13
-0.600	23.02	-1.425	17.36
-0.625	22.29	-1.450	17.61
-0.650	21.57	-1.475	17.87
-0.675	20.85	-1.500	18.16
-0.700	20.22	-1.525	18.48
-0.725	19.60	-1.550	18.83
-0.750	19.00	-1.575	19.20
-0.775	18.49	-1.600	19.60
-0.800	18.05		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl₃ 0.050M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	71.81	-0.825	17.56
-0.025	58.47	-0.850	17.20
-0.050	50.33	-0.875	16.91
-0.075	45.73	-0.900	16.64
-0.100	42.65	-0.925	16.42
-0.125	40.39	-0.950	16.25
-0.150	38.96	-0.975	16.01
-0.175	38.17	-1.000	15.90
-0.200	37.97	-1.025	15.82
-0.225	38.26	-1.050	15.80
-0.250	38.83	-1.075	15.78
-0.275	39.43	-1.100	15.77
-0.300	40.04	-1.125	15.76
-0.325	40.34	-1.150	15.79
-0.350	40.17	-1.175	15.83
-0.375	39.36	-1.200	15.91
-0.400	37.95	-1.225	16.02
-0.425	36.00	-1.250	16.14
-0.450	33.83	-1.275	16.27
-0.475	31.58	-1.300	16.40
-0.500	29.48	-1.325	16.55
-0.525	27.65	-1.350	16.72
-0.550	26.16	-1.375	16.92
-0.575	24.93	-1.400	17.14
-0.600	23.82	-1.425	17.37
-0.625	22.77	-1.450	17.61
-0.650	21.77	-1.475	17.88
-0.675	20.97	-1.500	18.16
-0.700	20.27	-1.525	18.48
-0.725	19.61	-1.550	18.83
-0.750	18.98	-1.575	19.20
-0.775	18.46	-1.600	19.60
-0.800	17.97		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl₃ 0.10M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	90.31	-0.825	17.69
-0.025	68.18	-0.850	17.28
-0.050	55.54	-0.875	16.91
-0.075	49.10	-0.900	16.66
-0.100	44.83	-0.925	16.43
-0.125	41.82	-0.950	16.25
-0.150	39.83	-0.975	16.07
-0.175	38.62	-1.000	15.98
-0.200	38.14	-1.025	15.88
-0.225	38.21	-1.050	15.86
-0.250	38.62	-1.075	15.84
-0.275	39.31	-1.100	15.84
-0.300	40.13	-1.125	15.84
-0.325	40.92	-1.150	15.88
-0.350	41.47	-1.175	15.93
-0.375	41.66	-1.200	15.98
-0.400	41.47	-1.225	16.09
-0.425	40.28	-1.250	16.21
-0.450	38.55	-1.275	16.32
-0.475	36.30	-1.300	16.48
-0.500	33.88	-1.325	16.64
-0.525	31.45	-1.350	16.85
-0.550	29.25	-1.375	17.05
-0.575	27.33	-1.400	17.28
-0.600	25.54	-1.425	17.51
-0.625	24.13	-1.450	17.72
-0.650	22.89	-1.475	17.94
-0.675	21.74	-1.500	18.22
-0.700	20.83	-1.525	18.49
-0.725	20.07	-1.550	18.77
-0.750	19.34	-1.575	19.16
-0.775	18.72	-1.600	19.59
-0.800	18.17		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl_3 0.25M

E/V (ECS)	$C_d/\mu\text{Fcm}^{-2}$	E/V (ECS)	$C_d/\mu\text{Fcm}^{-2}$
0.000	132.51	-0.825	18.14
-0.025	89.31	-0.850	17.67
-0.050	65.97	-0.875	17.25
-0.075	55.46	-0.900	16.91
-0.100	49.34	-0.925	16.65
-0.125	44.99	-0.950	16.42
-0.150	41.92	-0.975	16.27
-0.175	39.83	-1.000	16.12
-0.200	38.51	-1.025	16.01
-0.225	37.85	-1.050	15.95
-0.250	37.72	-1.075	15.92
-0.275	38.04	-1.100	15.90
-0.300	38.78	-1.125	15.89
-0.325	39.79	-1.150	15.90
-0.350	40.86	-1.175	15.94
-0.375	41.74	-1.200	16.02
-0.400	42.32	-1.225	16.11
-0.425	42.43	-1.250	16.23
-0.450	41.88	-1.275	16.37
-0.475	40.65	-1.300	16.51
-0.500	38.85	-1.325	16.67
-0.525	36.59	-1.350	16.84
-0.550	34.10	-1.375	17.04
-0.575	31.57	-1.400	17.24
-0.600	29.18	-1.425	17.46
-0.625	27.09	-1.450	17.69
-0.650	25.22	-1.475	17.94
-0.675	23.62	-1.500	18.21
-0.700	22.29	-1.525	18.52
-0.725	21.17	-1.550	18.88
-0.750	20.18	-1.575	19.23
-0.775	19.35	-1.600	19.60
-0.800	18.69		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl₃ 0.50M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	242.80	-0.825	19.35
-0.025	128.27	-0.850	18.62
-0.050	75.97	-0.875	18.06
-0.075	61.28	-0.900	17.59
-0.100	53.60	-0.925	17.17
-0.125	48.02	-0.950	16.86
-0.150	43.93	-0.975	16.72
-0.175	40.93	-1.000	16.51
-0.200	38.96	-1.025	16.36
-0.225	37.62	-1.050	16.26
-0.250	36.88	-1.075	16.19
-0.275	36.69	-1.100	16.15
-0.300	37.04	-1.125	16.12
-0.325	37.71	-1.150	16.13
-0.350	38.56	-1.175	16.15
-0.375	39.74	-1.200	16.22
-0.400	40.99	-1.225	16.30
-0.425	42.14	-1.250	16.41
-0.450	42.79	-1.275	16.55
-0.475	42.81	-1.300	16.70
-0.500	42.22	-1.325	16.86
-0.525	40.84	-1.350	17.04
-0.550	39.03	-1.375	17.22
-0.575	36.85	-1.400	17.40
-0.600	34.40	-1.425	17.61
-0.625	31.91	-1.450	17.84
-0.650	29.49	-1.475	18.08
-0.675	27.39	-1.500	18.34
-0.700	25.47	-1.525	18.65
-0.725	23.78	-1.550	19.00
-0.750	22.42	-1.575	19.34
-0.775	21.23	-1.600	19.70
-0.800	20.22		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl₃ 1.00M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	209.92	-0.825	22.56
-0.025	148.78	-0.850	21.41
-0.050	106.36	-0.875	20.43
-0.075	78.90	-0.900	19.67
-0.100	63.46	-0.925	19.02
-0.125	54.00	-0.950	18.46
-0.150	48.08	-0.975	18.02
-0.175	43.77	-1.000	17.68
-0.200	40.57	-1.025	17.41
-0.225	38.34	-1.050	17.20
-0.250	36.88	-1.075	17.05
-0.275	35.93	-1.100	16.94
-0.300	35.46	-1.125	16.86
-0.325	35.43	-1.150	16.82
-0.350	35.79	-1.175	16.80
-0.375	36.51	-1.200	16.83
-0.400	37.50	-1.225	16.88
-0.425	38.72	-1.250	16.97
-0.450	39.86	-1.275	17.10
-0.475	40.94	-1.300	17.25
-0.500	41.69	-1.325	17.40
-0.525	42.05	-1.350	17.55
-0.550	41.81	-1.375	17.72
-0.575	40.92	-1.400	17.90
-0.600	39.47	-1.425	18.11
-0.625	37.51	-1.450	18.35
-0.650	35.36	-1.475	18.59
-0.675	33.13	-1.500	18.85
-0.700	31.01	-1.525	19.16
-0.725	28.99	-1.550	19.51
-0.750	27.03	-1.575	19.84
-0.775	25.25	-1.600	20.17
-0.800	23.80		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl₃ 1.50M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	318.53	-0.825	26.06
-0.025	211.47	-0.850	24.67
-0.050	139.27	-0.875	23.44
-0.075	94.65	-0.900	22.36
-0.100	72.01	-0.925	21.45
-0.125	59.43	-0.950	20.65
-0.150	52.06	-0.975	19.89
-0.175	46.80	-1.000	19.37
-0.200	42.78	-1.025	18.95
-0.225	39.78	-1.050	18.61
-0.250	37.56	-1.075	18.33
-0.275	36.03	-1.100	18.13
-0.300	34.99	-1.125	17.95
-0.325	34.36	-1.150	17.84
-0.350	34.11	-1.175	17.76
-0.375	34.28	-1.200	17.74
-0.400	34.78	-1.225	17.75
-0.425	35.60	-1.250	17.81
-0.450	36.60	-1.275	17.89
-0.475	37.70	-1.300	18.00
-0.500	38.81	-1.325	18.11
-0.525	39.73	-1.350	18.25
-0.550	40.43	-1.375	18.40
-0.575	40.69	-1.400	18.60
-0.600	40.46	-1.425	18.84
-0.625	39.69	-1.450	19.11
-0.650	38.45	-1.475	19.39
-0.675	36.88	-1.500	19.68
-0.700	35.02	-1.525	20.00
-0.725	33.07	-1.550	20.35
-0.750	31.16	-1.575	20.71
-0.775	29.33	-1.600	21.02
-0.800	27.62		

TABLA 4.6 (continuación)

AlCl₃ 2.00M

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
0.000	499.61	-0.825	29.20
-0.025	313.06	-0.850	27.73
-0.050	189.80	-0.875	26.36
-0.075	116.33	-0.900	25.12
-0.100	82.13	-0.925	24.03
-0.125	65.32	-0.950	23.08
-0.150	56.72	-0.975	22.30
-0.175	50.59	-1.000	21.58
-0.200	45.74	-1.025	20.97
-0.225	41.97	-1.050	20.47
-0.250	39.05	-1.075	20.05
-0.275	36.91	-1.100	19.70
-0.300	35.36	-1.125	19.40
-0.325	34.29	-1.150	19.19
-0.350	33.54	-1.175	19.04
-0.375	33.13	-1.200	18.95
-0.400	33.09	-1.225	18.91
-0.425	33.35	-1.250	18.91
-0.450	33.91	-1.275	18.94
-0.475	34.72	-1.300	18.97
-0.500	35.65	-1.325	19.03
-0.525	36.61	-1.350	19.11
-0.550	37.45	-1.375	19.25
-0.575	38.19	-1.400	19.51
-0.600	38.64	-1.425	19.81
-0.625	38.72	-1.450	20.12
-0.650	38.43	-1.475	20.48
-0.675	37.77	-1.500	20.82
-0.700	36.77	-1.525	21.17
-0.725	35.43	-1.550	21.52
-0.750	33.93	-1.575	21.94
-0.775	32.37	-1.600	22.26
-0.800	30.76		

TABLA 4.7

0.001M LaCl₃ + 0.099M AlCl₃

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
-0.400	41.47	-1.025	15.90
-0.425	40.22	-1.050	15.85
-0.450	38.54	-1.075	15.82
-0.475	36.31	-1.100	15.80
-0.500	33.82	-1.125	15.80
-0.525	31.48	-1.150	15.85
-0.550	29.26	-1.175	15.90
-0.575	27.30	-1.200	15.99
-0.600	25.59	-1.225	16.09
-0.625	24.18	-1.250	16.20
-0.650	22.91	-1.275	16.31
-0.675	21.82	-1.300	16.45
-0.700	20.90	-1.325	16.61
-0.725	20.08	-1.350	16.80
-0.750	19.32	-1.375	16.99
-0.775	18.75	-1.400	17.21
-0.800	18.24	-1.425	17.42
-0.825	17.75	-1.450	17.67
-0.850	17.32	-1.475	17.94
-0.875	17.02	-1.500	18.21
-0.900	16.75	-1.525	18.48
-0.925	16.47	-1.550	18.78
-0.950	16.26	-1.575	19.16
-0.975	16.09	-1.600	19.59
-1.000	15.99		

TABLA 4.7 (continuación)

0.0025M LaCl₃ + 0.0975M AlCl₃

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
-0.400	41.50	-1.025	15.89
-0.425	40.30	-1.050	15.83
-0.450	38.57	-1.075	15.81
-0.475	36.34	-1.100	15.81
-0.500	33.90	-1.125	15.83
-0.525	31.45	-1.150	15.86
-0.550	29.28	-1.175	15.94
-0.575	27.38	-1.200	16.02
-0.600	25.55	-1.225	16.13
-0.625	24.14	-1.250	16.24
-0.650	22.89	-1.275	16.35
-0.675	21.80	-1.300	16.48
-0.700	20.86	-1.325	16.70
-0.725	20.02	-1.350	16.83
-0.750	19.39	-1.375	17.02
-0.775	18.71	-1.400	17.27
-0.800	18.17	-1.425	17.55
-0.825	17.71	-1.450	17.76
-0.850	17.27	-1.475	18.01
-0.875	17.00	-1.500	18.28
-0.900	16.73	-1.525	18.80
-0.925	16.46	-1.550	18.93
-0.950	16.24	-1.575	19.28
-0.975	16.08	-1.600	19.67
-1.000	15.94		

TABLA 4.7 (continuación)

0.005M LaCl₃ + 0.095M AlCl₃

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
-0.400	41.50	-1.025	15.98
-0.425	40.30	-1.050	15.96
-0.450	38.56	-1.075	15.93
-0.475	36.26	-1.100	15.93
-0.500	33.87	-1.125	15.93
-0.525	31.58	-1.150	15.96
-0.550	29.30	-1.175	16.06
-0.575	27.39	-1.200	16.17
-0.600	25.67	-1.225	16.28
-0.625	24.18	-1.250	16.41
-0.650	23.00	-1.275	16.56
-0.675	21.89	-1.300	16.69
-0.700	20.96	-1.325	16.83
-0.725	20.09	-1.350	17.02
-0.750	19.44	-1.375	17.23
-0.775	18.79	-1.400	17.46
-0.800	18.24	-1.425	17.70
-0.825	17.78	-1.450	17.97
-0.850	17.39	-1.475	18.24
-0.875	17.10	-1.500	18.52
-0.900	16.77	-1.525	18.79
-0.925	16.50	-1.550	19.14
-0.950	16.33	-1.575	19.50
-0.975	16.17	-1.600	19.90
-1.000	16.06		

TABLA 4.7 (continuación)

0.010M LaCl₃ + 0.090M AlCl₃

E/V (ECS)	C _d / μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d / μFcm ⁻²
-0.400	41.50	-1.025	16.21
-0.425	40.22	-1.050	16.18
-0.450	38.40	-1.075	16.18
-0.475	36.17	-1.100	16.18
-0.500	33.85	-1.125	16.23
-0.525	31.35	-1.150	16.26
-0.550	29.14	-1.175	16.34
-0.575	27.07	-1.200	16.45
-0.600	25.54	-1.225	16.60
-0.625	24.16	-1.250	16.73
-0.650	22.96	-1.275	16.87
-0.675	21.83	-1.300	16.98
-0.700	20.99	-1.325	17.15
-0.725	20.17	-1.350	17.34
-0.750	19.39	-1.375	17.53
-0.775	18.81	-1.400	17.76
-0.800	18.25	-1.425	18.00
-0.825	17.84	-1.450	18.25
-0.850	17.42	-1.475	18.50
-0.875	17.15	-1.500	18.78
-0.900	16.87	-1.525	19.17
-0.925	16.62	-1.550	19.53
-0.950	16.48	-1.575	19.89
-0.975	16.38	-1.600	20.33
-1.000	16.23		

TABLA 4.7 (continuación)

0.025M LaCl₃ + 0.075M AlCl₃

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
-0.400	41.50	-1.025	16.15
-0.425	40.48	-1.050	16.15
-0.450	38.56	-1.075	16.15
-0.475	36.26	-1.100	16.18
-0.500	33.89	-1.125	16.23
-0.525	31.46	-1.150	16.26
-0.550	29.32	-1.175	16.31
-0.575	27.41	-1.200	16.42
-0.600	25.53	-1.225	16.53
-0.625	24.23	-1.250	16.71
-0.650	23.06	-1.275	16.87
-0.675	21.87	-1.300	17.04
-0.700	20.94	-1.325	17.25
-0.725	20.14	-1.350	17.45
-0.750	19.46	-1.375	17.65
-0.775	18.88	-1.400	17.87
-0.800	18.35	-1.425	18.14
-0.825	17.93	-1.450	18.39
-0.850	17.57	-1.475	18.70
-0.875	17.23	-1.500	19.00
-0.900	16.76	-1.525	19.33
-0.925	16.59	-1.550	19.67
-0.950	16.40	-1.575	20.13
-0.975	16.29	-1.600	20.49
-1.000	16.20		

TABLA 4.7 (continuación)

0.050M LaCl₃ + 0.050M AlCl₃

E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²	E/V (ECS)	C _d /μFcm ⁻²
-0.400	41.58	-1.025	16.14
-0.425	40.51	-1.050	16.12
-0.450	38.63	-1.075	16.12
-0.475	36.48	-1.100	16.12
-0.500	34.01	-1.125	16.17
-0.525	31.70	-1.150	16.25
-0.550	29.44	-1.175	16.33
-0.575	27.51	-1.200	16.44
-0.600	25.79	-1.225	16.55
-0.625	24.31	-1.250	16.71
-0.650	23.07	-1.275	16.90
-0.675	22.00	-1.300	17.08
-0.700	21.03	-1.325	17.30
-0.725	20.20	-1.350	17.57
-0.750	19.50	-1.375	17.81
-0.775	18.88	-1.400	18.08
-0.800	18.35	-1.425	18.35
-0.825	17.89	-1.450	18.64
-0.850	17.49	-1.475	18.96
-0.875	17.14	-1.500	19.31
-0.900	16.87	-1.525	19.66
-0.925	16.63	-1.550	20.01
-0.950	16.44	-1.575	20.39
-0.975	16.31	-1.600	20.76
-1.000	16.22		

4.4. Potencial del máximo electrocapilar.

Los resultados obtenidos aparecen recopilados en la tabla 4.8, y se han representado, para mayor claridad, en la figura 4.6 frente a \sqrt{m} , variable de concentración con respecto a la que presentan muy poca curvatura, facilitando las interpolaciones.

TABLA 4.8

AlCl_3

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$E_{\text{mec}}/\text{V}(\text{ECS})$	$\sqrt{m}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{kg}^{-1/2}$
0.010	-0.451	0.10
0.025	-0.458	0.16
0.050	-0.468	0.22
0.10	-0.481	0.32
0.25	-0.506	0.50
0.50	-0.531	0.71
1.00	-0.568	1.01
1.50	-0.599	1.25
2.00	-0.627	1.46

LaCl_3

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$E_{\text{mec}}/\text{V}(\text{ECS})$	$\sqrt{m}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{kg}^{-1/2}$
0.010	-0.449	0.10
0.025	-0.458	0.16
0.050	-0.467	0.22
0.10	-0.481	0.32
0.25	-0.506	0.50
0.50	-0.532	0.71
1.00	-0.568	1.02
1.50	-0.598	1.26
2.00	-0.623	1.47

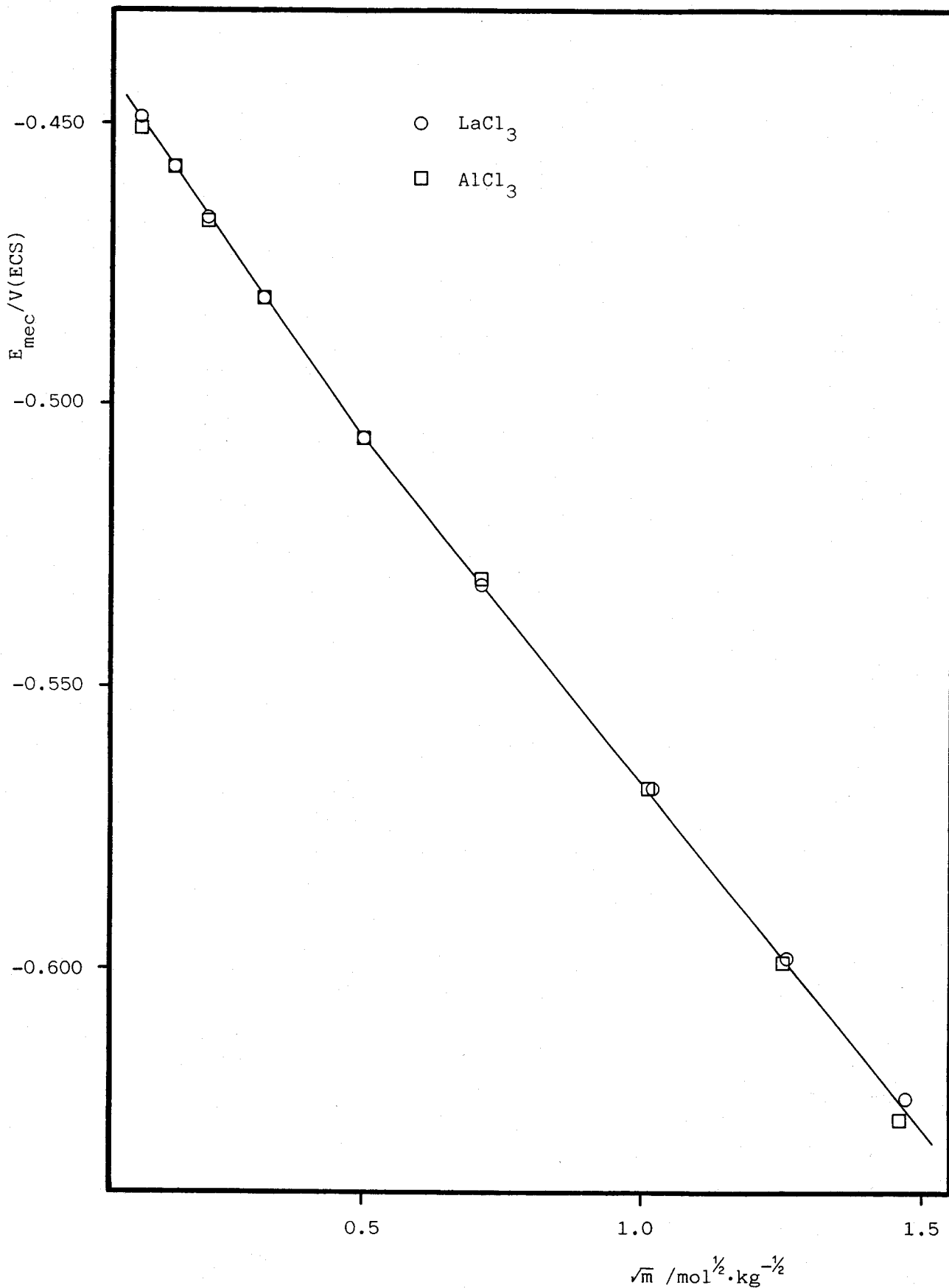


Figura 4.6 Potenciales del máximo electrocapilar

4.5. Tensión interfacial en el máximo electrocapilar.

En la figura 4.7 se pueden observar los resultados obtenidos, que se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 4.9

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$(\gamma_{\text{mec}})_{\text{AlCl}_3} / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$(\gamma_{\text{mec}})_{\text{LaCl}_3} / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.010	425.6	425.5
0.025	425.3	425.2
0.050	425.0	424.9
0.10	424.5	424.5
0.25	423.7	423.4
0.50	422.3	422.0
1.00	420.2	419.8
1.50	418.8	417.7
2.00	417.7	416.0

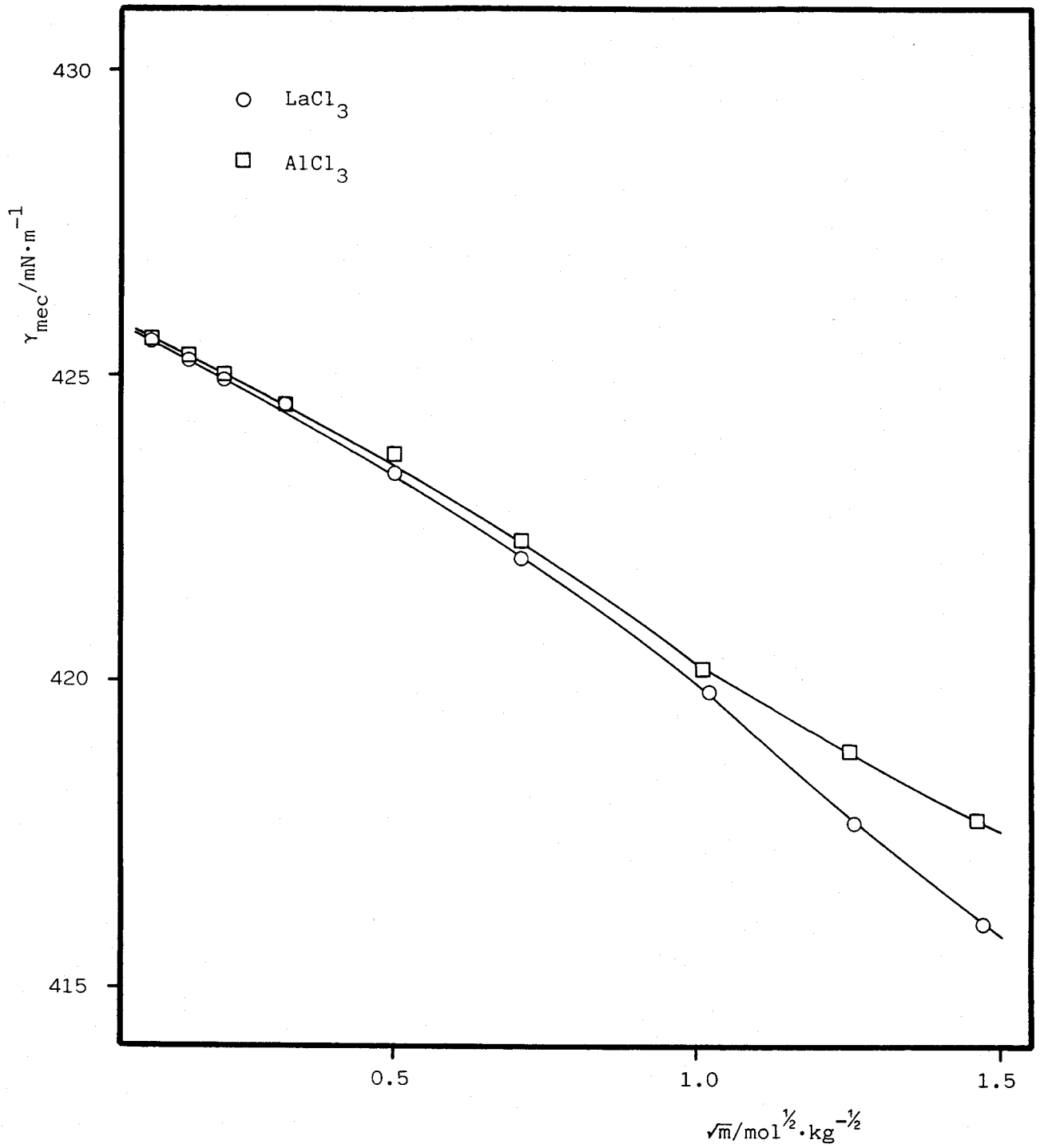


Figura 4.7 Tensión interfacial en el máximo electrocapilar

4.6. -Potencial de la pila $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}_{\text{sat}}||(\text{MCl}_3)_m|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ -

La tabla siguiente recoge los valores obtenidos (ΔE_{rev}) , representados en la figura 4.8 frente a $\ln a_s$ (a_s simboliza la actividad de la sal):

TABLA 4.10

C^a	$\ln(a_s)_{\text{LaCl}_3}$	$(\Delta E_{\text{rev}})^b_{\text{LaCl}_3}$	$\ln(a_s)_{\text{AlCl}_3}$	$(\Delta E_{\text{rev}})^b_{\text{AlCl}_3}$
0.010	-17.52	121.2	-17.48	119.0
0.025	-14.61	100.4	-14.54	99.5
0.050	-12.44	85.7	-12.31	85.7
0.10	-10.24	71.6	-10.02	70.5
0.25	-7.21	53.5	-6.74	51.6
0.50	-4.56	39.1	-3.60	35.8
1.00	-0.52	19.9	1.35	18.2
1.50	3.02	5.9	6.13	4.9
2.00	6.42	-4.7	11.01	-5.9

a) en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b) en mV

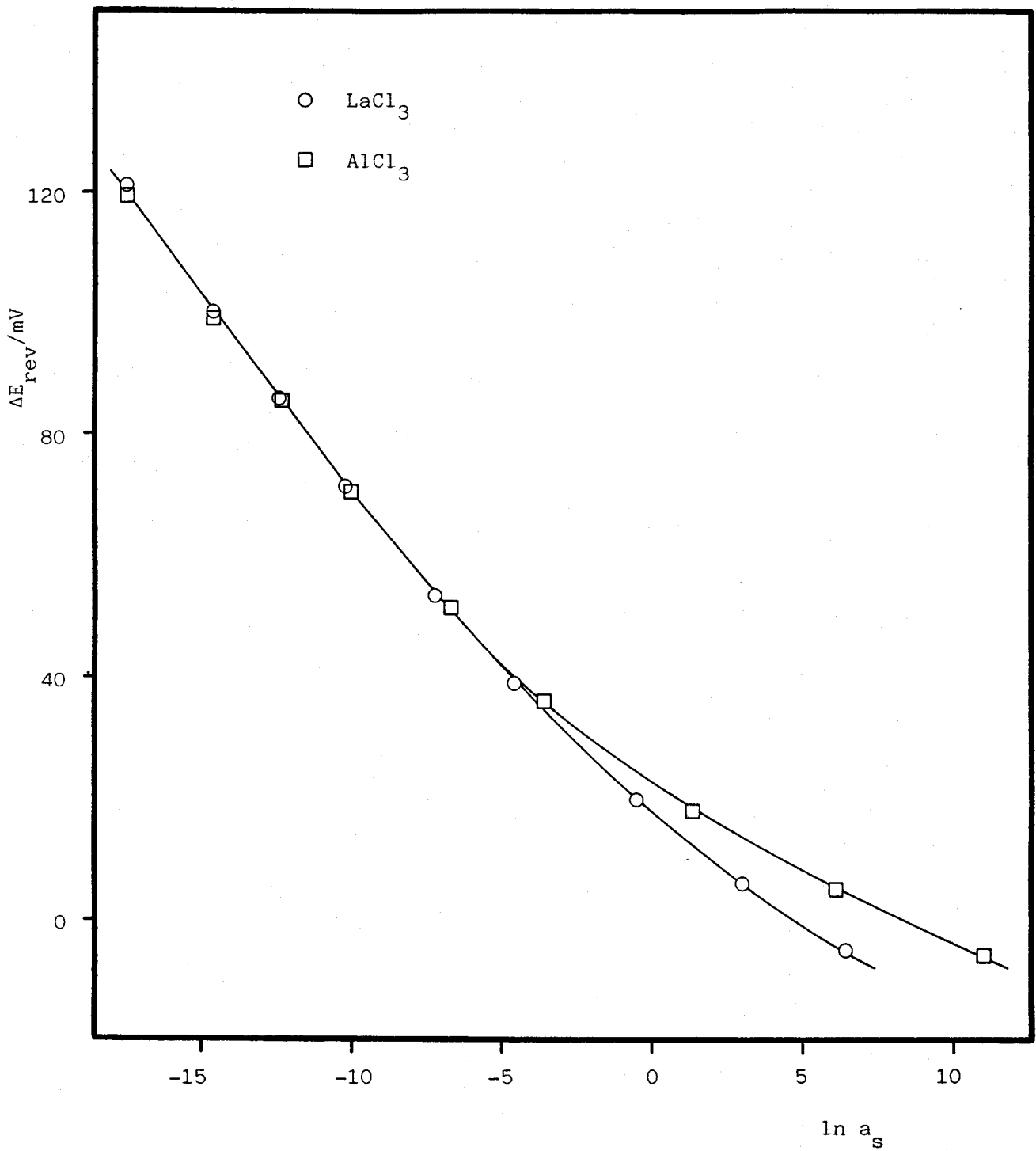


Figura 4.8 Potencial de la pila $\text{Hg}/\text{Cl}_2/\text{Hg}_2/(\text{MCl}_3)_m//\text{KCl}_{\text{sat}}/\text{Cl}_2/\text{Hg}_2/\text{Hg}$

4.7.-Excesos interfaciales de La^{3+} y Al^{3+} relativos al agua. -

El objetivo de los cálculos que se describen a continuación es la obtención de excesos interfaciales iónicos, en función de la concentración del electrolito y de una variable que defina el estado eléctrico de la interfase: separación de carga o diferencia de potencial.

Todo el proceso de cálculo hubiera resultado más sencillo de disponer de una técnica razonablemente cómoda para determinar la tensión interfacial. Con objeto de evitar en lo posible la utilización del electrómetro capilar, se ha recurrido al procedimiento que se indica a continuación, cuya validez ha sido probada con anterioridad^{50,60}.

El punto de partida lo constituyen los siguientes datos:

a) Curvas de capacidad diferencial en función del potencial, medido respecto a un electrodo de calomelanos saturado.

b) Potenciales del máximo electrocapilar.

c) Tensión interfacial en el potencial correspondiente al máximo electrocapilar.

d) Diferencias de potencial entre el electrodo de calomelanos saturado y uno reversible al ion cloruro.

e) Coeficientes de actividad iónicos medios en la escala molal.

La información referente a los aparatos a), b), c) y d) se ha obtenido directamente en el laboratorio mediante las técnicas descritas en la sección 3, y los

coeficientes de actividad se obtuvieron como se indicó en la sección 4.2.

Todos estos datos aparecen tabulados en las secciones anteriores.

El fundamento teórico de los cálculos que se describen a continuación se ha descrito en la Introducción, y las ecuaciones a que se hará referencia corresponden a las que se formularon entonces.

El proceso de cálculo se puede dividir en cuatro etapas:

1) Obtención de las curvas γ -E(ECS)

De acuerdo con la ecuación {2.9}, el área bajo la curva de C_d frente a E entre los puntos de abscisa E_{mec} y E, representa el valor de la densidad de carga al potencial E. La repetición de estos cálculos para diferentes valores de E permite construir la función $q^M = f(E)$.

A partir de la ecuación {2.6}:

$$\gamma - \gamma_{mec} = - \int_{E_{mec}}^E q^M(E) \cdot dE \quad (4.1)$$

Esta nueva integración proporciona los valores de $\gamma - \gamma_{mec}$. Conocido γ_{mec} por un procedimiento independiente, se dispone inmediatamente de la curva electrocapilar en el rango de potenciales en el que se efectuaron las integraciones.

Las tablas 4.11 y 4.12 recogen las ternas de valores $E - q^M - \gamma$ calculados en cada disolución de $LaCl_3$ y $AlCl_3$.

TABLE 4.11

LaCl₃ 0.010M

E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.000	16.68	390.85	-0.825	-8.10	409.36
-0.025	15.40	394.85	-0.850	-8.54	407.28
-0.050	14.24	398.56	-0.875	-8.97	405.10
-0.075	13.19	401.98	-0.900	-9.40	402.80
-0.100	12.20	405.15	-0.925	-9.81	400.40
-0.125	11.26	408.09	-0.950	-10.28	397.89
-0.150	10.33	410.78	-0.975	-10.64	395.29
-0.175	9.42	413.25	-1.000	-11.04	392.56
-0.200	8.50	415.50	-1.025	-11.45	389.74
-0.225	7.59	417.51	-1.050	-11.85	386.83
-0.250	6.67	419.28	-1.075	-12.25	383.85
-0.275	5.73	420.83	-1.100	-12.66	380.72
-0.300	4.80	422.15	-1.125	-13.06	377.51
-0.325	3.88	423.24	-1.150	-13.47	374.17
-0.350	3.00	424.10	-1.175	-13.87	370.80
-0.375	2.15	424.74	-1.200	-14.28	367.26
-0.400	1.36	425.18	-1.225	-14.70	363.61
-0.425	0.64	425.42	-1.250	-15.12	359.88
-0.450	-0.03	425.50	-1.275	-15.54	356.05
-0.475	-0.65	425.41	-1.300	-15.98	352.14
-0.500	-1.25	425.18	-1.325	-16.41	348.11
-0.525	-1.85	424.79	-1.350	-16.85	343.87
-0.550	-2.44	424.25	-1.375	-17.29	339.60
-0.575	-3.02	423.57	-1.400	-17.79	335.18
-0.600	-3.60	422.74	-1.425	-18.25	330.78
-0.625	-4.16	421.77	-1.450	-18.72	326.14
-0.650	-4.70	420.66	-1.475	-19.21	321.28
-0.675	-5.23	419.42	-1.500	-19.63	316.47
-0.700	-5.74	418.05	-1.525	-20.13	311.61
-0.725	-6.24	416.55	-1.550	-20.63	306.47
-0.750	-6.72	414.93	-1.575	-21.14	301.23
-0.775	-7.19	413.19	-1.600	-21.66	295.86
-0.800	-7.65	411.33			

TABLA

4.11 (continuación)

LaCl₃ 0.025M

E/V (ECS)	$q^M / \mu Ccm^{-2}$	$\gamma / mN \cdot m^{-1}$	E/V (ECS)	$q^M / \mu Ccm^{-2}$	$\gamma / mN \cdot m^{-1}$
0.000	18.48	386.04	-0.825	-8.30	408.67
-0.025	16.98	390.46	-0.850	-8.74	406.55
-0.050	15.69	394.54	-0.875	-9.17	404.31
-0.075	14.52	398.32	-0.900	-9.60	401.96
-0.100	13.45	401.82	-0.925	-10.02	399.51
-0.125	12.43	405.05	-0.950	-10.43	396.96
-0.150	11.45	408.04	-0.975	-10.84	394.30
-0.175	10.49	410.78	-1.000	-11.25	391.53
-0.200	9.55	413.28	-1.025	-11.66	388.67
-0.225	8.60	415.55	-1.050	-12.06	385.71
-0.250	7.64	417.58	-1.075	-12.47	382.64
-0.275	6.67	419.37	-1.100	-12.88	379.47
-0.300	5.69	420.92	-1.125	-13.28	376.20
-0.325	4.71	422.22	-1.150	-13.69	372.83
-0.350	3.74	423.27	-1.175	-14.11	369.36
-0.375	2.79	424.09	-1.200	-14.52	365.78
-0.400	1.89	424.67	-1.225	-14.94	362.09
-0.425	1.03	425.03	-1.250	-15.44	358.28
-0.450	0.23	425.19	-1.275	-15.87	354.35
-0.475	-0.51	425.15	-1.300	-16.31	350.36
-0.500	-1.21	424.94	-1.325	-16.74	346.26
-0.525	-1.88	424.55	-1.350	-17.18	341.99
-0.550	-2.52	424.00	-1.375	-17.63	337.63
-0.575	-3.13	423.29	-1.400	-18.09	333.17
-0.600	-3.73	422.44	-1.425	-18.55	328.58
-0.625	-4.30	421.43	-1.450	-19.02	323.88
-0.650	-4.86	420.29	-1.475	-19.43	319.08
-0.675	-5.40	419.00	-1.500	-19.91	314.19
-0.700	-5.92	417.59	-1.525	-20.41	309.10
-0.725	-6.42	416.05	-1.550	-20.92	303.93
-0.750	-6.91	414.38	-1.575	-21.43	298.61
-0.775	-7.38	412.59	-1.600	-21.96	293.24
-0.800	-7.85	410.69			

TABLA 4.11 (continuación)

LaCl₃ 0.050M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
0.000	19.67	382.40	-0.825	-8.25	408.69
-0.025	18.01	387.10	-0.850	-8.69	406.57
-0.050	16.62	391.42	-0.875	-9.12	404.34
-0.075	15.38	395.43	-0.900	-9.55	402.01
-0.100	14.28	399.14	-0.925	-9.97	399.57
-0.125	13.23	402.57	-0.950	-10.38	397.03
-0.150	12.23	405.75	-0.975	-10.79	394.38
-0.175	11.26	408.69	-1.000	-11.20	391.63
-0.200	10.31	411.39	-1.025	-11.61	388.78
-0.225	9.35	413.84	-1.050	-12.01	385.83
-0.250	8.38	416.06	-1.075	-12.42	382.77
-0.275	7.39	418.03	-1.100	-12.83	379.62
-0.300	6.40	419.75	-1.125	-13.23	376.36
-0.325	5.39	421.23	-1.150	-13.64	373.00
-0.350	4.37	422.45	-1.175	-14.05	369.54
-0.375	3.37	423.41	-1.200	-14.47	365.98
-0.400	2.40	424.13	-1.225	-14.88	362.31
-0.425	1.46	424.62	-1.250	-15.31	358.54
-0.450	0.58	424.87	-1.275	-15.73	354.66
-0.475	-0.24	424.81	-1.300	-16.17	350.67
-0.500	-1.01	424.75	-1.325	-16.61	346.57
-0.525	-1.73	424.41	-1.350	-17.05	342.37
-0.550	-2.41	423.89	-1.375	-17.50	338.05
-0.575	-3.06	423.20	-1.400	-17.96	333.62
-0.600	-3.67	422.36	-1.425	-18.42	329.07
-0.625	-4.26	421.37	-1.450	-18.90	324.40
-0.650	-4.82	420.24	-1.475	-19.38	319.62
-0.675	-5.36	418.96	-1.500	-19.87	314.72
-0.700	-5.88	417.56	-1.525	-20.37	309.69
-0.725	-6.38	416.02	-1.550	-20.88	304.54
-0.750	-6.87	414.37	-1.575	-21.39	299.26
-0.775	-7.34	412.59	-1.600	-21.92	293.84
-0.800	-7.80	410.70			

TABLA 4.11 (continuación)

LaCl₃ 0.10M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
0.000	21.60	377.40	-0.825	-8.40	408.31
-0.025	19.49	382.52	-0.850	-8.84	406.16
-0.050	17.91	387.19	-0.875	-9.28	403.89
-0.075	16.54	391.49	-0.900	-9.70	401.52
-0.100	15.33	395.48	-0.925	-10.12	399.04
-0.125	14.23	399.17	-0.950	-10.54	396.46
-0.150	13.18	402.60	-0.975	-10.95	393.77
-0.175	12.19	405.77	-1.000	-11.37	390.98
-0.200	11.22	408.69	-1.025	-11.78	388.09
-0.225	10.25	411.38	-1.050	-12.18	385.09
-0.250	9.29	413.82	-1.075	-12.58	382.00
-0.275	8.31	416.02	-1.100	-12.99	378.80
-0.300	7.31	417.97	-1.125	-13.40	375.50
-0.325	6.29	419.68	-1.150	-13.80	372.10
-0.350	5.26	421.12	-1.175	-14.22	368.60
-0.375	4.22	422.31	-1.200	-14.63	364.99
-0.400	3.18	423.23	-1.225	-15.05	361.29
-0.425	2.15	423.89	-1.250	-15.47	357.47
-0.450	1.15	424.31	-1.275	-15.90	353.54
-0.475	0.20	424.47	-1.300	-16.33	349.51
-0.500	-0.67	424.41	-1.325	-16.77	345.38
-0.525	-1.49	424.14	-1.350	-17.21	341.13
-0.550	-2.25	423.68	-1.375	-17.65	336.77
-0.575	-2.97	423.02	-1.400	-18.11	332.31
-0.600	-3.64	422.19	-1.425	-18.56	327.72
-0.625	-4.27	421.20	-1.450	-19.03	323.02
-0.650	-4.87	420.06	-1.475	-19.52	318.20
-0.675	-5.44	418.77	-1.500	-20.01	313.26
-0.700	-5.98	417.34	-1.525	-20.50	308.20
-0.725	-6.50	415.78	-1.550	-21.01	303.01
-0.750	-7.00	414.09	-1.575	-21.52	297.70
-0.775	-7.48	412.29	-1.600	-22.05	292.25
-0.800	-7.94	410.36			

TABLA 4.11 (continuación)

LaCl₃ 0.25M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
0.000	24.36	370.19	-0.825	-8.33	408.38
-0.025	21.47	375.89	-0.850	-8.79	406.23
-0.050	19.51	381.01	-0.875	-9.23	403.98
-0.075	17.93	385.69	-0.900	-9.66	401.62
-0.100	16.59	390.00	-0.925	-10.09	399.15
-0.125	15.37	394.00	-0.950	-10.52	396.58
-0.150	14.27	397.70	-0.975	-10.94	393.90
-0.175	13.23	401.13	-1.000	-11.35	391.11
-0.200	12.25	404.32	-1.025	-11.77	388.22
-0.225	11.29	407.26	-1.050	-12.15	385.23
-0.250	10.34	409.96	-1.075	-12.55	382.13
-0.275	9.40	412.43	-1.100	-13.01	378.94
-0.300	8.44	414.66	-1.125	-13.43	375.65
-0.325	7.46	416.65	-1.150	-13.84	372.23
-0.350	6.46	418.39	-1.175	-14.26	368.72
-0.375	5.44	419.88	-1.200	-14.68	365.08
-0.400	4.39	421.11	-1.225	-15.10	361.37
-0.425	3.33	422.07	-1.250	-15.53	357.55
-0.450	2.27	422.77	-1.275	-15.96	353.62
-0.475	1.23	423.21	-1.300	-16.39	349.55
-0.500	0.23	423.39	-1.325	-16.83	345.39
-0.525	-0.72	423.33	-1.350	-17.28	341.16
-0.550	-1.61	423.04	-1.375	-17.74	336.79
-0.575	-2.44	422.53	-1.400	-18.20	332.33
-0.600	-3.21	421.82	-1.425	-18.67	327.70
-0.625	-3.93	420.93	-1.450	-19.15	322.95
-0.650	-4.60	419.86	-1.475	-19.63	318.12
-0.675	-5.21	418.63	-1.500	-20.12	313.15
-0.700	-5.79	417.26	-1.525	-20.63	308.05
-0.725	-6.34	415.74	-1.550	-21.14	302.83
-0.750	-6.87	414.09	-1.575	-21.64	297.47
-0.775	-7.38	412.31	-1.600	-22.16	291.99
-0.800	-7.86	410.40			

TABLA 4.11 (continuación)

LaCl₃ 0.50M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
0.000	27.78	362.07	-0.825	-8.40	408.14
-0.025	23.93	368.48	-0.850	-8.88	405.98
-0.050	21.33	374.12	-0.875	-9.35	403.70
-0.075	19.50	379.23	-0.900	-9.81	401.30
-0.100	17.93	383.90	-0.925	-10.26	398.79
-0.125	16.63	388.22	-0.950	-10.70	396.17
-0.150	15.42	392.22	-0.975	-11.14	393.44
-0.175	14.32	395.94	-1.000	-11.57	390.61
-0.200	13.29	399.39	-1.025	-11.99	387.66
-0.225	12.31	402.59	-1.050	-12.42	384.61
-0.250	11.36	405.55	-1.075	-12.84	381.45
-0.275	10.42	408.27	-1.100	-13.27	378.19
-0.300	9.48	410.76	-1.125	-13.69	374.82
-0.325	8.54	413.01	-1.150	-14.12	371.34
-0.350	7.57	415.02	-1.175	-14.54	367.76
-0.375	6.59	416.80	-1.200	-14.98	364.07
-0.400	5.58	418.32	-1.225	-15.41	360.28
-0.425	4.54	419.58	-1.250	-15.75	356.38
-0.450	3.47	420.58	-1.275	-16.29	352.36
-0.475	2.40	421.32	-1.300	-16.74	348.19
-0.500	1.34	421.79	-1.325	-17.20	344.03
-0.525	0.29	421.99	-1.350	-17.66	339.69
-0.550	-0.71	421.94	-1.375	-18.13	335.21
-0.575	-1.67	421.64	-1.400	-18.61	330.54
-0.600	-2.57	421.11	-1.425	-19.10	325.83
-0.625	-3.41	420.36	-1.450	-19.10	325.83
-0.650	-4.19	419.41	-1.475	-20.09	316.06
-0.675	-4.91	418.27	-1.500	-20.61	310.98
-0.700	-5.58	416.96	-1.525	-21.13	305.74
-0.725	-6.21	415.48	-1.550	-21.66	300.37
-0.750	-6.80	413.85	-1.575	-22.20	294.90
-0.775	-7.36	412.08	-1.600	-22.75	289.28
-0.800	-7.89	410.18			

TABLA 4.11 (continuación)

LaCl₃ 1.00M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
0.000	36.41	350.78	-0.825	-8.15	408.23
-0.025	28.36	358.82	-0.850	-8.71	406.12
-0.050	23.80	365.31	-0.875	-9.24	403.88
-0.075	21.28	370.92	-0.900	-9.76	401.50
-0.100	19.54	376.00	-0.925	-10.25	399.00
-0.125	18.06	380.69	-0.950	-10.74	396.38
-0.150	16.74	385.03	-0.975	-11.21	393.63
-0.175	15.53	389.07	-1.000	-11.66	390.78
-0.200	14.43	392.81	-1.025	-12.11	387.79
-0.225	13.39	396.28	-1.050	-12.56	384.70
-0.250	12.41	399.51	-1.075	-13.02	381.50
-0.275	11.47	402.49	-1.100	-13.46	378.19
-0.300	10.55	405.24	-1.125	-13.90	374.79
-0.325	9.63	407.77	-1.150	-14.34	371.26
-0.350	8.72	410.06	-1.175	-14.79	367.61
-0.375	7.79	412.12	-1.200	-15.23	363.87
-0.400	6.85	413.96	-1.225	-15.68	360.00
-0.425	5.89	415.55	-1.250	-16.14	356.02
-0.450	4.90	416.90	-1.275	-16.59	351.93
-0.475	3.88	417.99	-1.300	-17.06	347.73
-0.500	2.84	418.84	-1.325	-17.52	343.40
-0.525	1.79	419.42	-1.350	-18.00	338.96
-0.550	0.75	419.73	-1.375	-18.48	334.40
-0.575	-0.29	419.79	-1.400	-18.97	329.72
-0.600	-1.29	419.59	-1.425	-19.46	324.91
-0.625	-2.25	419.15	-1.450	-19.96	320.00
-0.650	-3.16	418.47	-1.475	-20.27	314.97
-0.675	-4.03	417.57	-1.500	-20.99	309.78
-0.700	-4.84	416.46	-1.525	-21.52	304.42
-0.725	-5.59	415.15	-1.550	-22.05	298.94
-0.750	-6.29	413.67	-1.575	-22.60	293.45
-0.775	-6.95	412.01	-1.600	-23.16	287.75
-0.800	-7.57	410.20			

TABLA 4.11 (continuación)

LaCl₃ 1.50M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
-0.025	33.28	350.70	-0.825	-7.68	408.33
-0.050	26.34	358.10	-0.850	-8.32	406.33
-0.075	23.03	364.26	-0.875	-8.93	404.18
-0.100	20.77	369.73	-0.900	-9.51	401.87
-0.125	19.22	374.72	-0.925	-10.06	399.43
-0.150	17.73	379.31	-0.950	-10.59	396.84
-0.175	16.41	383.58	-0.975	-11.11	394.13
-0.200	15.20	387.53	-1.000	-11.61	391.29
-0.225	14.11	391.20	-1.025	-12.10	388.32
-0.250	13.07	394.59	-1.050	-12.59	385.24
-0.275	12.10	397.74	-1.075	-13.06	382.03
-0.300	11.16	400.64	-1.100	-13.54	378.71
-0.325	10.25	403.32	-1.125	-14.01	375.26
-0.350	9.36	405.77	-1.150	-14.47	371.70
-0.375	8.48	408.00	-1.175	-14.95	368.00
-0.400	7.59	410.01	-1.200	-15.41	364.20
-0.425	6.70	411.80	-1.225	-15.88	360.28
-0.450	5.78	413.36	-1.250	-16.35	356.25
-0.475	4.85	414.69	-1.275	-16.83	352.14
-0.500	3.89	415.78	-1.300	-17.30	347.88
-0.525	2.92	416.63	-1.325	-17.79	343.49
-0.550	1.93	417.24	-1.350	-18.28	338.98
-0.575	0.92	417.59	-1.375	-18.78	334.34
-0.600	-0.08	417.70	-1.400	-19.28	329.58
-0.625	-1.07	417.55	-1.425	-19.79	324.70
-0.650	-2.04	417.16	-1.450	-20.31	319.69
-0.675	-2.98	416.54	-1.475	-20.83	314.55
-0.700	-3.88	415.68	-1.500	-21.37	309.27
-0.725	-4.73	414.60	-1.525	-21.91	303.86
-0.750	-5.54	413.32	-1.550	-22.46	298.31
-0.775	-6.30	411.84	-1.575	-23.03	292.63
-0.800	-7.01	410.17	-1.600	-22.60	293.45

TABLA 4.11 (continuación)

LaCl₃ 2.00M

<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>	<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>
-0.025	40.21	343.19	-0.825	-7.12	408.50
-0.050	29.71	351.83	-0.850	-7.84	406.63
-0.075	24.75	358.62	-0.875	-8.53	404.58
-0.100	22.20	364.41	-0.900	-9.18	402.37
-0.125	20.28	369.72	-0.925	-9.81	399.99
-0.150	18.67	374.59	-0.950	-10.41	397.47
-0.175	17.26	379.07	-0.975	-10.98	394.79
-0.200	15.94	383.21	-1.000	-11.54	391.98
-0.225	14.76	387.06	-1.025	-12.09	389.02
-0.250	13.67	390.61	-1.050	-12.61	385.93
-0.275	12.64	393.89	-1.075	-13.13	382.72
-0.300	11.67	396.93	-1.100	-13.64	379.37
-0.325	10.74	399.73	-1.125	-14.14	375.90
-0.350	9.84	402.30	-1.150	-14.64	372.30
-0.375	8.96	404.65	-1.175	-15.14	368.58
-0.400	8.09	406.78	-1.200	-15.63	364.73
-0.425	7.23	408.70	-1.225	-16.13	360.76
-0.450	6.36	410.40	-1.250	-16.62	356.66
-0.475	5.49	411.88	-1.275	-17.12	352.44
-0.500	4.60	413.14	-1.300	-17.62	348.10
-0.525	3.69	414.18	-1.325	-18.12	343.62
-0.550	2.77	414.98	-1.350	-18.63	338.97
-0.575	1.83	415.56	-1.375	-19.15	334.24
-0.600	0.88	415.90	-1.400	-19.67	329.38
-0.625	-0.08	416.00	-1.425	-20.20	324.49
-0.650	-1.04	415.86	-1.450	-20.73	319.36
-0.675	-1.99	415.48	-1.475	-21.27	314.11
-0.700	-2.92	414.87	-1.500	-21.82	308.73
-0.725	-3.83	414.02	-1.525	-22.38	303.21
-0.750	-4.71	412.95	-1.550	-22.95	297.54
-0.775	-5.55	411.67	-1.575	-23.52	291.73
-0.800	-6.35	410.18	-1.600	-22.60	293.45

TABLA 4.12

AlCl_3 0.010M

E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.000	16.76	390.58	-0.800	-7.63	411.48
-0.025	15.52	394.61	-0.825	-8.08	409.52
-0.050	14.39	398.34	-0.850	-8.51	407.45
-0.075	13.34	401.81	-0.875	-8.96	405.26
-0.100	12.36	405.02	-0.900	-9.35	402.98
-0.125	11.41	408.00	-0.925	-9.77	400.58
-0.150	10.47	410.73	-0.950	-10.17	398.09
-0.175	9.54	413.23	-0.975	-10.57	395.51
-0.200	8.62	415.50	-1.000	-10.97	392.81
-0.225	7.68	417.54	-1.025	-11.36	390.02
-0.250	6.72	419.34	-1.050	-11.76	387.13
-0.275	5.77	420.90	-1.075	-12.15	384.14
-0.300	4.82	422.22	-1.100	-12.54	381.04
-0.325	3.90	423.31	-1.125	-12.94	377.85
-0.350	3.00	424.17	-1.150	-13.33	374.57
-0.375	2.16	424.82	-1.175	-13.72	371.20
-0.400	1.38	425.26	-1.200	-14.12	367.73
-0.425	0.67	425.51	-1.225	-14.52	364.15
-0.450	0.02	425.60	-1.250	-14.93	360.45
-0.475	-0.61	425.53	-1.275	-15.33	356.67
-0.500	-1.22	425.30	-1.300	-15.74	352.79
-0.525	-1.82	424.92	-1.325	-16.28	348.80
-0.550	-2.43	424.39	-1.350	-16.60	344.62
-0.575	-3.01	423.71	-1.375	-16.99	340.44
-0.600	-3.59	422.88	-1.400	-17.41	336.15
-0.625	-4.15	421.91	-1.425	-17.84	331.81
-0.650	-4.70	420.81	-1.450	-18.28	327.26
-0.675	-5.23	419.57	-1.475	-18.72	322.62
-0.700	-5.74	418.19	-1.500	-19.17	317.91
-0.725	-6.24	416.69	-1.525	-19.63	313.07
-0.750	-6.72	415.07	-1.550	-20.09	308.10
-0.775	-7.18	413.34	-1.575	-20.57	303.02

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl_3 0.025M

$E/V(\text{ECS})$	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$E/V(\text{ECS})$	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.000	18.16	386.57	-0.800	-7.70	411.13
-0.025	16.74	390.93	-0.825	-8.14	409.15
-0.050	15.51	394.96	-0.850	-8.58	407.07
-0.075	14.38	398.70	-0.875	-9.01	404.87
-0.100	13.34	402.16	-0.900	-9.42	402.57
-0.125	12.34	405.37	-0.925	-9.84	400.16
-0.150	11.37	408.33	-0.950	-10.25	397.65
-0.175	10.42	411.06	-0.975	-10.65	395.04
-0.200	9.47	413.54	-1.000	-11.05	392.33
-0.225	8.52	415.79	-1.025	-11.44	389.52
-0.250	7.55	417.80	-1.050	-11.84	386.61
-0.275	6.58	419.56	-1.075	-12.23	383.60
-0.300	5.60	421.09	-1.100	-12.63	380.49
-0.325	4.63	422.37	-1.125	-13.02	377.29
-0.350	3.67	423.40	-1.150	-13.42	373.98
-0.375	2.74	424.20	-1.175	-13.81	370.58
-0.400	1.85	424.78	-1.200	-14.21	367.08
-0.425	1.02	425.13	-1.225	-14.66	363.45
-0.450	0.25	425.29	-1.250	-15.07	359.73
-0.475	-0.48	425.26	-1.275	-15.48	355.93
-0.500	-1.16	425.05	-1.300	-15.90	352.02
-0.525	-1.82	424.68	-1.325	-16.31	347.98
-0.550	-2.44	424.15	-1.350	-16.72	343.83
-0.575	-3.05	423.46	-1.375	-17.14	339.60
-0.600	-3.63	422.63	-1.400	-17.57	335.27
-0.625	-4.20	421.65	-1.425	-18.00	330.82
-0.650	-4.75	420.53	-1.450	-18.44	326.28
-0.675	-5.28	419.28	-1.475	-18.88	321.62
-0.700	-5.79	417.89	-1.500	-19.33	316.84
-0.725	-6.29	416.38	-1.525	-19.79	311.96
-0.750	-6.77	414.75	-1.550	-20.18	306.98
-0.775	-7.24	413.00	-1.575	-20.66	301.88

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl_3 0.050M

E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.000	19.47	382.70	-0.800	-7.71	410.98
-0.025	17.86	387.36	-0.825	-8.15	409.00
-0.050	16.51	391.65	-0.850	-8.59	406.91
-0.075	15.29	395.63	-0.875	-9.01	404.70
-0.100	14.20	399.22	-0.900	-9.43	402.40
-0.125	13.16	402.73	-0.925	-9.85	399.99
-0.150	12.17	405.90	-0.950	-10.25	397.48
-0.175	11.21	408.82	-0.975	-10.66	394.86
-0.200	10.26	411.51	-1.000	-11.05	392.15
-0.225	9.31	413.95	-1.025	-11.45	389.34
-0.250	8.35	416.16	-1.050	-11.85	386.42
-0.275	7.37	418.12	-1.075	-12.24	383.41
-0.300	6.37	419.80	-1.100	-12.63	380.31
-0.325	5.37	421.31	-1.125	-13.03	377.10
-0.350	4.36	422.52	-1.150	-13.43	373.79
-0.375	3.36	423.49	-1.175	-13.82	370.39
-0.400	2.40	424.21	-1.200	-14.22	366.88
-0.425	1.47	424.69	-1.225	-14.62	363.28
-0.450	0.60	424.95	-1.250	-15.02	359.57
-0.475	-0.22	424.99	-1.275	-15.42	355.77
-0.500	-0.98	424.84	-1.300	-15.83	351.86
-0.525	-1.70	424.51	-1.325	-16.24	347.86
-0.550	-2.37	424.00	-1.350	-16.66	343.75
-0.575	-3.01	423.32	-1.375	-17.08	339.53
-0.600	-3.62	422.50	-1.400	-17.51	335.20
-0.625	-4.20	421.52	-1.425	-17.94	330.77
-0.650	-4.76	420.40	-1.450	-18.37	326.24
-0.675	-5.29	419.14	-1.475	-18.82	321.59
-0.700	-5.80	417.76	-1.500	-19.26	316.84
-0.725	-6.30	416.24	-1.525	-19.72	311.96
-0.750	-6.78	414.61	-1.550	-20.19	306.97
-0.775	-7.25	412.85	-1.575	-20.67	301.86

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl₃ 0.10M

<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>	<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>
0.000	21.17	377.80	-0.800	-7.84	410.54
-0.025	19.19	382.83	-0.825	-8.29	408.52
-0.050	17.68	387.43	-0.850	-8.73	406.40
-0.075	16.37	391.69	-0.875	-9.15	404.16
-0.100	15.22	395.64	-0.900	-9.56	401.82
-0.125	14.14	399.31	-0.925	-9.99	399.38
-0.150	13.12	402.72	-0.950	-10.39	396.83
-0.175	12.12	405.87	-0.975	-10.80	394.18
-0.200	11.17	408.78	-1.000	-11.20	391.43
-0.225	10.21	411.45	-1.025	-11.60	388.58
-0.250	9.25	413.88	-1.050	-12.00	385.63
-0.275	8.28	416.08	-1.075	-12.39	382.58
-0.300	7.28	418.02	-1.100	-12.79	379.43
-0.325	6.27	419.72	-1.125	-13.18	376.19
-0.350	5.24	421.15	-1.150	-13.58	372.85
-0.375	4.20	422.34	-1.175	-13.98	369.40
-0.400	3.16	423.25	-1.200	-14.38	365.85
-0.425	2.14	423.91	-1.225	-14.78	362.20
-0.450	1.15	424.32	-1.250	-15.18	358.46
-0.475	0.21	424.49	-1.275	-15.58	354.62
-0.500	-0.66	424.44	-1.300	-15.99	350.68
-0.525	-1.48	424.17	-1.325	-16.40	346.62
-0.550	-2.24	423.70	-1.350	-16.83	342.47
-0.575	-2.95	423.05	-1.375	-17.25	338.21
-0.600	-3.61	422.23	-1.400	-17.68	333.85
-0.625	-4.23	421.25	-1.425	-18.12	329.38
-0.650	-4.81	420.12	-1.450	-18.56	324.79
-0.675	-5.37	418.85	-1.475	-19.00	320.10
-0.700	-5.90	417.44	-1.500	-19.46	315.29
-0.725	-6.41	415.90	-1.525	-19.91	310.36
-0.750	-6.91	414.23	-1.550	-20.38	305.33
-0.775	-7.38	412.45	-1.575	-20.85	300.17

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl₃ 0.25M

<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>	<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>
0.000	23.95	370.80	-0.800	-7.76	410.83
-0.025	21.20	376.41	-0.825	-8.22	408.83
-0.050	19.29	381.47	-0.850	-8.67	406.72
-0.075	17.78	386.11	-0.875	-9.10	404.50
-0.100	16.50	390.39	-0.900	-9.53	402.17
-0.125	15.31	394.37	-0.925	-9.95	399.74
-0.150	14.23	398.06	-0.950	-10.36	397.20
-0.175	13.22	401.49	-0.975	-10.77	394.56
-0.200	12.24	404.67	-1.000	-11.18	391.81
-0.225	11.29	407.61	-1.025	-11.58	388.97
-0.250	10.34	410.31	-1.050	-11.98	386.02
-0.275	9.39	412.78	-1.075	-12.33	382.98
-0.300	8.44	415.01	-1.100	-12.77	379.83
-0.325	7.45	416.99	-1.125	-13.17	376.59
-0.350	6.44	418.73	-1.150	-13.57	373.28
-0.375	5.41	420.21	-1.175	-13.97	369.83
-0.400	4.36	421.44	-1.200	-14.37	366.26
-0.425	3.30	422.39	-1.225	-14.77	362.62
-0.450	2.24	423.09	-1.250	-15.17	358.89
-0.475	1.21	423.52	-1.275	-15.58	355.04
-0.500	0.22	423.69	-1.300	-15.99	351.10
-0.525	-0.73	423.63	-1.325	-16.40	347.04
-0.550	-1.61	423.34	-1.350	-16.82	342.89
-0.575	-2.43	422.83	-1.375	-17.24	338.64
-0.600	-3.19	422.12	-1.400	-17.67	334.30
-0.625	-3.89	421.24	-1.425	-18.11	329.83
-0.650	-4.55	420.18	-1.450	-18.55	325.25
-0.675	-5.16	418.97	-1.475	-18.99	320.54
-0.700	-5.73	417.61	-1.500	-19.45	315.74
-0.725	-6.27	416.10	-1.525	-19.90	310.82
-0.750	-6.79	414.47	-1.550	-20.33	305.79
-0.775	-7.28	412.71	-1.575	-20.81	300.62

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl_3 0.50M

E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.000	27.64	363.38	-0.800	-7.80	410.54
-0.025	23.12	369.69	-0.825	-8.30	408.52
-0.050	20.69	375.11	-0.850	-8.77	406.39
-0.075	19.01	380.09	-0.875	-9.23	404.14
-0.100	17.60	384.65	-0.900	-9.67	401.77
-0.125	16.34	388.88	-0.925	-10.11	399.30
-0.150	15.19	392.83	-0.950	-10.53	396.72
-0.175	14.14	396.49	-0.975	-10.95	394.02
-0.200	13.14	399.90	-1.000	-11.37	391.25
-0.225	12.18	403.06	-1.025	-11.78	388.36
-0.250	11.25	405.99	-1.050	-12.19	385.36
-0.275	10.33	408.69	-1.075	-12.59	382.26
-0.300	9.41	411.16	-1.100	-13.00	379.06
-0.325	8.48	413.40	-1.125	-13.40	375.76
-0.350	7.52	415.40	-1.150	-13.80	372.36
-0.375	6.55	417.16	-1.175	-14.21	368.86
-0.400	5.54	418.67	-1.200	-14.61	365.26
-0.425	4.50	419.92	-1.225	-15.02	361.56
-0.450	3.43	420.91	-1.250	-15.32	357.77
-0.475	2.36	421.64	-1.275	-15.84	353.85
-0.500	1.30	422.10	-1.300	-16.25	349.80
-0.525	0.26	422.29	-1.325	-16.67	345.78
-0.550	-0.74	422.23	-1.350	-17.09	341.57
-0.575	-1.69	421.93	-1.375	-17.52	337.24
-0.600	-2.58	421.39	-1.400	-17.96	332.71
-0.625	-3.41	420.64	-1.425	-18.40	328.17
-0.650	-4.18	419.69	-1.450	-18.84	323.53
-0.675	-4.89	418.56	-1.475	-19.29	318.78
-0.700	-5.55	417.25	-1.500	-19.74	313.92
-0.725	-6.16	415.79	-1.525	-20.210	308.90
-0.750	-6.74	414.18	-1.550	-20.68	303.76
-0.775	-7.28	412.42	-1.575	-21.16	298.55

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl₃ 1.00M

<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>	<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>
0.000	30.71	353.45	-0.800	-7.56	410.57
-0.025	26.27	360.52	-0.825	-8.14	408.60
-0.050	23.10	366.67	-0.850	-8.69	406.50
-0.075	20.83	372.16	-0.875	-9.21	404.26
-0.100	19.06	377.14	-0.900	-9.71	401.90
-0.125	17.60	381.71	-0.925	-10.20	399.41
-0.150	16.32	385.95	-0.950	-10.67	396.80
-0.175	15.18	389.89	-0.975	-11.12	394.08
-0.200	14.13	393.55	-1.000	-11.57	391.24
-0.225	13.15	396.96	-1.025	-12.01	388.29
-0.250	12.21	400.13	-1.050	-12.44	385.23
-0.275	11.30	403.06	-1.075	-12.87	382.06
-0.300	10.41	405.77	-1.100	-13.29	378.79
-0.325	9.52	408.27	-1.125	-13.71	375.43
-0.350	8.63	410.53	-1.150	-14.13	371.95
-0.375	7.73	412.58	-1.175	-14.55	368.36
-0.400	6.81	414.40	-1.200	-14.98	364.67
-0.425	5.85	415.98	-1.225	-15.40	360.87
-0.450	4.87	417.32	-1.250	-15.82	356.97
-0.475	3.86	418.41	-1.275	-16.24	352.96
-0.500	2.82	419.25	-1.300	-16.67	348.84
-0.525	1.78	419.82	-1.325	-17.11	344.62
-0.550	0.73	420.14	-1.350	-17.55	340.29
-0.575	-0.31	420.19	-1.375	-17.99	335.85
-0.600	-1.31	419.98	-1.400	-18.43	331.30
-0.625	-2.28	419.54	-1.425	-18.88	326.63
-0.650	-3.19	418.85	-1.450	-19.34	321.85
-0.675	-4.05	417.95	-1.475	-19.80	316.96
-0.700	-4.48	416.83	-1.500	-20.26	311.95
-0.725	-5.60	415.53	-1.525	-20.74	306.83
-0.750	-6.30	414.04	-1.550	-21.22	301.58
-0.775	-6.95	412.38	-1.575	-21.71	296.21

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl₃ 1.50M

E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	E/V (ECS)	$q^M/\mu\text{Ccm}^{-2}$	$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0.000	36.03	345.32	-0.800	-7.00	411.29
-0.025	29.47	353.42	-0.825	-7.67	409.46
-0.050	25.17	360.22	-0.850	-8.30	407.46
-0.075	22.26	366.13	-0.875	-8.90	405.31
-0.100	20.22	371.43	-0.900	-9.47	403.01
-0.125	18.62	376.28	-0.925	10.02	400.58
-0.150	17.21	380.75	-0.950	-10.55	398.01
-0.175	15.99	384.89	-0.975	-11.06	395.31
-0.200	14.86	388.75	-1.000	-11.55	392.48
-0.225	13.84	392.34	-1.025	-12.02	389.53
-0.250	12.87	395.68	-1.050	-12.49	386.47
-0.275	11.95	398.78	-1.075	-12.95	383.29
-0.300	11.07	401.65	-1.100	-13.41	379.99
-0.325	10.20	404.31	-1.125	-13.86	376.58
-0.350	9.34	406.76	-1.150	-14.31	373.06
-0.375	8.49	408.98	-1.175	-14.75	369.41
-0.400	7.63	411.00	-1.200	-15.20	365.67
-0.425	6.75	412.80	-1.225	-15.64	361.81
-0.450	5.85	414.37	-1.250	-16.08	357.83
-0.475	4.92	415.72	-1.275	-16.53	353.79
-0.500	3.96	416.83	-1.300	-16.98	349.60
-0.525	2.98	417.70	-1.325	-17.43	345.30
-0.550	1.98	418.32	-1.350	-17.89	340.88
-0.575	0.96	418.69	-1.375	-18.35	336.35
-0.600	-0.05	418.80	-1.400	-18.81	331.71
-0.625	-1.06	418.66	-1.425	-19.27	326.94
-0.650	-2.03	418.27	-1.450	-19.75	322.07
-0.675	-2.98	417.65	-1.475	-20.23	317.07
-0.700	-3.88	416.79	-1.500	-20.71	311.95
-0.725	-4.73	415.71	-1.525	-21.21	306.71
-0.750	-5.53	414.43	-1.550	-21.72	301.35
-0.775	-6.28	412.95	-1.575	-22.23	295.85

TABLA 4.12 (continuación)

AlCl₃ 2.00M

<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>	<u>E/V (ECS)</u>	<u>q^M/μCcm⁻²</u>	<u>γ/mN·m⁻¹</u>
0.000	43.74	337.44	-0.800	-6.17	412.14
-0.025	33.73	347.09	-0.825	-6.92	410.50
-0.050	27.54	354.68	-0.850	-7.64	408.68
-0.075	23.79	361.07	-0.875	-8.31	406.69
-0.100	21.36	366.68	-0.900	-8.95	404.53
-0.125	19.55	371.79	-0.925	-9.57	402.21
-0.150	18.03	376.48	-0.950	-10.16	399.75
-0.175	16.71	380.82	-0.975	-10.72	397.14
-0.200	15.51	384.84	-1.000	-11.27	394.39
-0.225	14.42	388.58	-1.025	-11.80	391.50
-0.250	13.40	392.06	-1.050	-12.32	388.49
-0.275	12.46	395.29	-1.075	-12.83	385.34
-0.300	11.56	398.29	-1.100	-13.32	382.08
-0.325	10.68	401.07	-1.125	-13.81	378.68
-0.350	9.83	403.64	-1.150	-14.30	375.17
-0.375	9.00	405.99	-1.175	-14.77	371.54
-0.400	8.18	408.14	-1.200	-15.25	367.98
-0.425	7.35	410.08	-1.225	-15.72	363.91
-0.450	6.51	411.81	-1.250	-16.19	359.92
-0.475	5.65	413.33	-1.275	-16.67	355.78
-0.500	4.77	414.63	-1.300	-17.14	351.54
-0.525	3.87	415.72	-1.325	-17.61	347.19
-0.550	2.94	416.57	-1.350	-18.09	342.73
-0.575	1.99	417.18	-1.375	-18.57	338.14
-0.600	1.03	417.56	-1.400	-19.06	333.49
-0.625	0.07	417.70	-1.425	-19.55	328.67
-0.650	-0.90	417.60	-1.450	-20.05	323.71
-0.675	-1.85	417.25	-1.475	-20.55	318.64
-0.700	-2.79	416.67	-1.500	-21.07	313.45
-0.725	-3.69	415.86	-1.525	-21.59	308.11
-0.750	-4.56	414.83	-1.550	-22.13	302.65
-0.775	-5.38	413.59	-1.575	-22.67	297.05

Hasta aquí da igual utilizar una escala de potenciales referida a un electrodo de referencia fijo (E), o a uno reversible al anión de la disolución (E_-). Ambas escalas, para una misma disolución, difieren en un término constante que únicamente desliza el eje de abscisas, sin modificar el resultado de las integraciones. Sin embargo, el cálculo de los excesos interfaciales, mediante la ecuación {2.12}, requiere el uso de una escala de potenciales referida al anión de la disolución.

II) Modificación de la escala de potenciales:

Las parejas de valores $\gamma-E(\text{ECS})$ se transforman en parejas $\gamma-E_-$. En esta conversión se utilizan las diferencias de potencial medidas entre el ECS y uno reversible al ion cloruro:

$$\Delta E_{\text{rev}} = E_- - E \quad \{4.2\}$$

por tanto:

$$E_- = \Delta E_{\text{rev}} + E \quad \{4.3\}$$

III) Introducción de los coeficientes de actividad iónicos medios:

A cada pareja $\gamma-E_-$ corresponde una concentración, y a ésta, a su vez, un valor del potencial químico de la sal.

La ecuación {2.12} exige una derivación respecto al potencial químico de la sal (μ_s) para obtener el exceso interfacial, pero como:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \cdot \ln a_s \quad \{4.4\}$$

y μ_S^0 es independiente de la concentración del electrolito se puede utilizar $RT \cdot \ln a_S$ como la variable independiente de la derivación.

Generalmente se descompone a_S en forma de un producto:

$$a_S = m^{\nu_+ \cdot \nu_-} \cdot \nu_+^{\nu_-} \cdot \nu_-^{\nu_+} \cdot \gamma_{\pm}^{\nu_+ \cdot \nu_-} \quad (4.5)$$

y, para una sal MCl_3 , resulta:

$$a_S = 3^3 \cdot m^4 \cdot \gamma_{\pm}^4 \quad (4.6)$$

Para cada disolución se conoce su molalidad (m) y el coeficiente de actividad iónico medio (γ_{\pm}), por lo que conocemos la variable independiente de la derivación.

IV) Obtención de los excesos interfaciales (Γ_{\pm}^{α})

mediante la ecuación {2.12}:

Para la obtención de excesos interfaciales a valores determinados de carga (q^M), es útil definir la función ξ :

$$\xi_{-} = \gamma + q^M \cdot E_{-} \quad (4.7)$$

que podemos calcular, pues conocemos γ , q^M y E_{-} .

Diferenciando {4.7}:

$$d\xi_{-} = d\gamma + q^M \cdot dE_{-} + E_{-} \cdot dq^M \quad (4.8)$$

y derivando respecto a μ_S a q^M constante:

$$\left[\frac{\partial \xi_{-}}{\partial \mu_S} \right]_{q^M} = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_S} \right]_{q^M} + q^M \cdot \left[\frac{\partial E_{-}}{\partial \mu_S} \right]_{q^M} \quad (4.9)$$

pero como, según {2.2}:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_S}\right)_{q^M} = -\frac{\Gamma_+^a}{\nu_+} - q^M \cdot \left(\frac{\partial E_-}{\partial \mu_S}\right)_{q^M} \quad (4.10)$$

resulta:

$$\left(\frac{\partial \xi_-}{\partial \mu_S}\right)_{q^M} = -\frac{\Gamma_+^a}{\nu_+} \quad (4.11)$$

ecuación análoga a la {2.12}.

Para la obtención de un valor de Γ_+^a se elige primero uno de q^M , se construye la función $\xi = f(RT \cdot \ln a_S)$ para ese valor de $q^M = (q^M)_1$, se selecciona ahora un valor de $a_S = (a_S)_1$ y se calcula la pendiente de la función $\xi = f(RT \cdot \ln a_S)$ en el punto de abscisa $RT \cdot \ln(a_S)_1$.

El resultado de este proceso son ternas de valores Γ_+^a , q^M , a_S .

Los cálculos se han realizado con la ayuda de un ordenador DIGITAL PDP/11, y un programa de cálculo cuyo listado aparece en el apéndice final.

Los valores de ξ_- y q_+ ($q_+ = z_+ F \Gamma_+^a$) se incluyen en las tablas 4.13 y 4.14 para valores enteros de q^M , y en las figuras 4.9 y 4.10[†] están representados los valores de q_+ frente a la densidad de carga sobre el metal.

Vamos a considerar a continuación las diferentes fuentes de error que contribuirán a asignar un error a los excesos interfaciales calculados:

- a) Errores en la capacidad diferencial: sólo

[†] Estas figuras están situadas justo al final es este apartado 4, para mayor comodidad en su localización en las posteriores referencias que de ellas se harán en el próximo apartado de discusión de los resultados.

TABLA 4.13

Excesos interfaciales de La³⁺

$q^M = -20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	640.8	21.2
0.025	-14.61	634.2	20.5
0.050	-12.44	631.9	19.8
0.10	-10.24	627.6	19.0
0.25	-7.21	623.9	17.5
0.50	-4.50	618.9	15.8
1.00	-0.52	614.0	12.9
1.50	3.02	610.9	9.8
2.00	6.42	608.5	6.3

$q^M = -18 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	609.1	19.3
0.025	-14.61	603.2	18.5
0.050	-12.44	601.0	17.7
0.10	-10.24	597.2	16.7
0.25	-7.21	594.0	15.2
0.50	-4.50	589.7	13.5
1.00	-0.52	585.5	10.7
1.50	3.02	583.1	7.7
2.00	6.42	581.3	4.5

$q^M = -16 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	579.5	17.5
0.025	-14.61	574.4	16.5
0.050	-12.44	572.4	15.6
0.10	-10.24	569.0	14.6
0.25	-7.21	566.2	13.0
0.50	-4.50	562.6	11.4
1.00	-0.52	559.2	8.6
1.50	3.02	557.2	5.7
2.00	6.42	556.0	2.7

TABLA 4.13 (continuación)

$$q^M = -14 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	552.3	15.4
0.025	-14.61	547.9	14.4
0.050	-12.44	546.0	13.5
0.10	-10.24	543.1	12.4
0.25	-7.21	540.7	10.9
0.50	-4.50	537.8	9.3
1.00	-0.52	535.1	6.7
1.50	3.02	533.6	4.2
2.00	6.42	532.7	1.5

$$q^M = -12 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	527.4	13.3
0.025	-14.61	523.8	12.2
0.050	-12.44	522.1	11.3
0.10	-10.24	519.7	10.3
0.25	-7.21	517.7	8.9
0.50	-4.50	515.4	7.5
1.00	-0.52	513.2	5.2
1.50	3.02	512.0	3.1
2.00	6.42	511.5	0.8

$$q^M = -10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	505.0	11.2
0.025	-14.61	502.1	10.1
0.050	-12.44	500.6	9.3
0.10	-10.24	498.7	8.4
0.25	-7.21	497.0	7.1
0.50	-4.50	495.2	6.0
1.00	-0.52	493.5	4.2
1.50	3.02	492.5	2.6
2.00	6.42	492.0	0.9

TABLA 4.13 (continuación)

$$q^M = -8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	485.1	8.9
0.025	-14.61	482.7	8.0
0.050	-12.44	481.6	7.3
0.10	-10.24	480.1	6.6
0.25	-7.21	478.7	5.7
0.50	-4.50	477.3	4.9
1.00	-0.52	475.8	3.7
1.50	3.02	474.8	2.7
2.00	6.42	474.3	1.7

$$q^M = -6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	467.3	6.3
0.025	-14.61	465.6	5.9
0.050	-12.44	464.7	5.6
0.10	-10.24	463.6	5.2
0.25	-7.21	462.5	4.8
0.50	-4.50	461.3	4.4
1.00	-0.52	459.9	3.9
1.50	3.02	458.7	3.4
2.00	6.42	457.9	3.0

$$q^M = -4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	451.6	3.6
0.025	-14.61	450.5	3.9
0.050	-12.44	449.8	4.1
0.10	-10.24	449.1	4.2
0.25	-7.21	448.1	4.4
0.50	-4.50	447.0	4.5
1.00	-0.52	445.4	4.5
1.50	3.02	443.9	4.4
2.00	6.42	442.8	4.3

TABLA 4.13 (continuación)

$$q^M = -2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	437.7	1.0
0.025	-14.61	437.1	2.2
0.050	-12.44	436.6	3.0
0.10	-10.24	436.1	3.7
0.25	-7.21	435.1	4.5
0.50	-4.50	433.9	5.0
1.00	-0.52	432.1	5.5
1.50	3.02	430.3	5.6
2.00	6.42	428.9	5.3

$$q^M = 0 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	425.5	-1.0
0.025	-14.61	425.2	1.2
0.050	-12.44	424.9	2.6
0.10	-10.24	424.5	3.8
0.25	-7.21	423.4	5.1
0.50	-4.50	422.0	5.9
1.00	-0.52	419.8	6.6
1.50	3.02	417.7	6.6
2.00	6.42	416.0	6.2

$$q^M = 2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	414.8	-2.1
0.025	-14.61	414.7	0.8
0.050	-12.44	414.4	2.6
0.10	-10.24	414.0	4.2
0.25	-7.21	412.7	5.9
0.50	-4.50	411.1	6.9
1.00	-0.52	408.5	7.7
1.50	3.02	406.1	7.6
2.00	6.42	404.2	6.8

TABLA 4.13 (continuación)

$$q^M = 4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	405.4	-2.6
0.025	-14.61	405.3	0.9
0.050	-12.44	405.0	3.0
0.10	-10.24	404.4	4.9
0.25	-7.21	403.0	6.8
0.50	-4.50	401.1	8.0
1.00	-0.52	398.2	8.7
1.50	3.02	395.5	8.4
2.00	6.42	393.4	7.2

$$q^M = 6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	397.1	-2.7
0.025	-14.61	396.9	1.2
0.050	-12.44	396.6	3.6
0.10	-10.24	395.9	5.7
0.25	-7.21	394.2	7.8
0.50	-4.50	392.0	9.0
1.00	-0.52	388.9	9.6
1.50	3.02	386.0	8.9
2.00	6.42	383.7	7.3

$$q^M = 8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	389.8	-2.5
0.025	-14.61	389.6	1.7
0.050	-12.44	389.2	4.3
0.10	-10.24	388.3	6.5
0.25	-7.21	386.4	8.7
0.50	-4.50	383.9	9.9
1.00	-0.52	380.5	10.3
1.50	3.02	377.6	9.3
2.00	6.42	375.2	7.2

TABLA 4.13 (continuación)

$$q^M = 10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	383.7	-2.1
0.025	-14.61	383.3	2.4
0.050	-12.44	382.8	5.1
0.10	-10.24	381.7	7.4
0.25	-7.21	379.6	9.6
0.50	-4.50	376.9	10.7
1.00	-0.52	373.3	10.9
1.50	3.02	370.2	9.5
2.00	6.42	367.8	6.9

$$q^M = 12 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	378.6	-1.5
0.025	-14.61	378.0	3.1
0.050	-12.44	377.5	5.9
0.10	-10.24	376.2	8.2
0.25	-7.21	373.9	10.4
0.50	-4.50	370.9	11.4
1.00	-0.52	367.1	11.4
1.50	3.02	364.0	9.7
2.00	6.42	361.5	6.7

$$q^M = 14 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	374.6	-0.8
0.025	-14.61	373.8	3.9
0.050	-12.44	373.1	6.7
0.10	-10.24	371.7	9.0
0.25	-7.21	369.2	11.1
0.50	-4.50	366.0	12.1
1.00	-0.52	362.0	11.8
1.50	3.02	358.9	9.9
2.00	6.42	356.3	6.6

TABLA 4.13 (continuación)

$$q^M = 16 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.52	371.5	-0.2
0.025	-14.61	370.5	4.6
0.050	-12.44	369.8	7.5
0.10	-10.24	368.1	9.8
0.25	-7.21	365.5	11.9
0.50	-4.50	362.0	12.8
1.00	-0.52	357.9	12.3
1.50	3.02	354.7	10.2
2.00	6.42	352.0	6.6

TABLA 4.14

Excesos interfaciales de Al^{3+}

$q^M = -20 \mu C \cdot cm^{-2}$

$C/mol \cdot dm^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / kJ \cdot mol^{-1}$	$\xi / mN \cdot m^{-1}$	$q_+ / \mu C \cdot cm^{-2}$
0.010	-17.48	641.9	17.9
0.025	-14.54	636.9	18.3
0.050	-12.31	634.1	18.2
0.10	-10.02	629.5	17.7
0.25	-6.74	626.1	16.4
0.50	-3.60	621.1	14.5
1.00	1.35	615.6	10.2
1.50	6.13	613.1	4.4
2.00	11.01	612.5	-3.1

$q^M = -18 \mu C \cdot cm^{-2}$

$C/mol \cdot dm^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / kJ \cdot mol^{-1}$	$\xi / mN \cdot m^{-1}$	$q_+ / \mu C \cdot cm^{-2}$
0.010	-17.48	609.7	16.4
0.025	-14.54	605.2	16.5
0.050	-12.31	602.7	16.3
0.10	-10.02	598.6	15.7
0.25	-6.74	595.6	14.3
0.50	-3.60	591.2	12.4
1.00	-1.35	586.6	8.3
1.50	6.13	584.8	2.9
2.00	11.01	584.7	-3.9

$q^M = -16 \mu C \cdot cm^{-2}$

$C/mol \cdot dm^{-3}$	$RT \cdot \ln a_s / kJ \cdot mol^{-1}$	$\xi / mN \cdot m^{-1}$	$q_+ / \mu C \cdot cm^{-2}$
0.010	-17.48	579.8	15.0
0.025	-14.54	575.9	14.8
0.050	-12.31	573.6	14.4
0.10	-10.02	570.0	13.7
0.25	-6.74	567.4	12.3
0.50	-3.60	563.6	10.5
1.00	-1.35	559.9	6.5
1.50	6.13	558.6	1.5
2.00	11.01	559.0	-4.7

TABLA 4.14 (continuación)

$$\underline{q^M = -14 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}}$$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	552.4	13.5
0.025	-14.54	549.0	13.1
0.050	-12.31	546.9	12.5
0.10	-10.02	543.8	11.8
0.25	-6.74	541.5	10.3
0.50	-3.60	538.4	8.5
1.00	-1.35	535.5	4.9
1.50	6.13	534.8	0.5
2.00	11.01	535.4	-4.9

$$\underline{q^M = -12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}}$$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	527.4	11.9
0.025	-14.54	524.6	11.3
0.050	-12.31	522.7	12.3
0.10	-10.02	520.1	9.8
0.25	-6.74	518.2	8.4
0.50	-3.60	515.7	6.8
1.00	-1.35	513.5	3.6
1.50	6.13	513.1	-0.1
2.00	11.01	513.8	-4.6

$$\underline{q^M = -10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}}$$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	505.0	10.1
0.025	-14.54	502.6	9.4
0.050	-12.31	501.1	8.8
0.10	-10.02	498.9	8.0
0.25	-6.74	497.4	6.7
0.50	-3.60	495.4	5.3
1.00	-1.35	493.7	2.6
1.50	6.13	493.6	-0.3
2.00	11.01	494.2	-3.8

TABLA 4.14 (continuación)

$$q^M = -8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_{+} / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	485.0	8.2
0.025	-14.54	483.1	7.5
0.050	-12.31	481.9	7.0
0.10	-10.02	480.2	6.3
0.25	-6.74	479.0	5.3
0.50	-3.60	477.4	4.2
1.00	-1.35	476.1	2.2
1.50	6.13	475.9	-0.1
2.00	11.01	476.2	-2.6

$$q^M = -6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_{+} / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	467.3	6.0
0.025	-14.54	465.9	5.6
0.050	-12.31	464.9	5.3
0.10	-10.02	463.7	4.9
0.25	-6.74	462.7	4.3
0.50	-3.60	461.4	3.6
1.00	-1.35	460.1	2.2
1.50	6.13	459.8	0.6
2.00	11.01	459.8	-1.3

$$q^M = -4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_{+} / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	451.7	3.5
0.025	-14.54	450.6	3.8
0.050	-12.31	450.0	3.9
0.10	-10.02	449.1	3.9
0.25	-6.74	448.3	3.8
0.50	-3.60	447.1	3.5
1.00	-1.35	445.7	2.7
1.50	6.13	445.0	1.5
2.00	11.01	444.6	-0.1

TABLA 4.14 (continuación)

$$q^M = -2 \mu C \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu C \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	437.8	1.2
0.025	-14.54	437.2	2.3
0.050	-12.31	436.7	2.9
0.10	-10.02	436.1	3.3
0.25	-6.74	435.4	3.8
0.50	-3.60	434.2	3.9
1.00	-1.35	432.4	3.5
1.50	6.13	431.4	2.5
2.00	11.01	430.6	0.7

$$q^M = 0 \mu C \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu C \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	425.6	-0.5
0.025	-14.54	425.3	1.2
0.050	-12.31	425.0	2.3
0.10	-10.02	424.5	3.2
0.25	-6.74	423.7	4.1
0.50	-3.60	422.3	4.6
1.00	-1.35	420.2	4.5
1.50	6.13	418.8	3.4
2.00	11.01	417.7	1.3

$$q^M = 2 \mu C \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu C \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	414.9	-1.3
0.025	-14.54	414.8	0.9
0.050	-12.31	414.5	2.3
0.10	-10.02	414.0	3.5
0.25	-6.74	413.1	4.7
0.50	-3.60	411.4	5.4
1.00	-1.35	409.0	5.4
1.50	6.13	407.2	4.2
2.00	11.01	405.8	1.8

TABLA 4.14 (continuación)

$$q^M = 4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	405.6	-1.6
0.025	-14.54	405.4	1.0
0.050	-12.31	405.1	2.7
0.10	-10.02	404.5	4.1
0.25	-6.74	403.4	5.5
0.50	-3.60	401.5	6.3
1.00	-1.35	398.7	6.3
1.50	6.13	396.6	4.9
2.00	11.01	395.0	2.2

$$q^M = 6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	397.3	-1.5
0.025	-14.54	397.1	1.4
0.050	-12.31	396.7	3.2
0.10	-10.02	396.0	4.7
0.25	-6.74	394.7	6.3
0.50	-3.60	392.5	7.1
1.00	-1.35	389.4	7.1
1.50	6.13	387.1	5.5
2.00	11.01	385.2	2.3

$$q^M = 8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	390.0	-1.2
0.025	-14.54	389.9	1.9
0.050	-12.31	389.3	3.8
0.10	-10.02	388.4	5.4
0.25	-6.74	386.9	7.0
0.50	-3.60	384.6	7.9
1.00	-1.35	381.1	7.7
1.50	6.13	378.6	5.9
2.00	11.01	376.6	2.3

TABLA 4.14 (continuación)

$$q^M = 10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	383.9	-0.7
0.025	-14.54	383.6	2.5
0.050	-12.31	382.9	4.5
0.10	-10.02	381.9	6.1
0.25	-6.74	380.2	7.7
0.50	-3.60	377.6	8.5
1.00	-1.35	374.0	8.2
1.50	6.13	371.3	6.2
2.00	11.01	369.2	2.3

$$q^M = 12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	378.8	-0.1
0.025	-14.54	378.4	3.1
0.050	-12.31	377.6	5.1
0.10	-10.02	376.4	6.8
0.25	-6.74	374.5	8.4
0.50	-3.60	371.8	9.1
1.00	-1.35	367.9	8.7
1.50	6.13	365.2	6.4
2.00	11.01	363.0	2.2

$$q^M = 14 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln a_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	374.7	0.6
0.025	-14.54	374.3	3.8
0.050	-12.31	373.3	5.8
0.10	-10.02	371.9	7.4
0.25	-6.74	369.8	8.9
0.50	-3.60	367.0	9.6
1.00	-1.35	363.0	9.0
1.50	6.13	360.2	6.6
2.00	11.01	357.9	2.1

TABLA 4.14 (continuación)

$$q^M = 16 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln a_{\pm} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+ / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.010	-17.48	371.6	1.2
0.025	-14.54	371.0	4.4
0.050	-12.31	370.0	6.4
0.10	-10.02	368.4	8.0
0.25	-6.74	366.2	9.5
0.50	-3.60	363.2	10.1
1.00	-1.35	359.0	9.3
1.50	6.13	356.1	6.7
2.00	11.01	353.8	2.1

consideraremos un error sistemático en la zona del máximo de la curva, que en el caso más desfavorable (disoluciones más diluidas) puede ser de hasta el 2%, pues los errores aleatorios son pequeños y el proceso de integración tiende a compensarlos.

b) Errores en E_{mec} y E_- : se estimaron en $< 1mV$.

c) Errores en γ_{mec} : de acuerdo con lo indicado en la sección 3.5 son $< 0.2 mN \cdot m^{-1}$.

d) Errores en $\ln a_s$: se originan a su vez por errores en m y γ_{\pm} . Los primeros son depreciables, y los segundos aproximadamente iguales a $\pm 0.006^{13}$.

A continuación vamos a asignar errores máximos a cada magnitud y averiguar su influencia en los valores de la tensión interfacial.

- Un error en C_d : δC_d , se transmite sin modificaciones a $\gamma - \gamma_{mec}$, como puede deducirse de las ecuaciones {2.9} y {4.1}. El correspondiente error en γ : $(\delta\gamma)_1$ aumenta con la separación del máximo electrocapilar. La zona en la que el error en C_d es mayor no está muy lejos del máximo electrocapilar y produce un error en γ : $(\delta\gamma)_1 \simeq 0.1\%$.

- δE_{mec} da lugar a dos errores simultáneos en γ : el primero debido a un error sistemático en q^M :

$$\delta q^M = (C_d)_{mec} \cdot \delta E_{mec} \quad \{4.12\}$$

que a través de {4.1} da lugar a:

$$(\delta\gamma)_2 = (C_d)_{mec} \cdot \delta E_{mec} \cdot (E - E_{mec}) \quad \{4.13\}$$

y el segundo debido a un desplazamiento de los valores de γ en la escala de potenciales:

$$(\delta\gamma)_3 = \delta E_{mec} \cdot \frac{\partial\gamma}{\partial E} = - \delta E_{mec} \cdot q^M \quad \{4.14\}$$

Considerando que $\delta E_{mec} \simeq 1$ mV, $(\delta\gamma)_2$ puede variar en este trabajo entre 0 y $0.4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, y $(\delta\gamma)_3$ entre 0 y $0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, dependiendo de la distancia al máximo electrocapilar. Ambos errores actúan en sentido contrario y deben cancelarse mutuamente, al menos en parte.

- δE_- origina un desplazamiento de la tensión interfacial análogo a $(\delta\gamma)_3$, por tanto, si $\delta E_- = 1$ mV, $(\delta\gamma)_4 = 0-0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

- $\delta\gamma_{mec}$ modifica los valores de γ en $(\delta\gamma)_5 = \pm 0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

En el cálculo de los excesos interfaciales intervienen, además de los errores que ya hemos discutido, los errores en $RT \cdot \ln a_s$, pero son previsiblemente mucho menores que en γ .

La estimación del error en los excesos interfaciales no es inmediata, pues los excesos interfaciales se obtienen mediante un proceso de derivación de la función $\xi = \xi(RT \cdot \ln a_s)$. El error cometido en este proceso depende del método seguido. Fawcett y Kent⁶¹ construyeron una tabla en la que asignaron un error a los excesos interfaciales dependiendo de la técnica de derivación y, por supuesto, del nivel de error en la tensión

interfacial. En nuestro caso se utilizó el método de ajuste a una cúbica de 9 puntos. Para este método y con una incertidumbre en γ entre 0.2 y 0.5 mN·m⁻¹ el error en los excesos interfaciales de un ion monovalente asignado por los autores anteriores es de 0.2 a 0.5 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este error es similar al admitido en otros trabajos publicados de este tipo.

4.8. - Excesos interfaciales de La^{3+} relativos al Al^{3+} .-

En el caso de una mezcla de dos sales, LaCl_3 y AlCl_3 , la ecuación electrocapilar {2.2} de la Introducción toma la forma:

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{La}^{3+}}^a \cdot d\mu_{\text{La}^{3+}} + \Gamma_{\text{Al}^{3+}}^a \cdot d\mu_{\text{Al}^{3+}} + q^M \cdot dE_- \quad \{4.15\}$$

teniendo cada símbolo el mismo significado que en {2.2}.

En una serie de disoluciones de composición $x \text{ M LaCl}_3 + (C^0 - x) \text{ M AlCl}_3$, en las que se mantiene constante la fuerza iónica, C^0 , se cumple que:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{LaCl}_3} &= \mu_{\text{LaCl}_3}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{LaCl}_3} = \\ &= \mu_{\text{LaCl}_3}^0 + RT \cdot \ln x \cdot (\gamma_{\text{La}^{3+}}) \cdot (3C^0)^3 \cdot (\gamma_{\text{Cl}^-})^3 = \\ &= \mu_{\text{LaCl}_3}^0 + RT \cdot \ln x \cdot (\gamma_{\pm})_{\text{LaCl}_3}^4 \cdot (3C^0)^3 \end{aligned} \quad \{4.16\}$$

y :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{AlCl}_3} &= \mu_{\text{AlCl}_3}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{AlCl}_3} = \\ &= \mu_{\text{AlCl}_3}^0 + RT \cdot \ln (C^0 - x) \cdot (\gamma_{\text{Al}^{3+}}) \cdot (3C^0)^3 \cdot (\gamma_{\text{Cl}^-})^3 = \\ &= \mu_{\text{AlCl}_3}^0 + RT \cdot \ln (C^0 - x) \cdot (\gamma_{\pm})_{\text{AlCl}_3}^4 \cdot (3C^0)^3 \end{aligned} \quad \{4.17\}$$

diferenciando, y suponiendo que tanto $(\gamma_{\pm})_{\text{LaCl}_3}$ como $(\gamma_{\pm})_{\text{AlCl}_3}$ permanecen constantes (lo cual es una buena aproximación en el caso de mezclas de electrolitos en las

que se mantiene constante la fuerza iónica, como puede comprobarse a la vista de los valores contenidos en la tabla 4.4) queda:

$$d\mu_{\text{LaCl}_3} = RT \cdot \ln x = RT \cdot \frac{dx}{x} \quad (4.18)$$

$$d\mu_{\text{AlCl}_3} = RT \cdot \ln(C^0 - x) = -RT \cdot \frac{dx}{C^0 - x} \quad (4.19)$$

de estas dos ecuaciones:

$$d\mu_{\text{AlCl}_3} = - \frac{C_{\text{LaCl}_3}}{C_{\text{AlCl}_3}} \cdot d\mu_{\text{LaCl}_3} \quad (4.20)$$

sustituyendo este resultado en la ecuación (4.15), teniendo en cuenta la ecuación (2.3) de la Introducción, y simplificando resulta:

$$-d\gamma = \left[\Gamma_{\text{La}^{3+}} - \frac{C_{\text{LaCl}_3}}{C_{\text{AlCl}_3}} \cdot \Gamma_{\text{Al}^{3+}} \right] \cdot d\mu_{\text{LaCl}_3} + q^M \cdot dE_- \quad (4.21)$$

lo que equivale, según la definición de exceso relativo (ecuación (2.3)), a:

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{La}^{3+}}^{\text{Al}} \cdot d\mu_{\text{LaCl}_3} + q^M \cdot dE_- \quad (4.22)$$

así pues:

$$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{\text{LaCl}_3}} \right]_{E_-} \simeq \left[\frac{\partial \gamma}{\partial (RT \ln x)} \right]_{E_-} = -\Gamma_{\text{La}^{3+}}^{\text{Al}} \quad (4.23)$$

Tomando esta ecuación como punto de partida, y siguiendo el mismo procedimiento indicado en el apartado anterior se han obtenido los $\Gamma_{\text{La}^{3+}}^{\text{Al}}$ a partir de una serie de disoluciones de fuerza iónica 0.1 molar. Los resultados

aparecen en las tablas 4.15 y 4.16, y en la figura 4.11[†] se ha representado $\Gamma_{La}^{Al^{3+}}$ frente a q^M .

† Esta figura aparece justo al final de este apartado 4, para mayor comodidad en su localización en las posteriores referencias que de ella se harán en la discusión de los resultados.

TABLA 4.15

LaCl₃ 0.0010 M + AlCl₃ 0.0990 M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
-0.400	3.16	423.25	-1.000	-11.21	391.42
-0.425	2.14	423.91	-1.025	-11.61	388.56
-0.450	1.15	424.32	-1.050	-12.01	385.61
-0.475	0.22	424.49	-1.075	-12.41	382.56
-0.500	-0.66	424.44	-1.100	-12.80	379.41
-0.525	-1.48	424.17	-1.125	-13.20	376.16
-0.550	-2.24	423.70	-1.150	-13.59	372.81
-0.575	-2.94	423.06	-1.175	-13.98	369.36
-0.600	-3.60	422.24	-1.200	-14.38	365.82
-0.625	-4.22	421.26	-1.225	-14.77	362.17
-0.650	-4.81	420.13	-1.250	-15.18	358.43
-0.675	-5.37	418.85	-1.275	-15.59	354.58
-0.700	-5.90	417.44	-1.300	-16.01	350.68
-0.725	-6.42	415.90	-1.325	-16.42	346.59
-0.750	-6.91	414.24	-1.350	-16.84	342.43
-0.775	-7.38	412.45	-1.375	-17.26	338.17
-0.800	-7.85	410.55	-1.400	-17.69	333.80
-0.825	-8.29	408.53	-1.425	-18.12	329.33
-0.850	-8.72	406.40	-1.450	-18.56	324.75
-0.875	-9.16	404.17	-1.475	-19.01	320.03
-0.900	-9.58	401.82	-1.500	-19.46	315.23
-0.925	-10.00	399.38	-1.525	-19.92	310.31
-0.950	-10.41	396.82	-1.550	-20.38	305.27
-0.975	-10.82	394.17	-1.575	-20.86	300.12

TABLA 4.15 (continuación)

LaCl₃ 0.0025 M + AlCl₃ 0.0975 M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
-0.400	3.16	423.25	-1.000	-11.21	391.42
-0.425	2.14	423.91	-1.025	-11.60	388.57
-0.450	1.15	424.32	-1.050	-12.00	385.62
-0.475	0.22	424.49	-1.075	-12.39	382.57
-0.500	-0.66	424.44	-1.100	-12.79	379.42
-0.525	-1.48	424.17	-1.125	-13.19	376.17
-0.550	-2.24	423.70	-1.150	-13.58	372.83
-0.575	-2.94	423.05	-1.175	-13.98	369.38
-0.600	-3.61	422.23	-1.200	-14.38	365.83
-0.625	-4.23	421.25	-1.225	-14.78	362.19
-0.650	-4.81	420.12	-1.250	-15.18	358.44
-0.675	-5.37	418.85	-1.275	-15.59	354.60
-0.700	-5.90	417.44	-1.300	-16.00	350.65
-0.725	-6.42	415.90	-1.325	-16.42	346.59
-0.750	-6.91	414.23	-1.350	-16.84	342.44
-0.775	-7.39	412.45	-1.375	-17.26	338.18
-0.800	-7.85	410.54	-1.400	-17.69	333.81
-0.825	-8.29	408.52	-1.425	-18.12	329.34
-0.850	-8.73	406.40	-1.450	-18.56	324.75
-0.875	-9.15	404.16	-1.475	-19.02	320.06
-0.900	-9.58	401.82	-1.500	-19.46	315.25
-0.925	-9.99	399.37	-1.525	-19.92	310.32
-0.950	-10.41	396.82	-1.550	-20.36	305.28
-0.975	-10.81	394.17	-1.575	-20.81	300.13

TABLA 4.15 (continuación)

LaCl₃ 0.0050 M + AlCl₃ 0.0950 M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
-0.400	3.16	423.25	-1.000	-11.24	391.34
-0.425	2.14	423.91	-1.025	-11.65	388.48
-0.450	1.15	424.32	-1.050	-12.05	385.52
-0.475	0.22	424.49	-1.075	-12.45	382.46
-0.500	-0.66	424.44	-1.100	-12.84	379.29
-0.525	-1.48	424.17	-1.125	-13.24	376.03
-0.550	-2.24	423.70	-1.150	-13.64	372.67
-0.575	-2.95	423.05	-1.175	-14.03	369.21
-0.600	-3.61	422.23	-1.200	-14.43	365.65
-0.625	-4.23	421.25	-1.225	-14.84	361.99
-0.650	-4.82	420.12	-1.250	-15.25	358.23
-0.675	-5.38	418.84	-1.275	-15.67	354.37
-0.700	-5.92	417.43	-1.300	-16.08	350.41
-0.725	-6.43	415.88	-1.325	-16.49	346.34
-0.750	-6.93	414.21	-1.350	-16.91	342.16
-0.775	-7.40	412.42	-1.375	-17.34	337.88
-0.800	-7.87	410.51	-1.400	-17.77	333.48
-0.825	-8.31	408.49	-1.425	-18.23	328.99
-0.850	-8.75	406.36	-1.450	-18.67	324.39
-0.875	-9.18	404.12	-1.475	-19.12	319.67
-0.900	-9.61	401.77	-1.500	-19.58	314.83
-0.925	-10.02	399.32	-1.525	-20.05	309.87
-0.950	-10.44	396.76	-1.550	-20.52	304.79
-0.975	-10.84	394.10	-1.575	-21.01	299.60

TABLA 4.15 (continuación)

LaCl₃ 0.0100 M + AlCl₃ 0.0900 M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
-0.400	3.15	423.26	-1.000	-11.24	391.43
-0.425	2.13	423.92	-1.025	-11.65	388.57
-0.450	1.15	424.32	-1.050	-12.04	385.61
-0.475	0.22	424.49	-1.075	-12.45	382.54
-0.500	-0.66	424.44	-1.100	-12.85	379.38
-0.525	-1.47	424.17	-1.125	-13.26	376.12
-0.550	-2.23	423.70	-1.150	-13.66	372.75
-0.575	-2.93	423.06	-1.175	-14.06	369.28
-0.600	-3.59	422.24	-1.200	-14.49	365.71
-0.625	-4.21	421.27	-1.225	-14.90	362.04
-0.650	-4.80	420.14	-1.250	-15.32	358.28
-0.675	-5.36	418.87	-1.275	-15.74	354.40
-0.700	-5.89	417.46	-1.300	-16.16	350.41
-0.725	-6.41	415.92	-1.325	-16.59	346.30
-0.750	-6.90	414.26	-1.350	-17.02	342.10
-0.775	-7.38	412.48	-1.375	-17.45	337.79
-0.800	-7.84	410.58	-1.400	-17.90	333.37
-0.825	-8.29	408.56	-1.425	-18.34	328.85
-0.850	-8.73	406.43	-1.450	-18.80	324.21
-0.875	-9.17	404.19	-1.475	-19.25	319.45
-0.900	-9.59	401.85	-1.500	-19.72	314.58
-0.925	-10.01	399.40	-1.525	-20.19	309.59
-0.950	-10.42	396.84	-1.550	-20.67	304.49
-0.975	-10.83	394.19	-1.575	-21.17	299.27

TABLA 4.15 (continuación)

LaCl₃ 0.0250 M + AlCl₃ 0.0750 M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
-0.400	3.17	423.25	-1.000	-11.26	391.31
-0.425	2.14	423.91	-1.025	-11.67	388.45
-0.450	1.15	424.32	-1.050	-12.08	385.48
-0.475	0.22	424.49	-1.075	-12.48	382.41
-0.500	-0.66	424.44	-1.100	-12.89	379.24
-0.525	-1.48	424.17	-1.125	-13.29	375.98
-0.550	-2.24	423.70	-1.150	-13.70	372.61
-0.575	-2.95	423.05	-1.175	-14.10	369.13
-0.600	-3.61	422.23	-1.200	-14.51	365.54
-0.625	-4.23	421.25	-1.225	-14.93	361.86
-0.650	-4.82	420.12	-1.250	-15.34	358.09
-0.675	-5.38	418.85	-1.275	-15.76	354.21
-0.700	-5.91	417.43	-1.300	-16.18	350.22
-0.725	-6.43	415.89	-1.325	-16.61	346.10
-0.750	-6.92	414.22	-1.350	-17.04	341.90
-0.775	-7.40	412.43	-1.375	-17.47	337.59
-0.800	-7.87	410.52	-1.400	-17.91	333.17
-0.825	-8.32	408.50	-1.425	-18.37	328.64
-0.850	-8.77	406.36	-1.450	-18.82	323.96
-0.875	-9.19	404.12	-1.475	-19.29	319.22
-0.900	-9.60	401.77	-1.500	-19.77	314.35
-0.925	-10.04	399.31	-1.525	-20.24	309.36
-0.950	-10.45	396.75	-1.550	-20.73	304.25
-0.975	-10.86	394.09	-1.575	-21.23	299.01

TABLA 4.15 (continuación)

LaCl₃ 0.0500 M + AlCl₃ 0.0500 M

E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹	E/V (ECS)	q ^M /μCcm ⁻²	γ/mN·m ⁻¹
-0.400	3.17	423.25	-1.000	-11.30	391.19
-0.425	2.15	423.91	-1.025	-11.71	388.31
-0.450	1.16	424.32	-1.050	-12.11	385.34
-0.475	0.22	424.49	-1.075	-12.51	382.26
-0.500	-0.66	424.44	-1.100	-12.92	379.08
-0.525	-1.49	424.17	-1.125	-13.31	375.80
-0.550	-2.25	423.70	-1.150	-13.72	372.42
-0.575	-2.96	423.05	-1.175	-14.12	368.94
-0.600	-3.63	422.22	-1.200	-14.53	365.36
-0.625	-4.25	421.24	-1.225	-14.94	361.68
-0.650	-4.82	420.10	-1.250	-15.36	357.89
-0.675	-5.41	418.82	-1.275	-15.78	353.99
-0.700	-5.94	417.40	-1.300	-16.21	349.99
-0.725	-6.46	415.85	-1.325	-16.63	345.89
-0.750	-6.96	414.17	-1.350	-17.08	341.68
-0.775	-7.44	412.37	-1.375	-17.52	337.35
-0.800	-7.90	410.45	-1.400	-17.97	332.92
-0.825	-8.35	408.42	-1.425	-18.43	328.38
-0.850	-8.79	406.28	-1.450	-18.89	323.71
-0.875	-9.22	404.03	-1.475	-19.36	318.94
-0.900	-9.65	401.67	-1.500	-19.83	314.02
-0.925	-10.07	399.20	-1.525	-20.32	309.02
-0.950	-10.49	396.63	-1.550	-20.82	303.86
-0.975	-10.89	393.96	-1.575	-21.32	298.59

TABLA 4.16

Excesos interfaciales de La³⁺ relativos a Al³⁺

$q^M = -20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln x/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	629.41	3.9
0.0025	-14.84	629.42	2.8
0.0050	-13.13	628.97	3.0
0.0100	-11.41	628.70	3.9
0.0250	-9.14	628.47	6.4
0.0500	-7.42	628.14	9.2
0.1000	-5.70	627.27	12.8

$q^M = -18 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln x/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	598.52	3.1
0.0025	-14.84	598.53	1.9
0.0050	-13.13	598.19	1.9
0.0100	-11.41	598.07	2.6
0.0250	-9.14	597.86	4.8
0.0500	-7.42	597.61	7.3
0.1000	-5.70	596.93	10.6

$q^M = -16 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln x/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	569.92	2.2
0.0025	-14.84	569.93	1.0
0.0050	-13.13	569.69	0.9
0.0100	-11.41	569.70	1.6
0.0250	-9.14	569.51	3.6
0.0500	-7.42	569.29	6.0
0.1000	-5.70	568.77	9.1

TABLA 4.16 (continuación)

$q^M = -14 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln x/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	543.73	1.6
0.0025	-14.84	543.75	0.4
0.0050	-13.13	543.58	0.3
0.0100	-11.41	543.66	0.8
0.0250	-9.14	543.50	2.6
0.0500	-7.42	543.31	4.7
0.1000	-5.70	542.91	7.5

$q^M = -12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln x/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	520.07	1.1
0.0025	-14.84	520.08	0.1
0.0050	-13.13	519.98	0.0
0.0100	-11.41	520.07	0.4
0.0250	-9.14	519.94	1.8
0.0500	-7.42	519.80	3.5
0.1000	-5.70	519.53	5.7

$q^M = -10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$RT\cdot\ln x/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	498.93	0.8
0.0025	-14.84	498.92	0.0
0.0050	-13.13	498.87	-0.2
0.0100	-11.41	498.95	0.1
0.0250	-9.14	498.86	1.2
0.0500	-7.42	498.76	2.4
0.1000	-5.70	498.57	4.1

TABLA 4.16 (continuación)

$$q^M = -8 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln x/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	480.19	0.5
0.0025	-14.84	480.19	-0.1
0.0050	-13.13	480.16	-0.2
0.0100	-11.41	480.22	0.0
0.0250	-9.14	480.16	0.7
0.0500	-7.42	480.10	1.5
0.1000	-5.70	479.99	2.6

$$q^M = -6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln x/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	463.67	0.3
0.0025	-14.84	463.67	-0.1
0.0050	-13.13	463.66	-0.1
0.0100	-11.41	463.69	0.0
0.0250	-9.14	463.67	0.4
0.0500	-7.42	463.63	0.8
0.1000	-5.70	463.57	1.5

$$q^M = -4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln x/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	449.09	0.1
0.0025	-14.84	449.09	0.0
0.0050	-13.13	449.08	-0.1
0.0100	-11.41	449.10	0.0
0.0250	-9.14	449.09	0.1
0.0500	-7.42	449.07	0.3
0.1000	-5.70	449.05	0.6

TABLA 4.16 (continuación)

$$\underline{q^M = -2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln x/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	436.13	0.0
0.0025	-14.84	436.13	0.0
0.0050	-13.13	436.13	0.0
0.0100	-11.41	436.13	0.0
0.0250	-9.14	436.13	0.0
0.0500	-7.42	436.12	0.1
0.1000	-5.70	436.12	0.1

$$\underline{q^M = 0 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln x/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	424.50	0.0
0.0025	-14.84	424.50	0.0
0.0050	-13.13	424.50	0.0
0.0100	-11.41	424.50	0.0
0.0250	-9.14	424.50	0.0
0.0500	-7.42	424.50	0.0
0.1000	-5.70	424.50	0.0

$$\underline{q^M = 2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

$x(\text{LaCl}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$RT \cdot \ln x/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$q_+/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.0010	-17.11	414.00	0.0
0.0025	-14.84	414.00	0.0
0.0050	-13.13	414.00	0.0
0.0100	-11.41	414.00	0.0
0.0250	-9.14	414.00	0.0
0.0500	-7.42	413.99	0.0
0.1000	-5.70	413.99	0.1

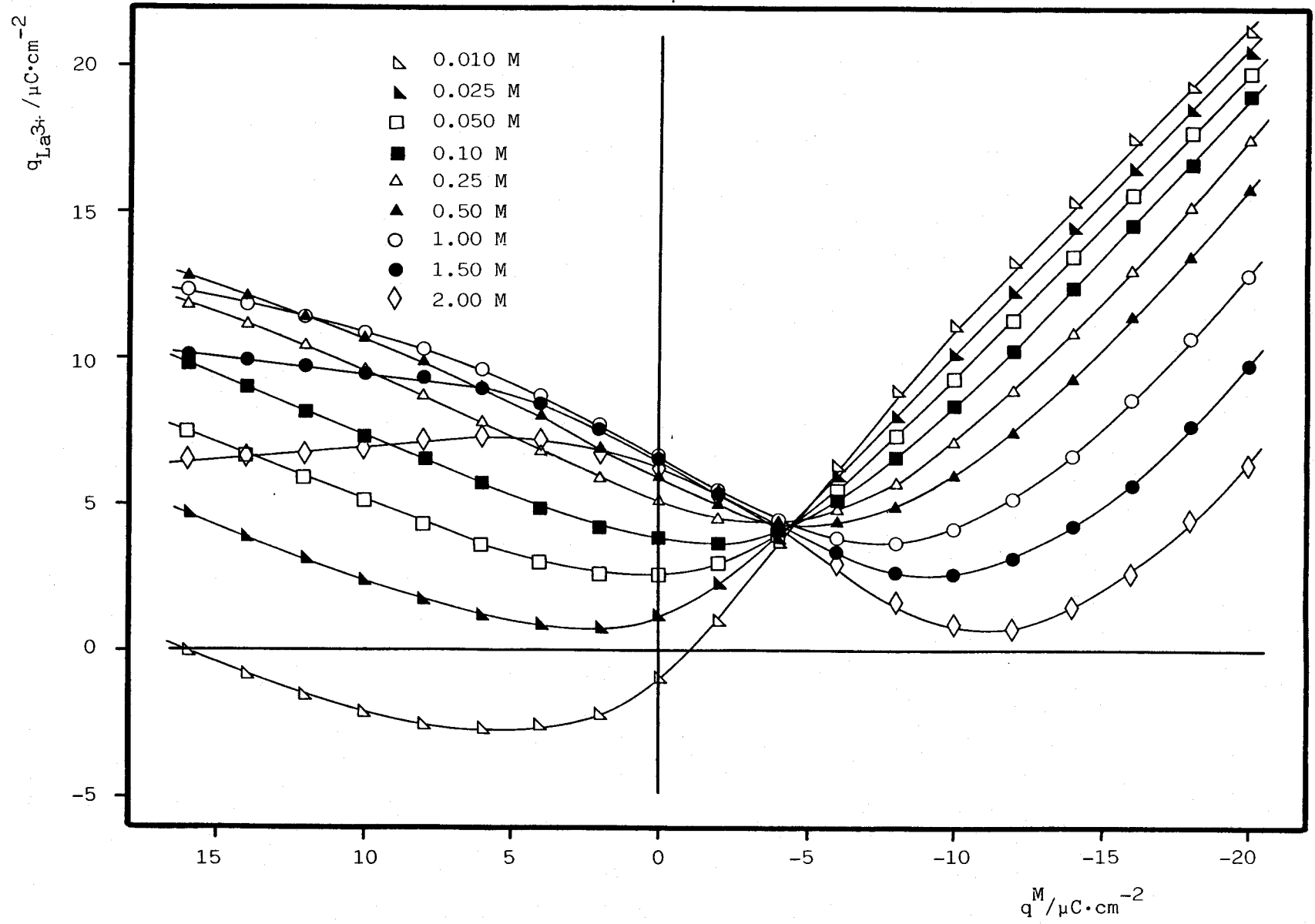


Figura 4.9 Excesos interfaciales de La^{3+}

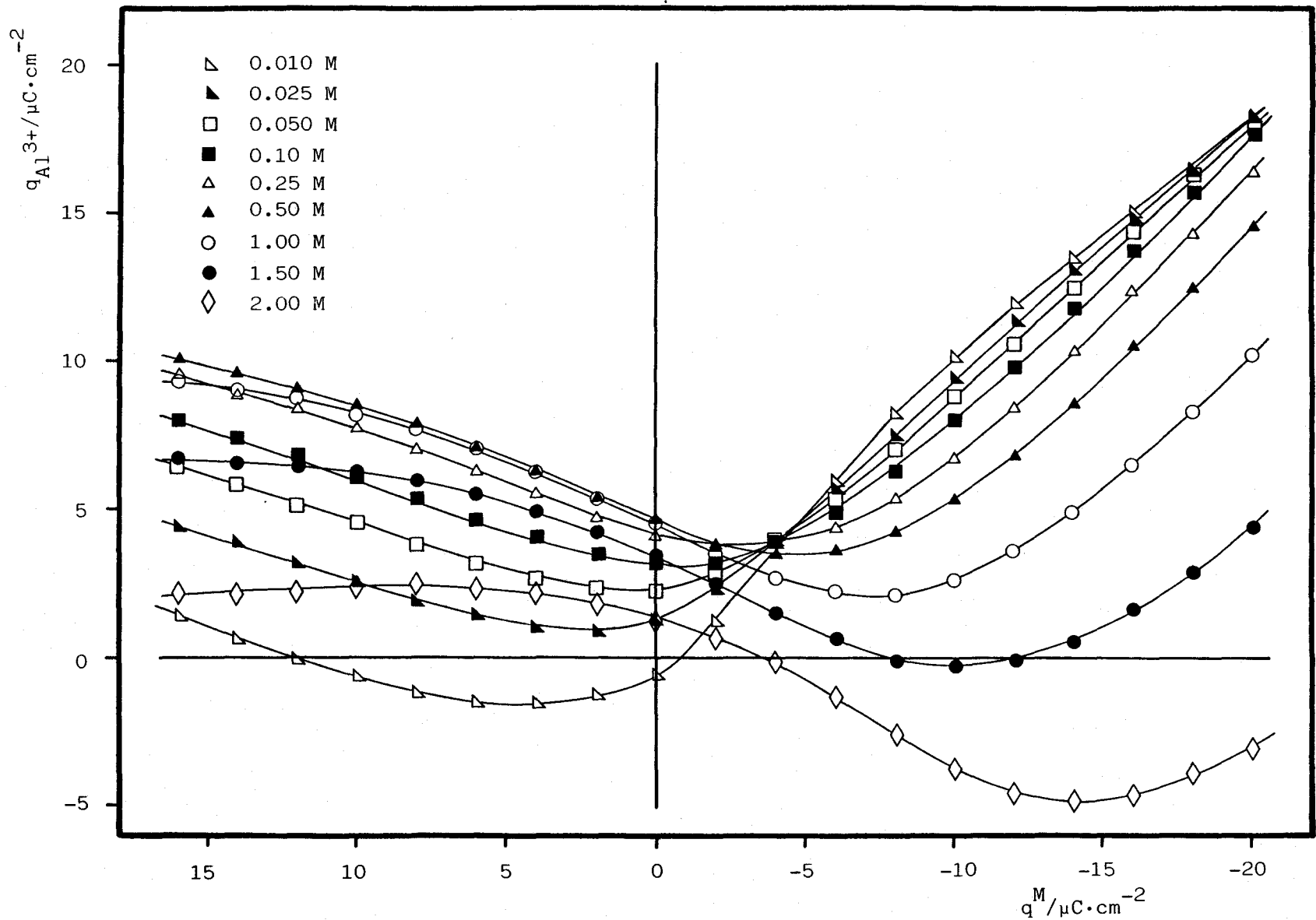


Figura 4.10 Excesos interfaciales de Al^{3+}

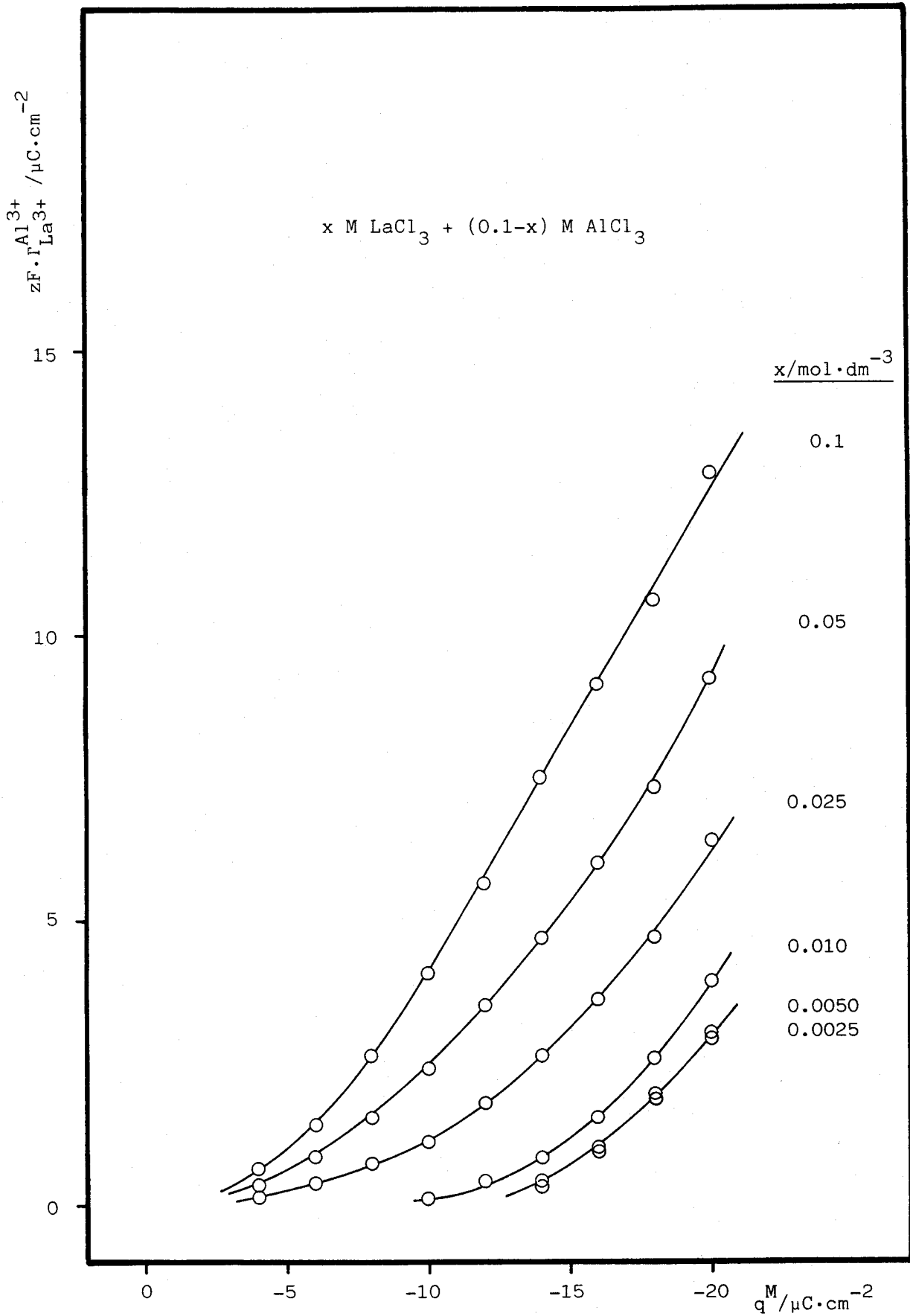


Figura 4.11 Excesos interfaciales de La^{3+} relativos a Al^{3+}

5.- DISCUSION

En esta sección analizaremos los excesos interfaciales de La^{3+} y Al^{3+} , considerando separadamente su comportamiento en las regiones con distinto signo de la densidad de carga sobre el metal.

En la región catódica compararemos los excesos interfaciales relativos al agua de La^{3+} y Al^{3+} con los calculados mediante el Modelo de Gouy-Chapman, deduciendo una diferente localización para el OHP de La^{3+} y de Al^{3+} . Este estudio se completará con el análisis de los excesos interfaciales de La^{3+} relativos al Al^{3+} , utilizando un modelo de la capa difusa que incluye diferentes posiciones para el OHP de cada catión.

En la región anódica interpretaremos el comportamiento de los excesos interfaciales de La^{3+} y Al^{3+} admitiendo la presencia de adsorción específica del anión cloruro, y determinaremos los parámetros característicos de su isoterma de adsorción. Se analizará asimismo la estructura de la capa compacta de la interfase a partir de los componentes de su capacidad integral.

Por último se desarrollará un modelo de interfase que trata de explicar de forma global el comportamiento de los excesos interfaciales en toda la región estudiada. Este modelo tiene como punto de partida la aproximación clásica de Gouy-Chapman, incluyendo diferentes planos de máxima aproximación para el catión y el anión, y admitiendo una menor constante dieléctrica en la región situada entre ambos planos.

5.1. -Características generales de los excesos interfaciales Γ_M^{3+}

En las figuras 4.9 y 4.10 están representados los excesos interfaciales de La^{3+} y Al^{3+} relativos al agua, respectivamente, frente a la densidad superficial de carga sobre el metal, q^M . Una característica general que se puede observar en un primer análisis es la existencia de un mínimo en las curvas. La posición de este mínimo depende de la concentración, situándose hacia $q_{\min}^M \simeq -13\mu\text{Ccm}^{-2}$ cuando $C = 2.0\text{M}$, y a cargas sobre el metal más positivas al disminuir la concentración, hasta llegar a situarse hacia $q_{\min}^M \simeq 5\mu\text{Ccm}^{-2}$ cuando $C = 0.01\text{M}$.

Para $q^M < q_{\min}^M$ los excesos se comportan, al menos de forma cualitativa, según las predicciones del modelo de Gouy-Chapman; es decir, hay un descenso en los excesos del catión al aumentar la concentración (a una q^M dada) y al aumentar la q^M (a una concentración determinada). Hay que decir que en el caso de Al^{3+} el descenso de los excesos al aumentar la concentración es más marcado que en el caso de La^{3+} .

Para $q^M > q_{\min}^M$ los excesos del catión aumentan al hacerlo q^M , al contrario de lo que cabría esperar de un modelo electrostático, como el de Gouy-Chapman, a menos que admitamos que existe entre el metal y el OHP una región que contiene una carga negativa y superior en valor absoluto a la del electrodo y que además su valor aumenta más deprisa que lo hace el de q^M ; esto es: existe adsorción específica del ion Cl^- . Cuando $C = 1.5$ ó 2.0M , el aumento con q^M se

amortigua a altas cargas y llega incluso a convertirse en disminución. En esta región los excesos aumentan al hacerle la concentración, hasta 0.5M, y a partir de este momento los excesos disminuyen al seguir aumentando la concentración. El efecto es más marcado a altas q^M , y más acentuado en el caso de Al^{3+} .

Pasaremos a continuación a analizar con más detalle cada una de las dos zonas descritas anteriormente, donde los excesos interfaciales del catión se comportan de forma diferente. Para mayor sencillez en la expresión denominaremos a estas zonas región catódica ($q^M < q_{min}^M$) y región anódica ($q^M > q_{min}^M$).

5.1.1.- Corrección de la contribución del disolvente y adsorción específica del ion La^{3+} en la región catódica.-

En presencia de una densidad de carga negativa sobre el electrodo el componente iónico dominante en la interfase está constituido por los cationes del electrolito. La naturaleza de las fuerzas que los retienen en las proximidades de la interfase puede ponerse de manifiesto mediante la comparación de los datos experimentales ($q_+ \equiv q_{Al^{3+}} \text{ o } q_{La^{3+}}$) con las predicciones de un modelo electrostático. Utilizaremos en nuestro análisis el modelo de Gouy-Chapman-Stern, teniendo presente en todo momento sus limitaciones⁶². Modelos más sofisticados de la capa difusa

como MPB⁶³, MSA o HNC^{64,65} conducen a valores menores de $|\phi_2|$ (especialmente a altas concentraciones y cargas sobre el metal, cuando el ion dominante en la interfase es de carga mayor que uno), aunque dan lugar a excesos que no varían significativamente con los predichos por el modelo de Gouy-Chapman.

En las figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 puede observarse cómo los excesos $((q_+)_{\text{exp}} = z_+ F \Gamma_+^a)$, en las regiones en que $q^M < q_{\text{min}}^M$, tienen la misma pendiente que los calculados mediante el modelo de Gouy-Chapman, según la ecuación {2.29} $((q_+)_{\text{GC}} = z_+ F (\Gamma_+)_{\text{GC}})$. Además, en las disoluciones más diluidas ambos, $(q_+)_{\text{exp}}$ y $(q_+)_{\text{GC}}$ coinciden, dentro del margen de error de $(q_+)_{\text{exp}}$ (estimado en $\pm 1.5 \mu\text{Ccm}^{-2}$). Al aumentar la concentración, $(q_+)_{\text{exp}}$ empiezan a encontrarse por debajo de $(q_+)_{\text{GC}}$, siendo además $q_{\text{Al}^{3+}} < q_{\text{La}^{3+}}$.

Los valores de $q_{\text{La}^{3+}}$ mayores que los de $(q_+)_{\text{GC}}$ (a $C = 0.01\text{M}$) son debidos posiblemente al mayor error que un punto extremo, respecto a la concentración, tiene en el proceso de la derivación, aunque también puede deberse a la adsorción específica de La^{3+} (más adelante analizaremos con mayor detalle esta última posibilidad). Como se indicó en la Introducción, una situación en la que $(q_+)_{\text{GC}} - (q_+)_{\text{exp}} \equiv \delta q_+ > 0$ y $q^M < 0$ se asocia generalmente a la presencia de una región, entre el metal y el OHP, ocupada por moléculas de agua e inaccesible a los cationes^{66,67}. Si a dicha región se le asigna un espesor λ , tenemos que:

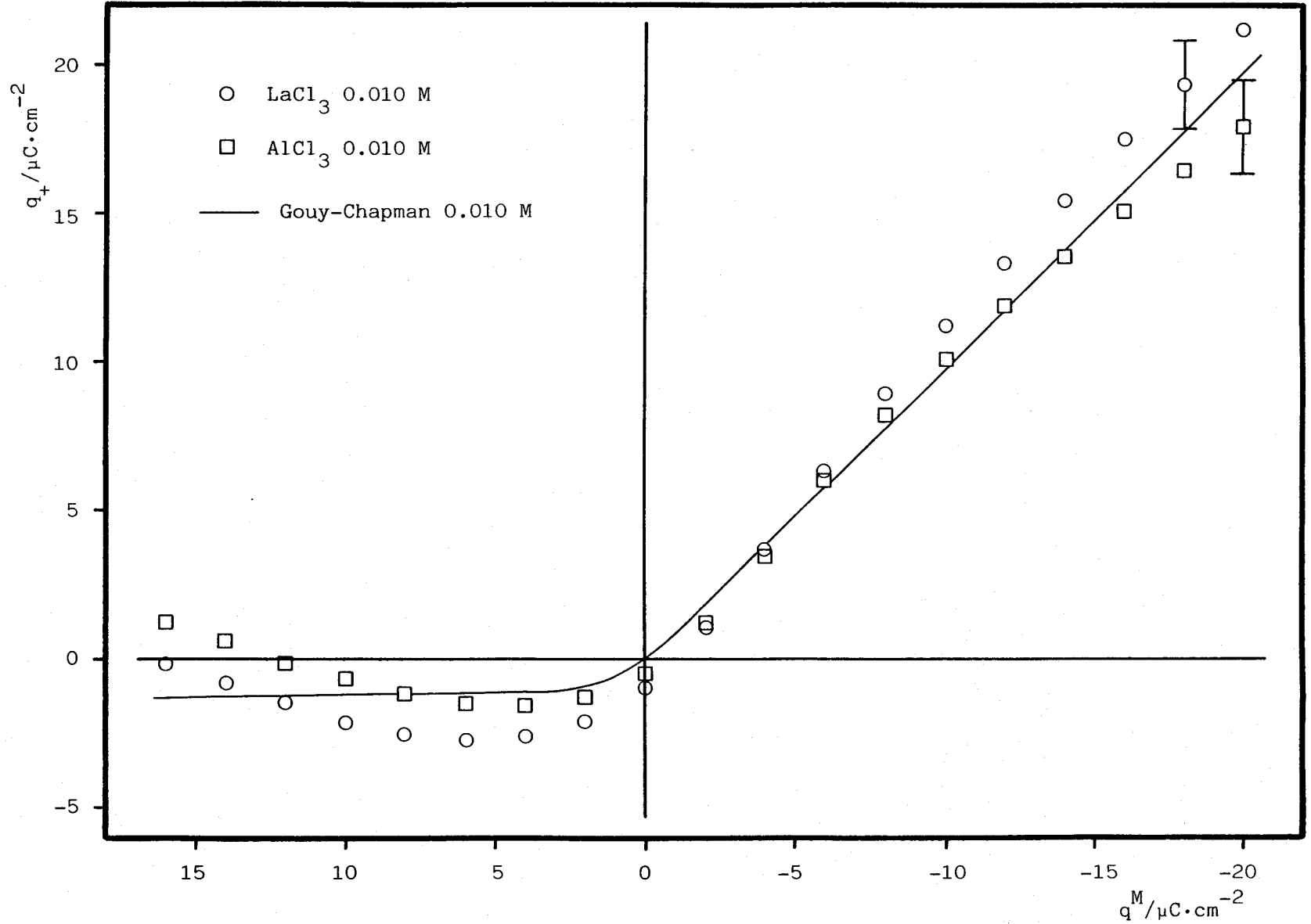


Figura 5.1

Excesos interfaciales

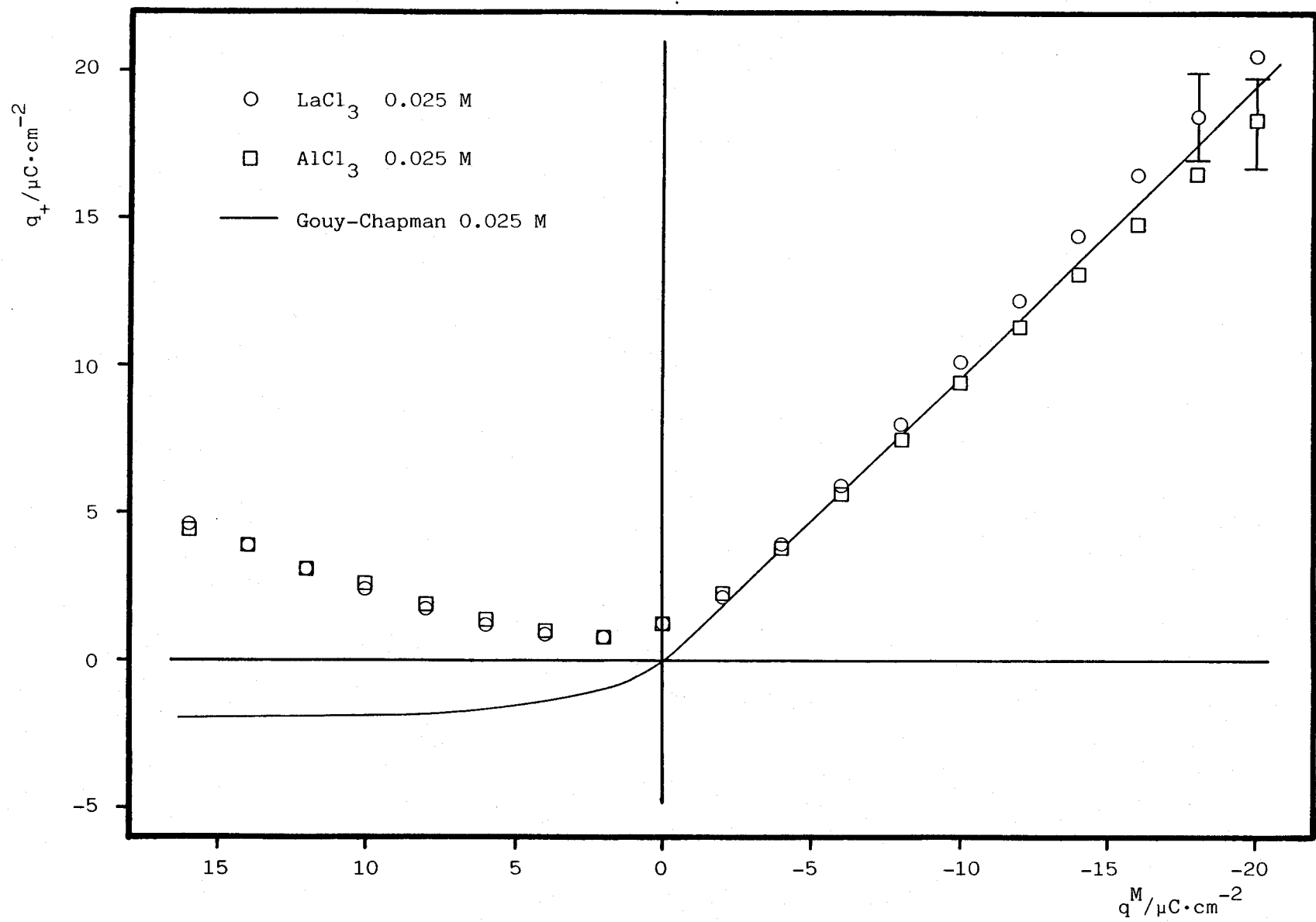


Figura 5.2 Excesos interfaciales

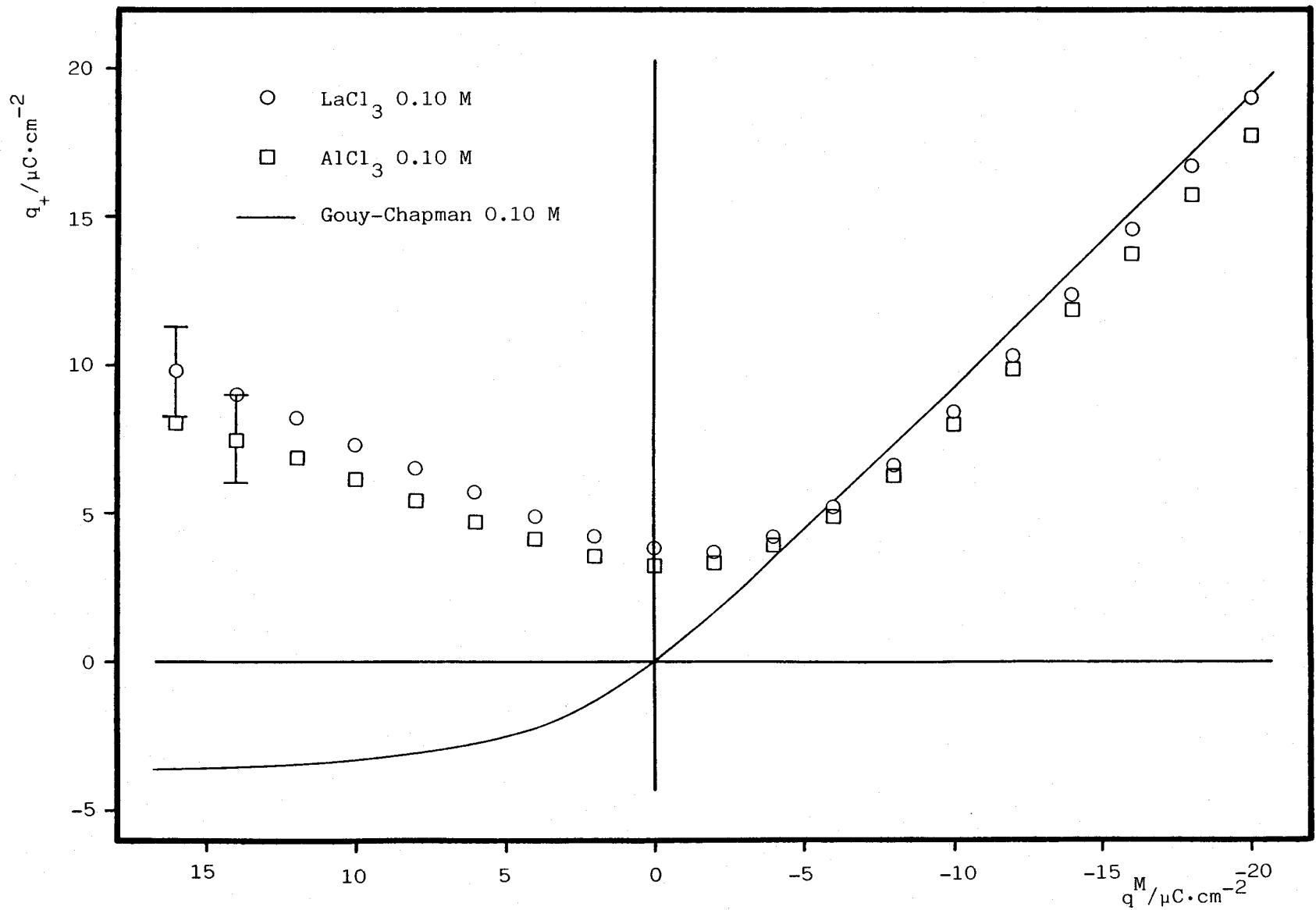


Figura 5.3 Excesos interfaciales

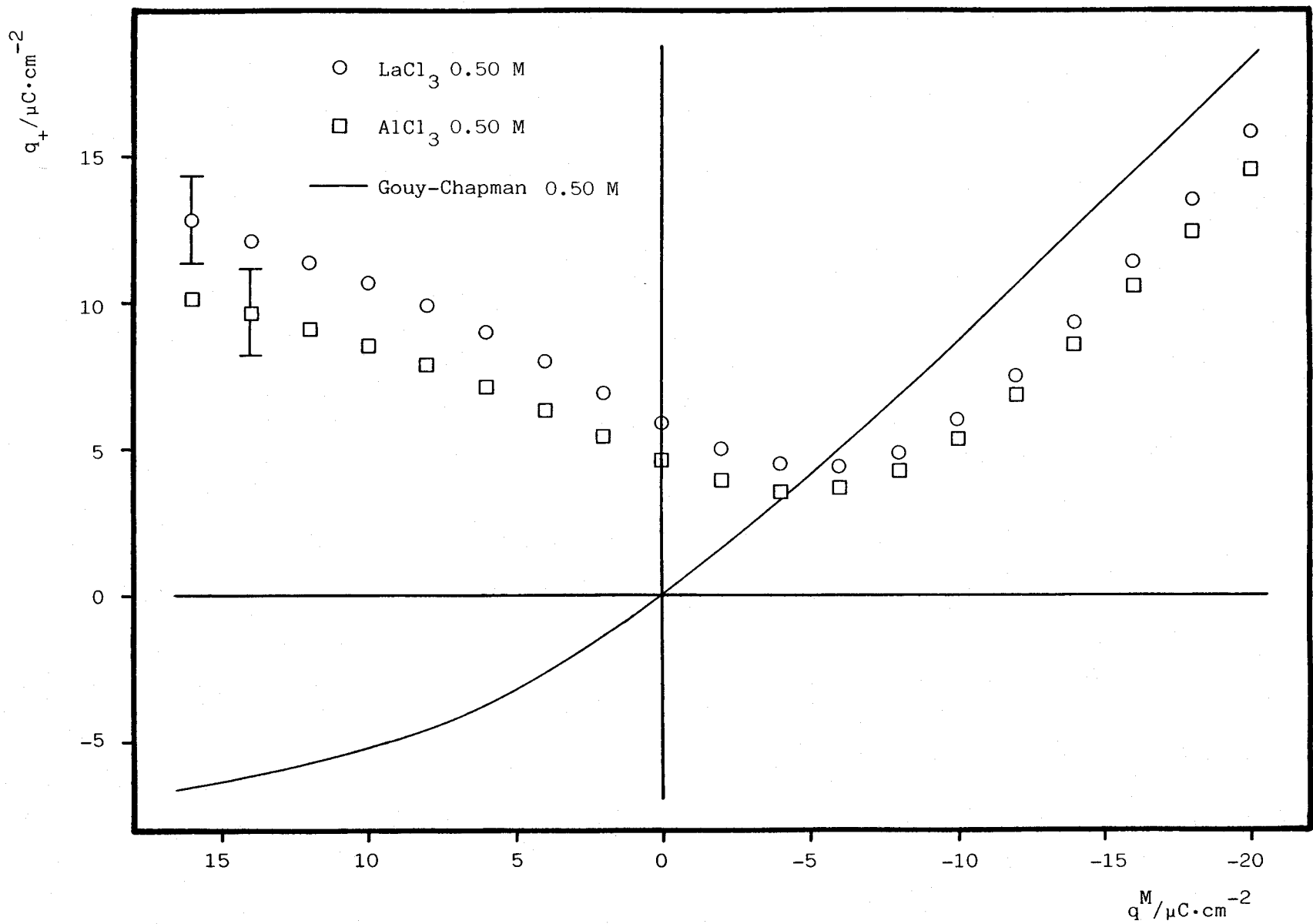
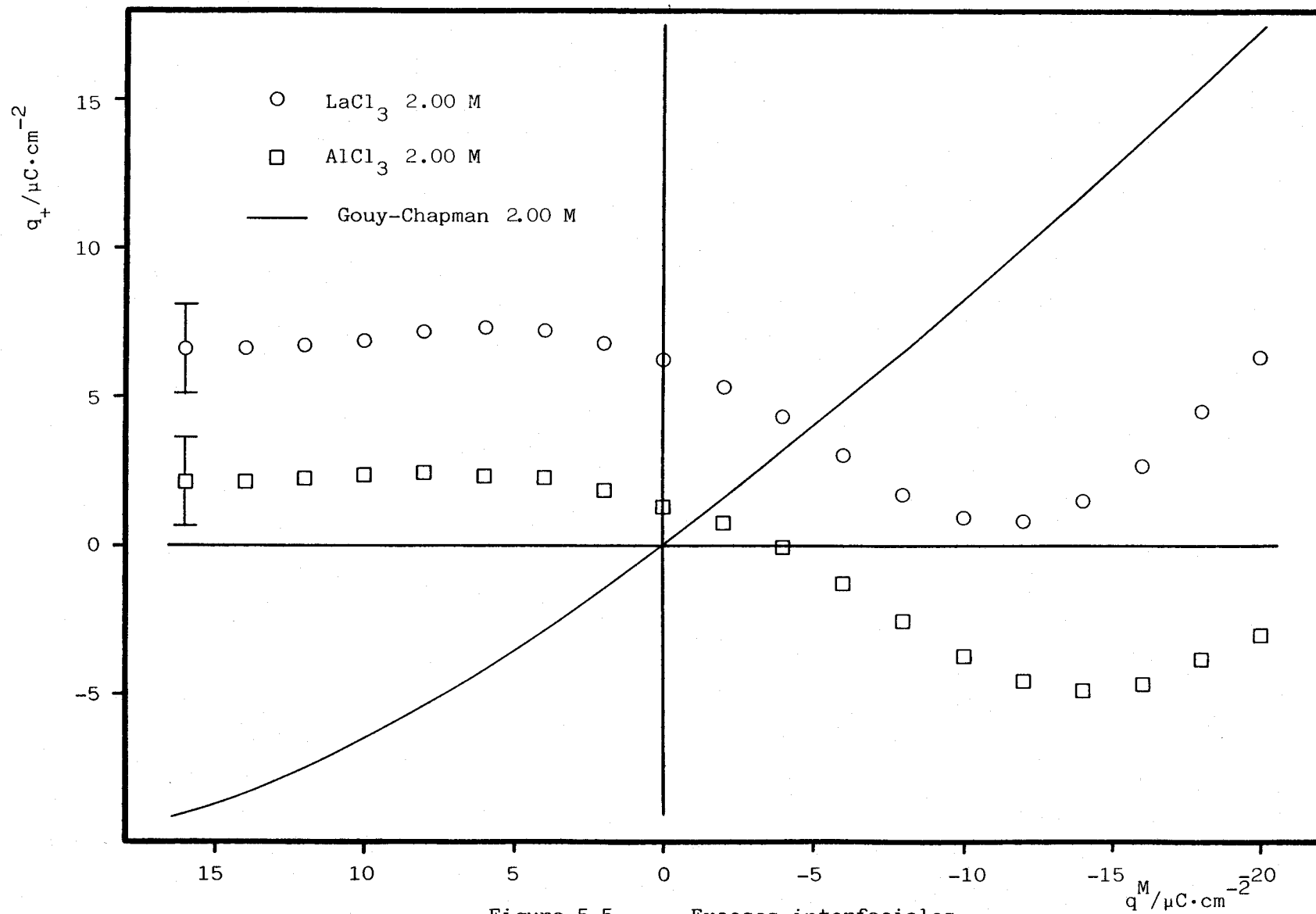


Figura 5.4 Excesos interfaciales



$$(q_+)_{\text{exp}} = q_+ - z_+ F \cdot \lambda \cdot C_+^0 \quad \{5.1\}$$

por lo que:

$$\delta q_+ = z_+ F \cdot \lambda \cdot C_+^0 \quad \{5.2\}$$

Así pues, una representación de δq_+ frente a C_+^0 debe proporcionarnos el valor de λ . Sumando a este valor el del radio de una molécula de agua ($r_a = 0.14$ nm) se obtendría el espesor de la capa interna de la interfase. Como puede verse en la figura 5.6, la representación es lineal, pasando por el origen de coordenadas. Los valores de las pendientes indican que $(\lambda)_{\text{La}^{3+}} \simeq 0.2$ nm y $(\lambda)_{\text{Al}^{3+}} \simeq 0.3$ nm. Estos valores son del mismo orden que los encontrados para otros cationes⁶⁷ (0.25nm para Li^+ , Na^+ y K^+ y 0.44nm para Mg^{++}), aunque el valor correspondiente a $(\lambda)_{\text{La}^{3+}}$ parece un poco bajo.

El pequeño valor de $(\lambda)_{\text{La}^{3+}}$, junto con otros hechos tales como $q_{\text{La}^{3+}} > (q_+)_{\text{oc}}$ en disoluciones muy diluidas y $(C_d)_{\text{LaCl}_3} > (C_d)_{\text{AlCl}_3}$ en la región catódica, podrían considerarse indicativos de adsorción específica débil de La^{3+} , por lo que se procedió al estudio del sistema $\text{Hg}|\text{H}_2\text{O}+\text{LaCl}_3+\text{AlCl}_3$, cuyo objetivo era proporcionar información más precisa y detallada del comportamiento de La^{3+} cuando $q^M \ll 0$. Para ello se obtuvieron los excesos interfaciales de La^{3+} relativos a Al^{3+} ($\Gamma_{\text{La}^{3+}}^{\text{Al}^{3+}}$) como se indica en la sección 4.8. Para interpretar estos resultados, representados en la figura 4.11, se han comparado con los obtenidos con el modelo de Gouy-Chapman corregido, asignando a los dos cationes diferente distancia de máxima aproximación al electrodo, en ausencia de adsorción

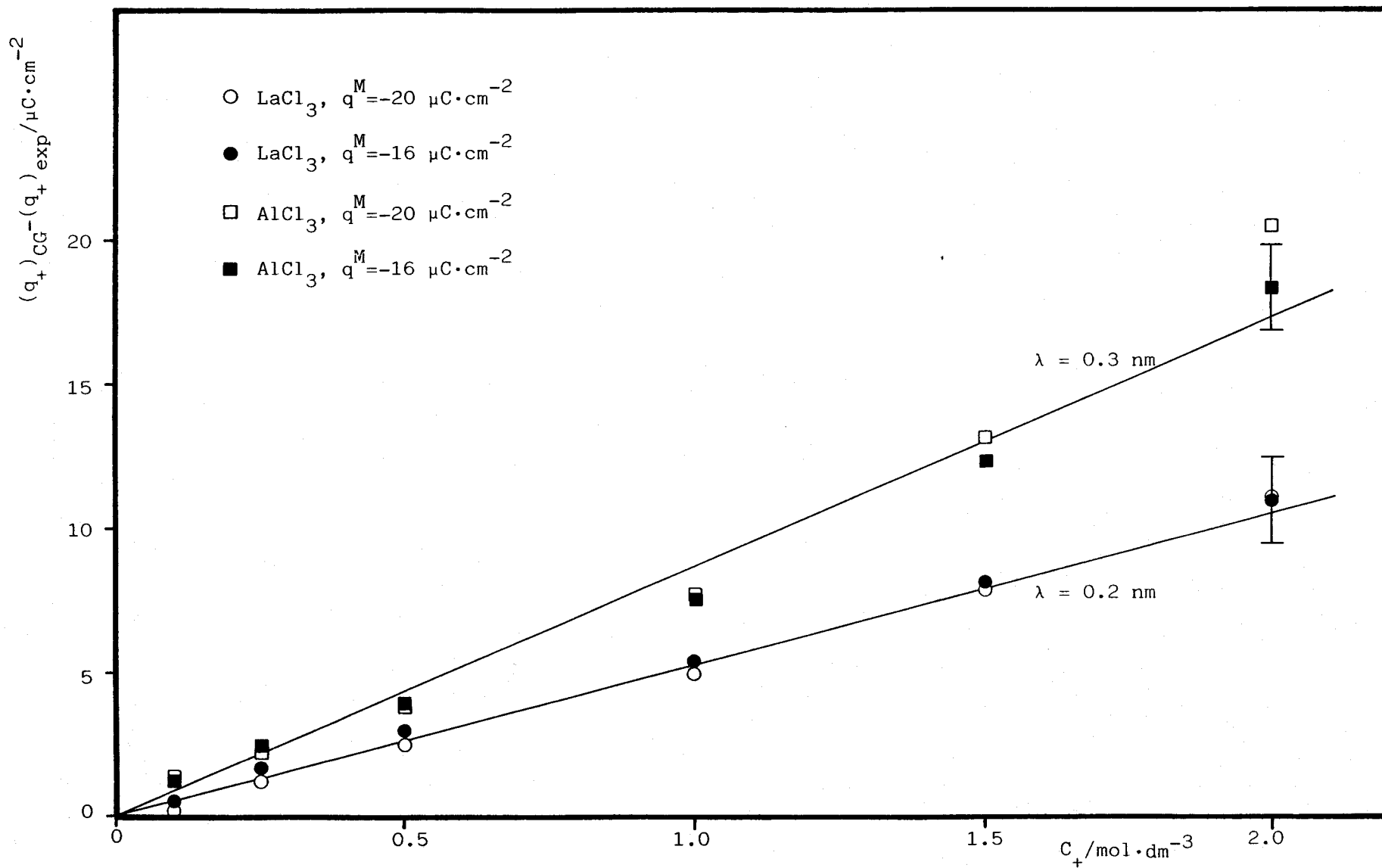


Figura 5.6

específica de La^{3+} .

Al desarrollar el modelo consideraremos disoluciones de composición $C \text{ M LaCl}_3 + (C^0 - C) \text{ M AlCl}_3$, variando C de cero a C^0 , de forma que se mantiene constante la fuerza iónica. La región comprendida entre el seno de la disolución y el OHP correspondiente al Al^{3+} , que llamaremos *región externa* (veáse la figura 5.7), es accesible a un electrolito 3:1 de concentración C^0 (en el modelo no se distingue entre La^{3+} y Al^{3+} en esta región). La región comprendida entre los dos OHPs, que llamaremos *región interna*, es accesible a un electrolito 3:1 de concentración C . Esta suposición implica que los iones Cl^- provinientes

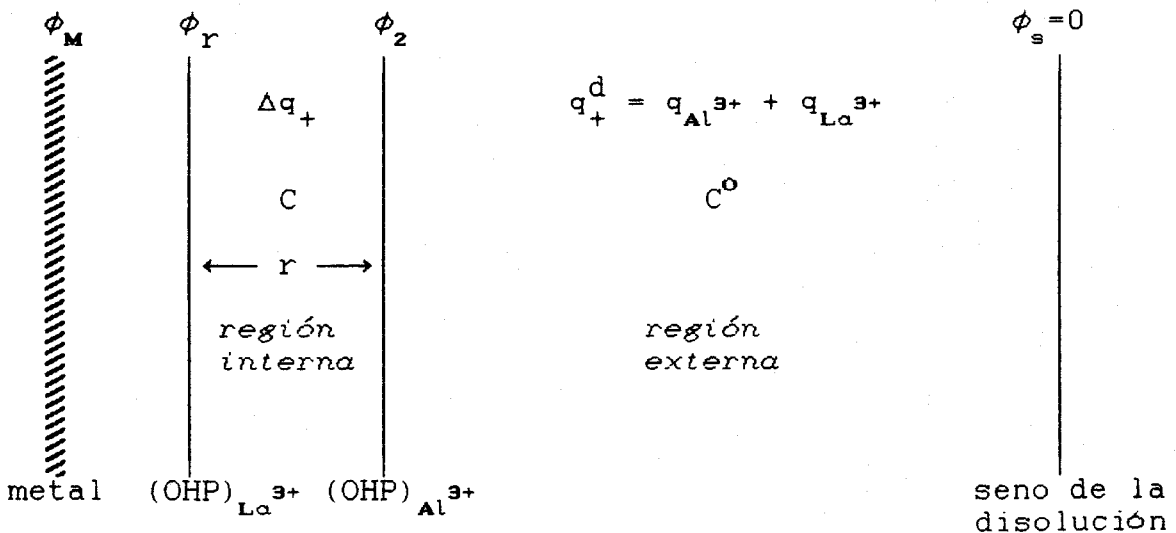


FIGURA 5.7

del AlCl_3 no pasan más allá del $(\text{OHP})_{\text{Al}^{3+}}$, mientras que los debidos a LaCl_3 sí lo hacen; esta hipótesis no introduce errores significativos cuando $q^M \ll 0$, debido a la práctica

ausencia de iones Cl^- en esa región, como veremos en la sección 5.4, y facilita mucho el cálculo.

Así pues, en la región interna existirá una densidad de carga debida a La^{3+} , Δq_+ , por lo que entre el (OHP) $_{\text{Al}^{3+}}$ y el metal la carga efectiva será $q^{\text{M}} + \Delta q_+$ y, aplicando el modelo de Gouy-Chapman a la región externa para el cálculo de ϕ_2 , la ecuación (2.23) de la Introducción queda:

$$3y_2 + y_2^{-3} - 4 = \frac{(q^{\text{M}} + \Delta q_+)^2}{34.34 \cdot C^0} \quad (5.3)$$

siendo $y_2 = \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_2\right)$. Por otro lado, el cálculo del potencial ϕ_r a una distancia r del (OHP) $_{\text{Al}^{3+}}$ se puede hacer a partir de la ecuación (2.18) mediante:

$$\frac{d\phi}{dx} = \left(\frac{2RT}{\varepsilon}\right)^{1/2} \cdot \left\{ C \cdot \left[\exp\left(-\frac{3F}{RT}\phi\right) - 1 \right] + 3C \cdot \left[\exp\left(\frac{F}{RT}\phi\right) - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (5.4)$$

donde se ha tomado el signo +, puesto que $q^{\text{M}} < 0$. Teniendo en cuenta que:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{F}{RT} \cdot y \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (5.5)$$

la ecuación (5.4) se puede escribir:

$$\frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{y} \cdot \frac{dy}{dx} = \left(\frac{2RT}{\varepsilon}\right)^{1/2} \cdot C^{1/2} \cdot (3y + y^{-3} - 4)^{1/2} \quad (5.6)$$

de donde,

$$\frac{dy}{y \cdot (3y + y^{-3} - 4)^{1/2}} = \frac{F}{RT} \cdot \left(\frac{2RT}{\varepsilon}\right)^{1/2} \cdot C^{1/2} \cdot dx \quad (5.7)$$

integrando entre el (OHP) $_{\text{Al}^{3+}}$ y el (OHP) $_{\text{La}^{3+}}$, dando valores

a las constantes y teniendo en cuenta que $3y+y^{-3}-4 = (y-1)^2(3y^2+2y+1)(y)^{-3}$, resulta :

$$\int_{y_r}^{y_2} \frac{\sqrt{y} \, dy}{(y-1)\sqrt{3y^2+2y+1}} = 3.2903 \cdot C^{1/2} \cdot r \quad (5.8)$$

con C en mol·dm⁻³ y r en nm. Esta ecuación permite el cálculo de ϕ_r , conocidos ϕ_2 y r.

Ahora es posible calcular Δq_+ , conocidos ϕ_2 y ϕ_r , utilizando la ecuación {2.29} de la Introducción, que ahora podemos escribir como:

$$\Delta q_+ = 342.76 \cdot C^{1/2} \cdot \int_{y_r}^{y_2} \frac{y^{-3}-1}{(3y+y^{-3}-4)^{1/2}} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{dy}{y} \quad (5.9)$$

y teniendo en cuenta que $y^{-3}-1 = -(y-1)(y^2+y+1)(y)^{-3}$, queda:

$$\Delta q_+ = -\frac{C^{1/2}}{0.1137} \cdot \int_{y_r}^{y_2} \frac{y^2+y+1}{y^2 \cdot \sqrt{y} \cdot \sqrt{3y^2+2y+1}} \cdot dy \quad (5.10)$$

donde C está expresado en mol·dm⁻³ y Δq_+ en $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La resolución de las ecuaciones {5.3}, {5.8} y {5.10} requiere el uso de un procedimiento iterativo, puesto que en la ecuación {5.3} aparece ya Δq_+ , que en el primer cálculo se supone cero. En el apéndice final aparece un listado del programa de cálculo utilizado para su resolución.

Cuando se asigna a r (distancia entre los dos

OHPs) un valor de 0.08 nm, los valores de Δq_+ calculados coinciden razonablemente con los de $q_{La^{3+}}^{Al^{3+}}$ como se muestra en las figuras 5.8 y 5.9. En la figura 5.8 se hace la comparación, a dos valores de q^M , en función de $\ln C$. El acuerdo es satisfactorio teniendo en cuenta el error de los puntos experimentales, especialmente cuando $\ln C \ll 0$. En la figura 5.9 se observa la variación de Δq_+ y $q_{La^{3+}}^{Al^{3+}}$ con q^M para una disolución con $C = 0.05M$. Se puede concluir a la vista de estos resultados que las fuerzas que mantienen al La^{3+} más próximo al electrodo que al Al^{3+} son puramente electrostáticas, y además se confirma el resultado previo obtenido a partir del estudio de disoluciones de sales simples de que realmente el $(OHP)_{La^{3+}}$ está aproximadamente 0.1nm más cercano al metal que el $(OHP)_{Al^{3+}}$.

5.1.2.-Corrección de la contribución del disolvente y adsorción específica del anión Cl^- en la región anódica.-

Como puede observarse en las figuras 5.1 a 5.5, el comportamiento de los excesos interfaciales de La^{3+} y Al^{3+} es cuantitativa y cualitativamente diferente al predicho por el modelo de Gouy-Chapman, en esta región. Así, mientras los excesos interfaciales catiónicos de Gouy-Chapman disminuyen al aumentar q^M , los excesos interfaciales catiónicos experimentales hacen lo opuesto. Sin embargo, cuando q^M es muy positiva y en las disoluciones

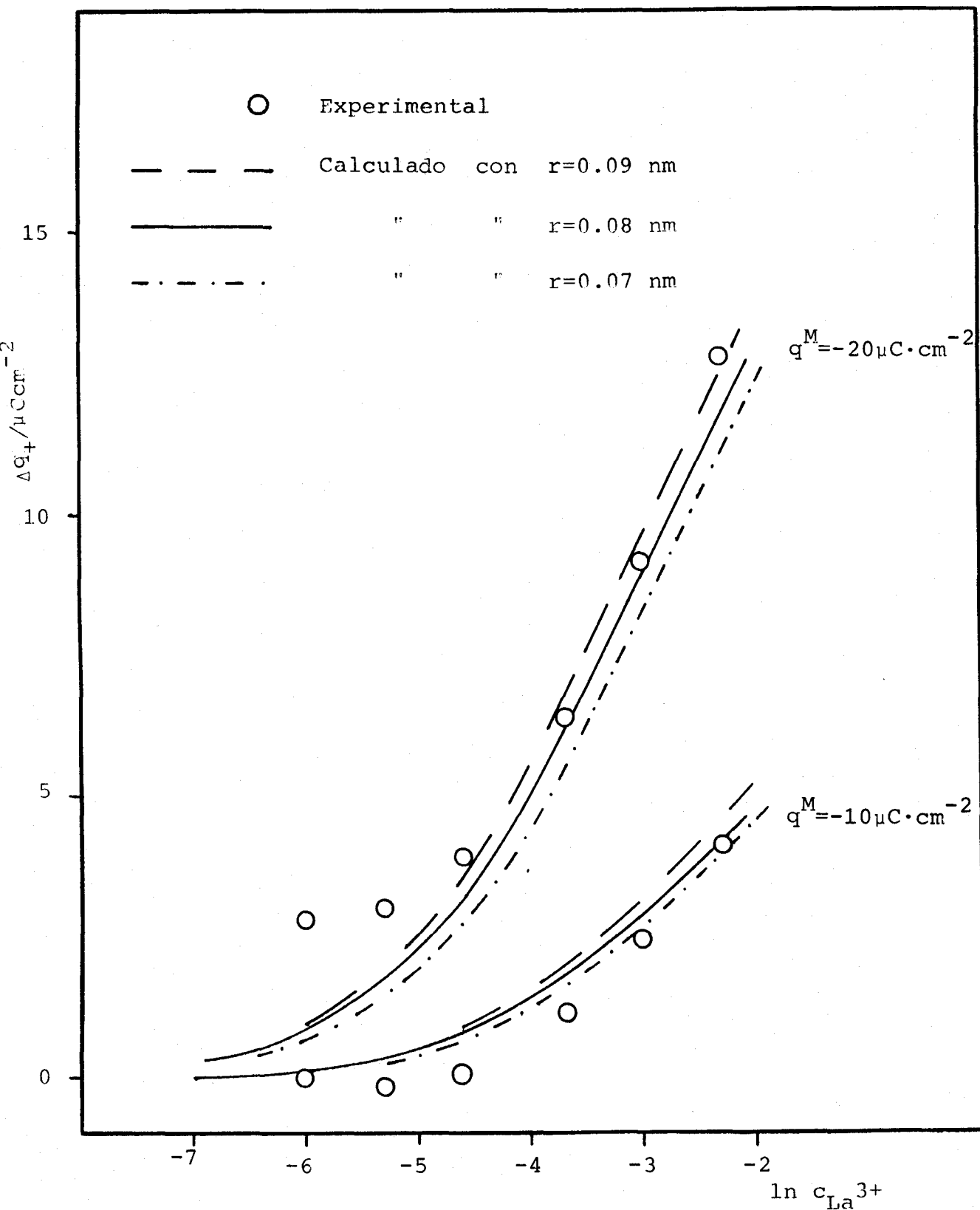


Figura 5.8

$z_+ F \cdot r_{La}^{3+} \delta \Delta q_+ / \mu C \cdot cm^{-2}$

○ Experimental
— Calculado con $r=0.08$ nm
- - - Calculado con $r=0.09$ nm
- · - · - Calculado con $r=0.07$ nm

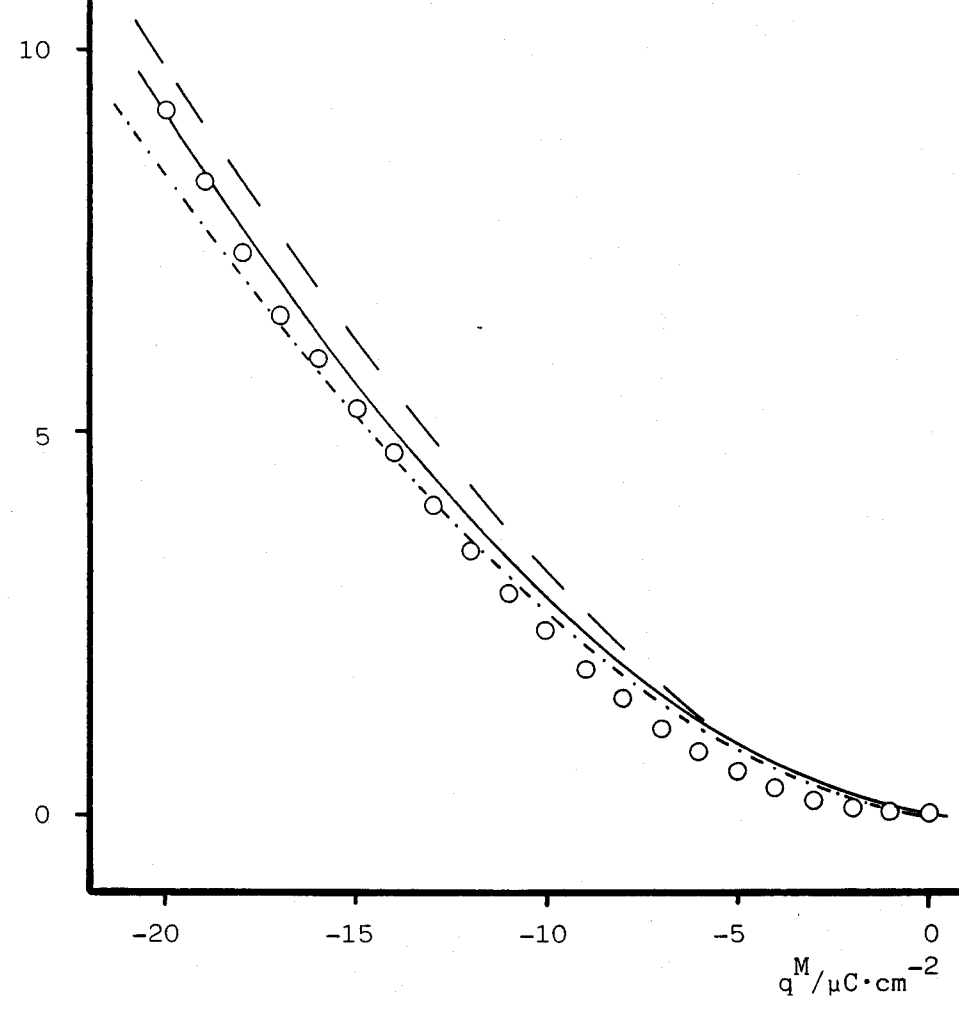


Figura 5.9

concentradas, aparece una inflexión en la curva, que llega incluso a dar lugar a un máximo en la disolución más concentrada. Como ya se apuntó en el apartado 5.1, únicamente la presencia de cargas negativas, superando en valor absoluto a q^M , puede dar lugar a valores de q_+ positivos cuando q^M es también positivo. De esta forma, la consecución de un valor límite en la carga debida a estos aniones, q_-^l , dará lugar a un comportamiento como el observado para q^M y C^0 suficientemente elevados.

No obstante, antes de proseguir el análisis, hay que tener en cuenta que estos excesos experimentales son relativos al agua, y es preciso corregirlos de la contribución del disolvente. Desgraciadamente no existe una forma de hacer esto sin introducir nuevas suposiciones, con las correspondientes incertidumbres que ello entraña. Con objeto de clarificar, seguiremos varias etapas para realizar dicha corrección.

En primer lugar supondremos válidas las aproximaciones desarrolladas en el apartado 2.4 de la Introducción, por lo que aceptaremos que:

$$(q_+)_{g.c.} = (q_+)_{exp} + (1-\theta) \cdot z_+ F \cdot \lambda \cdot C_+^0 \quad (5.11)$$

El principal obstáculo con que nos enfrentamos ahora es la determinación de λ . Sin embargo, disponemos del valor de λ determinado en el apartado anterior, en ausencia de adsorción específica, aunque cabe plantearse la cuestión de si es extrapolable este valor a regiones en que hay adsorción específica, y por tanto la interfase tiene una

estructura diferente. En ausencia de argumentos definitivos a favor o en contra, consideraremos como primer paso que es válida esta extrapolación.

Cuando se corrigen los excesos interfaciales, en todo el rango estudiado de cargas sobre el metal, con un espesor de la capa de agua de 0.2 nm y 0.3 nm para LaCl_3 y AlCl_3 respectivamente, se obtienen los excesos representados en la figura 5.10. Puede observarse como desaparecen ahora la mayor parte de las diferencias entre $q_{\text{La}^{3+}}$ y $q_{\text{Al}^{3+}}$, originadas, aparentemente, en la diferente contribución del exceso interfacial del agua. Las diferencias restantes, especialmente visibles cuando $q^M \gg 0$, se sitúan generalmente dentro del error experimental.

Ahora puede verse de forma más clara la dependencia con la concentración. A medida que aumenta ésta, aumentan los excesos del catión, hasta un valor límite de unos $17 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Si admitimos la constancia del valor de λ , tal situación indicaría que ahora un aumento en q^M es seguido por un aumento en q^l de igual magnitud, de manera que los cationes en la capa difusa siempre se ven sometidos al mismo campo eléctrico.

Siguiendo el método descrito en la sección 2.3.3 de la Introducción se han calculado los valores de q^l , y los resultados se representan en la figura 5.11 frente a $RT \cdot \ln(C_{\text{cl}}^-)$ a varias cargas sobre el metal. Los $(q^l)_{\text{La}^{3+}}$ son iguales a los $(q^l)_{\text{Al}^{3+}}$, a $q^M = 0$, aunque los primeros se hacen algo mayores al aumentar q^M , situándose las

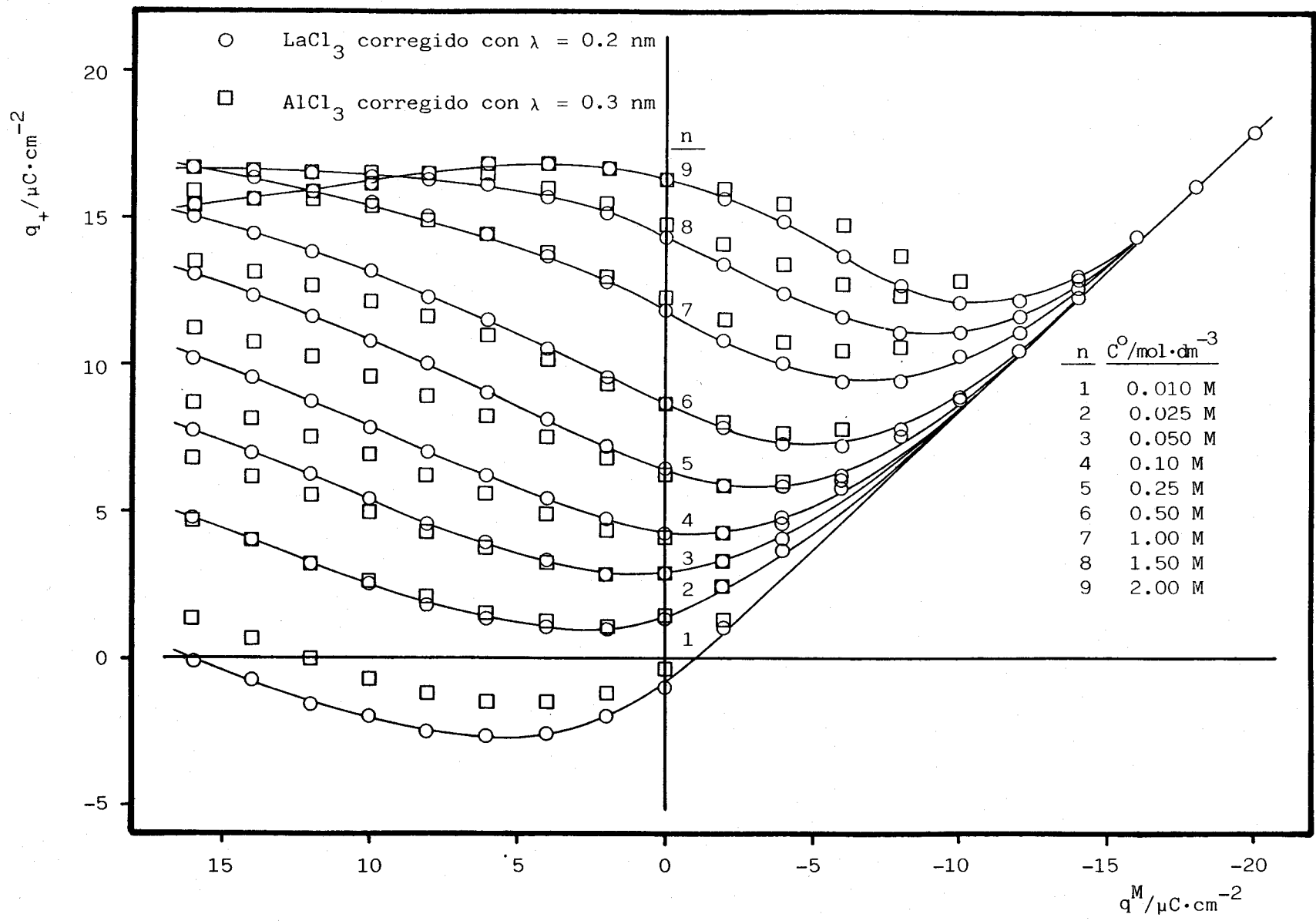
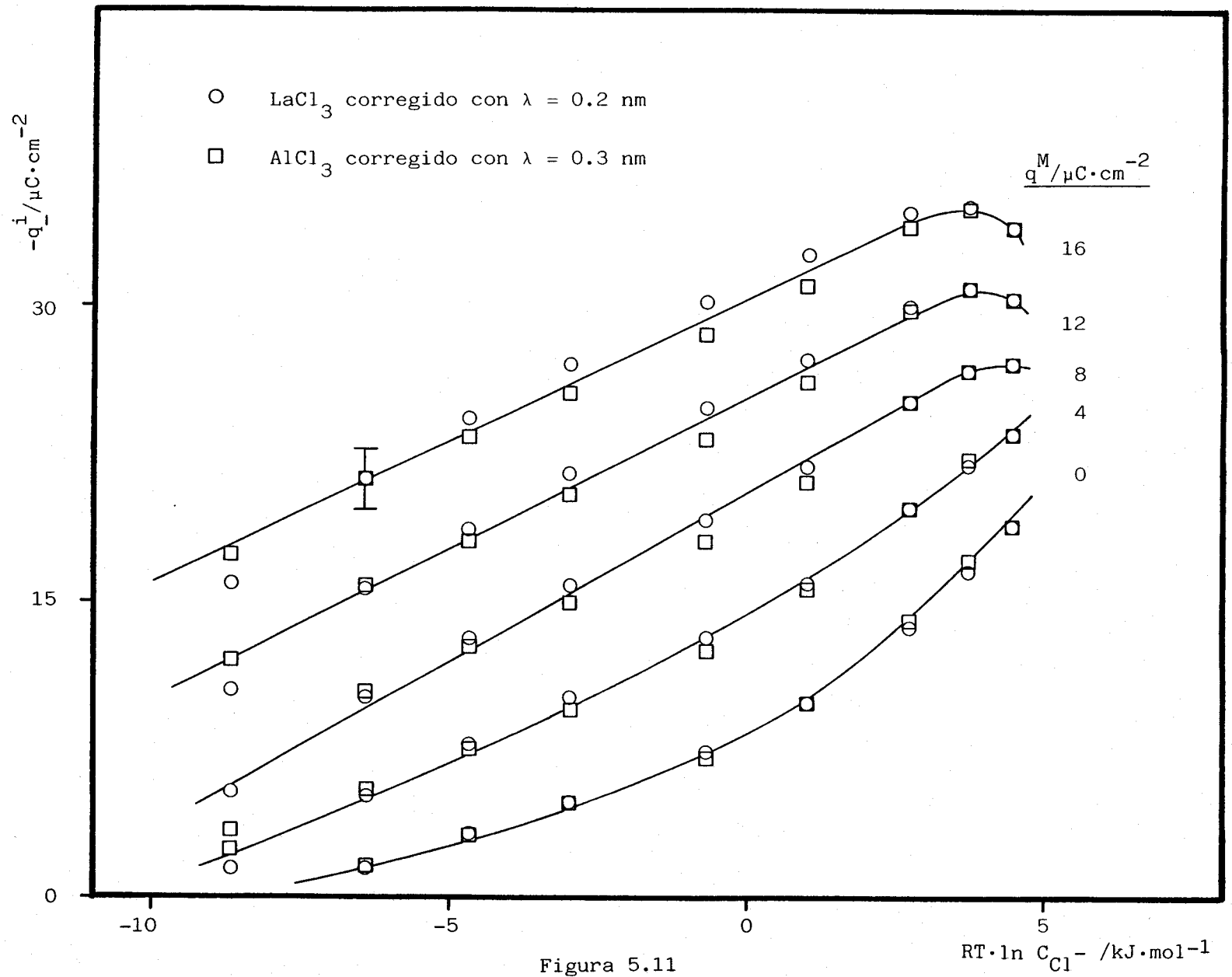


Figura 5.10



diferencias dentro del margen de error asignado a los puntos.

Los puntos correspondientes a las disoluciones más concentradas presentan una tendencia a alcanzar un valor límite; incluso se llega a alcanzar un máximo. Hagamos algunas reflexiones acerca de este comportamiento: a) La presencia de un máximo en esta representación no tiene sentido físico pues implica un descenso en la cantidad de Cl^- adsorbido, manteniendo q^M constante, por el hecho de aumentar la concentración en el seno de la disolución. b) La tendencia a alcanzar un valor límite, diferente para cada q^M , es difícil de interpretar en el contexto de un modelo electrostático simple de interfase.

Una explicación alternativa puede ser, como ya se ha indicado, que la corrección del disolvente, que afecta fundamentalmente a las disoluciones concentradas ($C \geq 0.5M$), es insuficiente. Existen varios argumentos que sugieren que el valor de λ empleado hasta ahora (0.2 y 0.3nm para LaCl_3 y AlCl_3 respectivamente) es demasiado pequeño. Este valor ha sido obtenido en regiones de q^M muy negativas, y ahora estamos en la situación contraria en la que q^M es positiva. En ausencia de adsorción específica, un catión de carga +3 experimenta una fuerte repulsión frente a un electrodo cargado también positivamente, y así como cuando q^M es negativa el electrodo y los cationes pueden compartir su esfera de hidratación, cuando q^M es positiva sus esferas de hidratación se vuelven incompatibles. Por otra parte, en

presencia de un exceso de carga negativa interpuesto entre el metal y el OHP, es razonable suponer un aumento del espesor de la capa interna en una cantidad próxima a r_{cl}^- (es decir, 0.181 nm), respecto al espesor deducido cuando $q^M \ll 0$.

Dada la imposibilidad de determinar independientemente el valor de λ se ha optado por realizar el análisis con λ variable, y con valores mayores que los obtenidos en la región catódica. Así, se ha tomado $(\lambda)_{La^{3+}} = 0.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ y $(\lambda)_{Al^{3+}} = 0.5 \pm 0.1 \text{ nm}$, en el rango $+16 > q^M > -4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

No obstante, conviene recordar que para las 5 disoluciones más diluidas la elección de un valor de λ u otro supone una corrección pequeña, situada dentro del margen de error asignado a los puntos ($\pm 1.5 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$), por lo que la elección de λ sólo ejerce una influencia significativa en los puntos correspondientes a las disoluciones más concentradas.

En la figura 5.12 se encuentran representados los valores de q_-^l , calculados a partir de unos valores de λ de 0.4 y 0.5 nm para La^{3+} y Al^{3+} respectivamente. Puede observarse cómo el máximo ha sido sustituido por un aumento constante de q_-^l con C_{cl}^- . Aparentemente estos valores son independientes del catión utilizado, aunque este extremo se analizará con más detalle en la sección 5.3.

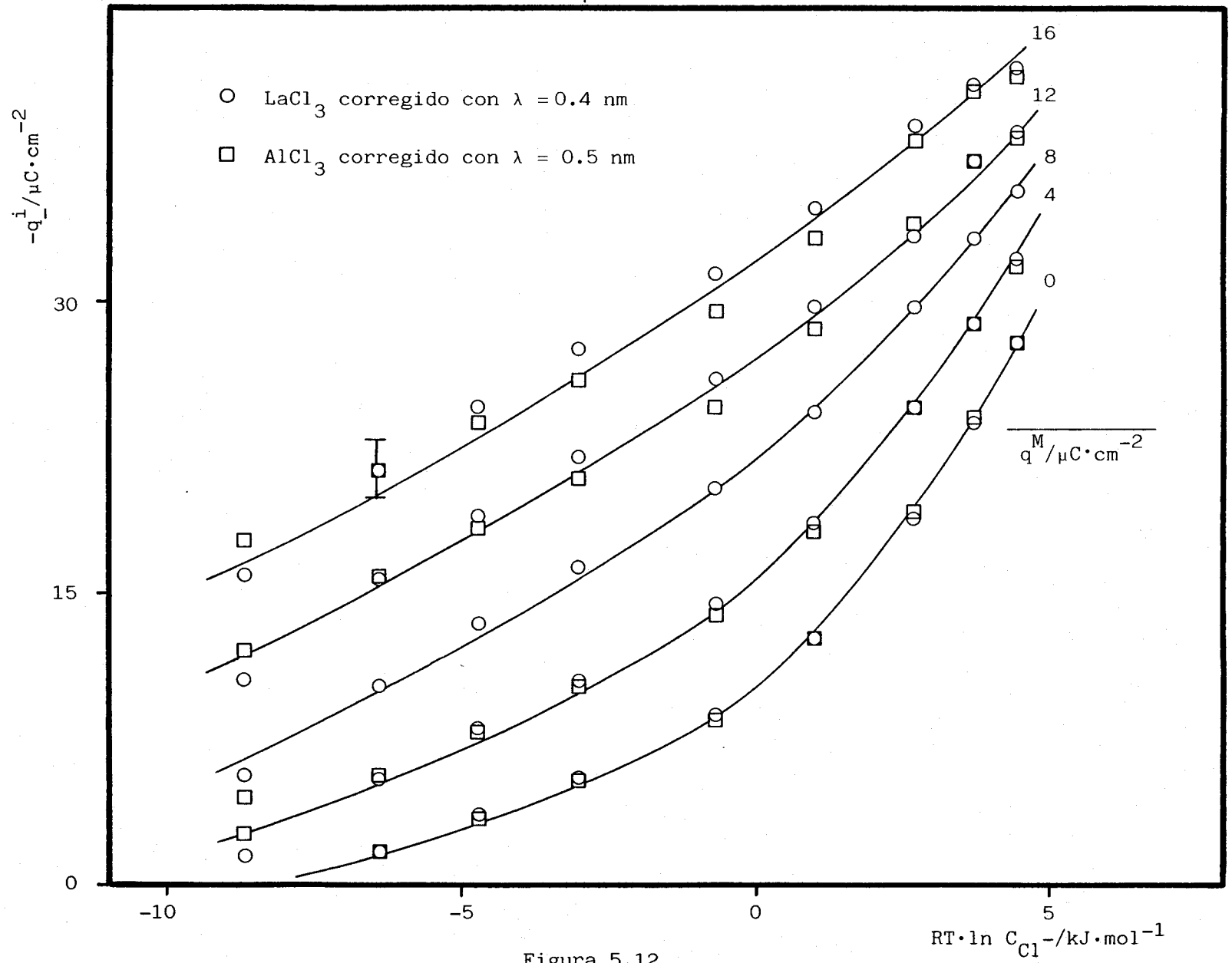


Figura 5.12

5.2.- Estructura de la capa interna de la interfase.-

La distribución de potencial en la capa interna de la interfase puede analizarse convenientemente mediante un modelo formalmente sencillo¹⁹, en el que la diferencia de potencial interno entre el metal y el OHP, $\phi^M - \phi_2$, se descompone en una suma de dos contribuciones, una originada en la densidad superficial de cargas libres sobre el metal, $(\phi^M - \phi_2)_{q^M}$, y otra en los iones adsorbidos específicamente, $(\phi^M - \phi_2)_{q_-^i}$. La dependencia de cada componente respecto a q^M y q_-^i suele expresarse a través de una capacidad integral, de forma que:

$$(\phi^M - \phi_2)_{q^M} = \frac{q^M}{(K)_{q^M}} \quad (5.12)$$

$$(\phi^M - \phi_2)_{q_-^i} = \frac{q_-^i}{(K)_{q_-^i}} \quad (5.13)$$

y

$$(\phi^M - \phi_2) = \frac{q^M}{(K)_{q^M}} + \frac{q_-^i}{(K)_{q_-^i}} \quad (5.14)$$

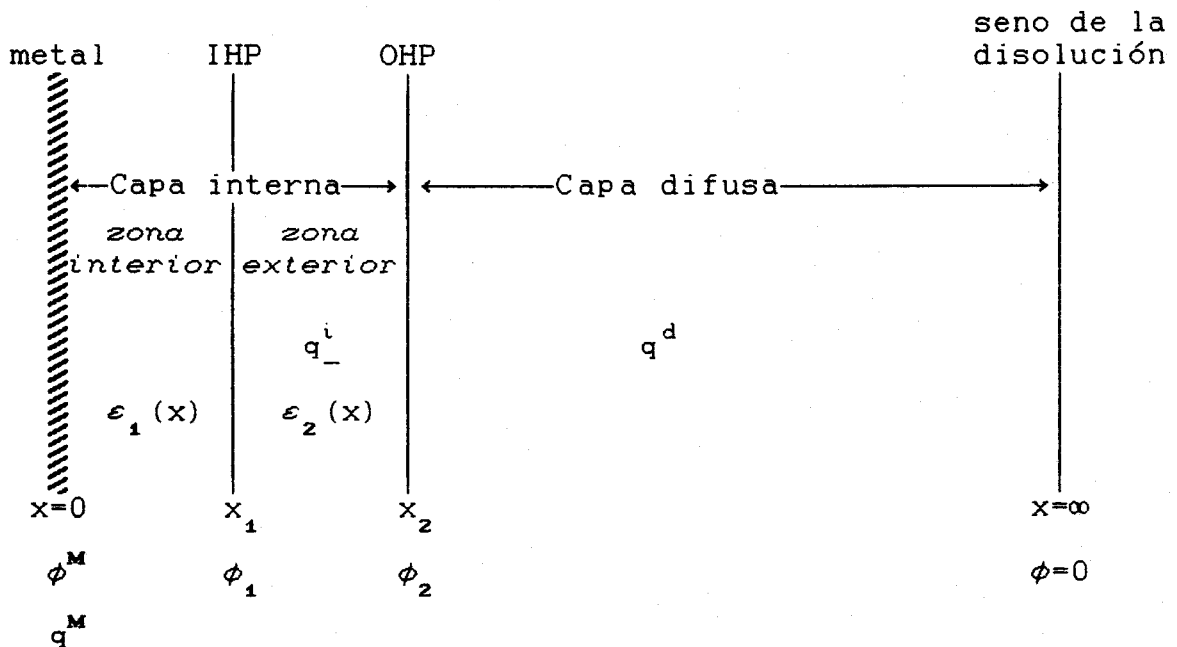
La posibilidad de adoptar diversos modelos electrostáticos en la descripción de la capa interna se reflejará a su vez en las correspondientes ecuaciones de dependencia entre $(K)_{q^M}$ y $(K)_{q_-^i}$ y las magnitudes que definen el estado eléctrico de la interfase. Así por ejemplo, Levine³² considera a esta región de la interfase como un medio no-homogéneo caracterizado por una constante

dieléctrica variable, y distingue (ver figura 5.13):

- una *zona interior* situada entre el metal ($x = 0$) y el plano interior de Helmholtz ($x = x_1$), y cuya constante dieléctrica obedece a una cierta función $\epsilon_1(x)$, y

- una *zona exterior* situada entre los dos planos de Helmholtz ($x_1 < x < x_2$) y con constante dieléctrica $\epsilon_2(x)$.

FIGURA 5.13



La carga neta en la interfase se distribuye entre:

- La densidad superficial de carga sobre el metal (q^M).
- La densidad volúmica de carga en la *zona exterior* ($\rho(x)$), tal que:

$$q_-^l = \int_{x_1}^{x_2} \rho(x) \cdot dx \quad (5.15)$$

c) La densidad volúmica de carga en la capa difusa ($\rho^d(x)$), tal que:

$$q^d = \int_{x_2}^{\infty} \rho^d(x) \cdot dx \quad (5.16)$$

Definido así el modelo, las leyes de la Electroestática permiten hallar las expresiones que relacionan la distribución de potencial con magnitudes accesibles experimentalmente.

- Caída de potencial en la zona interior:

$$\phi^M - \phi_1 = \frac{q^M}{K_1} \quad (5.17)$$

donde:

$$K_1 = \frac{\bar{\epsilon}_1}{4\pi x_1} \quad (5.18)$$

y

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}_1} = \frac{1}{x_1} \cdot \int_0^{x_1} \frac{dx}{\epsilon_1(x)} \quad (5.19)$$

- Caída de potencial en la zona exterior:

$$\phi_1 - \phi_2 = \frac{q^M}{K_2} + 4\pi \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\epsilon_2(x)} \int_{x_1}^x \rho(x') dx' \quad (5.20)$$

donde

$$K_2 = \frac{\bar{\epsilon}_2}{4\pi(x_2 - x_1)} \quad \{5.21\}$$

y

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}_2} = \frac{1}{(x_2 - x_1)} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\epsilon_2(x)} \quad \{5.22\}$$

El segundo sumando en el segundo miembro de la ecuación {5.20} puede reescribirse como q_-^i/K_2' , donde:

$$\frac{1}{K_2'} = \frac{1}{K_2} + \frac{4\pi}{q_-^i} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\epsilon_2(x)} \int_{x_2}^x \rho(x') dx' \quad \{5.23\}$$

cuando q_-^i está confinado al IHP:

$$\int_{x_2}^x \rho(x') dx' = 0 \quad \{5.24\}$$

y $K_2 = K_2'$.

- Caída de potencial en la capa interna:

$$\phi^M - \phi_2 = \frac{q^M}{K_{O_2}} + \frac{q_-^i}{K_2'} \quad \{5.25\}$$

donde:

$$\frac{1}{K_{O_2}} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \quad \{5.26\}$$

La comparación de las ecuaciones {5.14} y {5.25} conduce a $K_{O_2} \equiv (K)_{q^M}$ y $K_2' \equiv (K)_{q_-^i}$, y, en definitiva,

permite dotar de un significado físico a $(K)_{q^M}$ y $(K)_{q_-^i}$, dentro del modelo de interfase seleccionado.

En la figura 5.14 se ha representado $E-\phi_2$ (que difiere en una constante del valor de $\phi^M-\phi_2$) frente a q_-^i para distintos valores de q^M , utilizando los valores corregidos del disolvente (con $\lambda = 0.4$ y 0.5 nm para La^{3+} y Al^{3+} respectivamente). También se incluye en la figura el comportamiento cuando la corrección del disolvente se efectúa variando λ en ± 0.1 nm. Los puntos describen un conjunto de rectas bien definidas. Se han ajustado por el método de mínimos cuadrados, eliminando el punto correspondiente a la disolución más diluida debido al mayor error que ostensiblemente arrastra, incluyéndose los resultados en la tabla 5.1. Puede observarse que no existen diferencias significativas entre los dos conjuntos de datos correspondientes a AlCl_3 y LaCl_3 . También puede verse cómo la calidad del ajuste, medido mediante el test F, desciende al aumentar q^M (el valor de F disminuye desde ≈ 3000 hasta ≈ 1000) aunque permanece siempre mayor que el límite de significación (≈ 250) para el nivel de confianza del 95%. Similar linealidad se obtiene para los datos corregidos con $\lambda \pm 0.1$ nm.

El cálculo de las capacidades integrales K_{O_2} a partir de las ordenadas en el origen de las rectas representadas en la figura 5.14 (incluidas en la tabla 5.1) requiere la transformación de los valores de $E-\phi_2$ en los de $\phi^M-\phi_2$, mediante una constante estimada en -0.429 V (ordenada

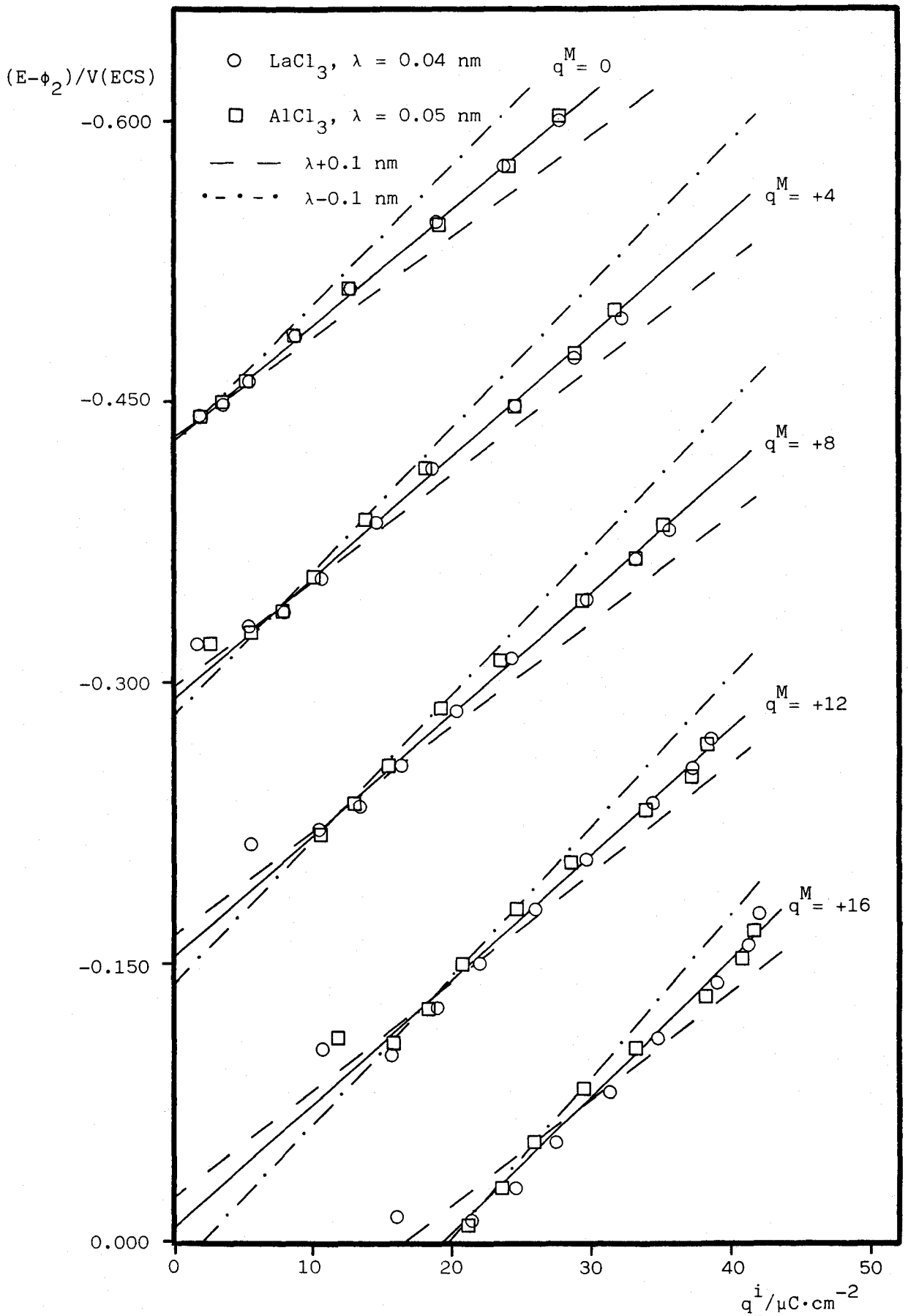


Figura 5.14 Representaciones de Christie

TABLA 5.1

Ajuste lineal de $E-\phi_2$ frente a q_-^i

LaCl₃ Corregido con $\lambda = 0.4\text{nm}$

$q^M / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	ordenada origen/V	Pendiente/ $(\mu\text{F})^{-1} \text{cm}^2$	F
-4	-0.582 ± 0.002	0.0055 ± 0.0002	7327
-2	-0.502 ± 0.002	0.0060 ± 0.0002	6470
0	-0.429 ± 0.004	0.0062 ± 0.0003	3316
2	-0.360 ± 0.006	0.0063 ± 0.0003	2202
4	-0.293 ± 0.007	0.0063 ± 0.0004	1857
6	-0.224 ± 0.008	0.0063 ± 0.0004	1839
8	-0.153 ± 0.008	0.0064 ± 0.0003	2188
10	-0.078 ± 0.008	0.0066 ± 0.0003	3023
12	0.002 ± 0.009	0.0070 ± 0.0003	3313
14	0.083 ± 0.013	0.0074 ± 0.0004	1823
16	0.159 ± 0.022	0.0078 ± 0.0007	817

AlCl₃ Corregido con $\lambda = 0.5\text{nm}$

$q^M / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	ordenada origen/V	Pendiente/ $(\mu\text{F})^{-1} \text{cm}^2$	F
-4	-0.584 ± 0.004	0.0053 ± 0.0003	1389
-2	-0.503 ± 0.004	0.0059 ± 0.0003	3232
0	-0.429 ± 0.004	0.0062 ± 0.0002	3780
2	-0.359 ± 0.005	0.0064 ± 0.0003	3140
4	-0.291 ± 0.007	0.0065 ± 0.0003	2244
6	-0.223 ± 0.009	0.0065 ± 0.0004	1539
8	-0.154 ± 0.012	0.0065 ± 0.0005	1067
10	-0.083 ± 0.015	0.0065 ± 0.0006	801
12	-0.008 ± 0.018	0.0067 ± 0.0006	675
14	0.067 ± 0.021	0.0070 ± 0.0007	634
16	0.140 ± 0.023	0.0073 ± 0.0007	638

en el origen de la recta correspondiente a $q^M = 0$), de forma que: $\phi^M - \phi_2 = (E - \phi_2) + 0.429$ (en voltios) (otros autores asignan a dicha constante un valor similar, por ejemplo, $-0.434V$ para KCl^{33}). Esto es equivalente a suponer que a $q^M = 0$, en ausencia de adsorción específica, no existe caída de potencial entre el metal y el OHP. El hecho de que $E - \phi_2$ (a un q^M dado) sea una función lineal de q_-^l permite asignar valores a las capacidades integrales K_{O_2} y K'_2 , que no dependen de q_-^l , sino tan sólo de q^M . Dichos valores se recogen en la tabla 5.2, junto con los de K_1 calculados suponiendo que $K_2 \simeq K'_2$ y por tanto:

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{K_{O_2}} - \frac{1}{K_2} \quad \{5.27\}$$

y están representados en figura 5.15. En ella se incluyen además valores de K_{O_2} calculados para $q^M < -4\mu C \cdot cm^{-2}$, suponiendo ausencia de adsorción específica en la disolución más diluida, a partir de:

$$K_{O_2} = \frac{q^M}{\phi^M - \phi_2} \quad \{5.28\}$$

Puede observarse en dicha figura que no existen diferencias significativas entre los valores de K_{O_2} correspondientes a La^{3+} y Al^{3+} . Pero esto plantea la siguiente cuestión: Si hemos aceptado un mayor espesor de la capa interna cuando el Al^{3+} se sitúa en el OHP, cabría esperar entonces un valor menor de K_{O_2} a igualdad de constante dieléctrica.

Con objeto de considerar esta cuestión detalladamente, es mejor analizar por separado cada una de

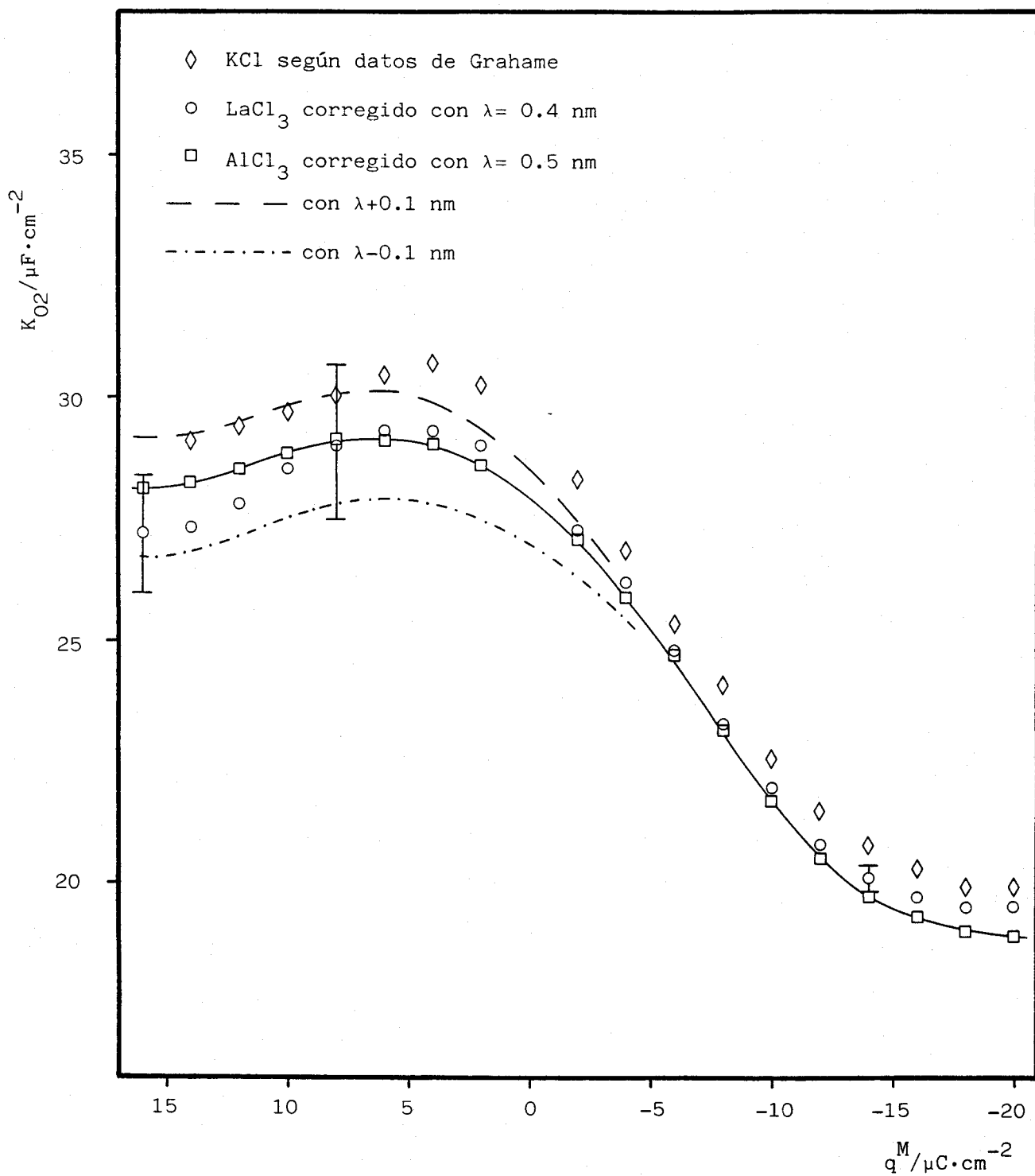


Figura 5.15 Capacidad integral de la capa interna

TABLA 5.2

Capacidades integrales de la capa interna

LaCl₃ Corregido con $\lambda = 0.4\text{nm}$

$q^M / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K_{O_2} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K_1 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K_2 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
-4	26.2 ± 1.0	30.6 ± 1.6	180 ± 5
-2	27.3 ± 2.5	32.6 ± 3.7	167 ± 5
0	-	-	161 ± 7
2	29.0 ± 4.2	35.5 ± 6.7	159 ± 8
4	29.3 ± 2.4	36.0 ± 4.1	158 ± 9
6	29.3 ± 1.8	36.1 ± 3.1	157 ± 9
8	29.0 ± 1.3	35.7 ± 2.4	156 ± 8
10	28.5 ± 1.0	35.1 ± 1.8	151 ± 7
12	27.8 ± 0.8	34.5 ± 1.6	143 ± 6
14	27.3 ± 0.9	34.3 ± 2.0	135 ± 8
16	27.2 ± 1.2	34.5 ± 2.8	128 ± 11

AlCl₃ Corregido con $\lambda = 0.5\text{nm}$

$q^M / \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K_{O_2} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K_1 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K_2 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
-4	25.9 ± 1.4	30.0 ± 2.1	188 ± 12
-2	27.1 ± 2.7	32.2 ± 4.1	170 ± 7
0	-	-	161 ± 6
2	28.6 ± 3.6	35.0 ± 5.8	156 ± 7
4	29.0 ± 2.2	35.7 ± 3.8	154 ± 8
6	29.1 ± 1.8	36.0 ± 3.3	153 ± 10
8	29.1 ± 1.7	35.9 ± 3.1	154 ± 12
10	28.8 ± 1.6	35.6 ± 3.1	153 ± 13
12	28.5 ± 1.5	35.2 ± 3.0	149 ± 14
14	28.2 ± 1.4	35.1 ± 3.0	144 ± 14
16	28.1 ± 1.3	35.4 ± 3.0	137 ± 13

las componentes de K_{O_2} , es decir K_1 y K_2 . En la figura 5.16 se observa que no hay diferencias significativas en dichas capacidades integrales al cambiar el catión situado en el OHP. Esto no sorprende que ocurra en el caso de K_1 puesto que esta capacidad es debida a la zona interior de la capa interna (entre el electrodo y el IHP) y su valor dependerá fundamentalmente del disolvente y del anión cloruro, que son comunes en ambos casos. Se obtiene un valor promedio de ϵ_1 :

$$\bar{\epsilon}_1 = 4\pi \cdot \bar{K}_1 \cdot x_1 = \frac{35 \mu\text{Fcm}^{-2} \cdot 0.18 \text{nm}}{8.85 \text{Fm}^{-1}} \approx 7 \quad (5.29)$$

siendo el valor que aparece en el denominador la constante dieléctrica del vacío (incluyendo el término 4π), y se ha tomado para x_1 el valor del radio del ion cloruro. Este valor de 7 coincide con el aceptado generalmente en la bibliografía para esta región⁶⁸.

Es más sorprendente la independencia en el valor de K_2 respecto al catión presente. Esta situación sólo puede justificarse admitiendo un aumento del valor medio de la constante dieléctrica, en la zona exterior de la capa interna, proporcional al aumento de su espesor. Para ver hasta que punto es razonable esta hipótesis, imaginemos la capa interna como se ha representado en la figura 5.17, de forma simple y esquemática. En la figura se supone al catión La^{3+} , octahidratado, con geometría cúbica, tal como sugieren los estudios de difracción de rayos $X^{3\theta}$, con una de las caras del cubo paralela a la superficie del electrodo. Esta

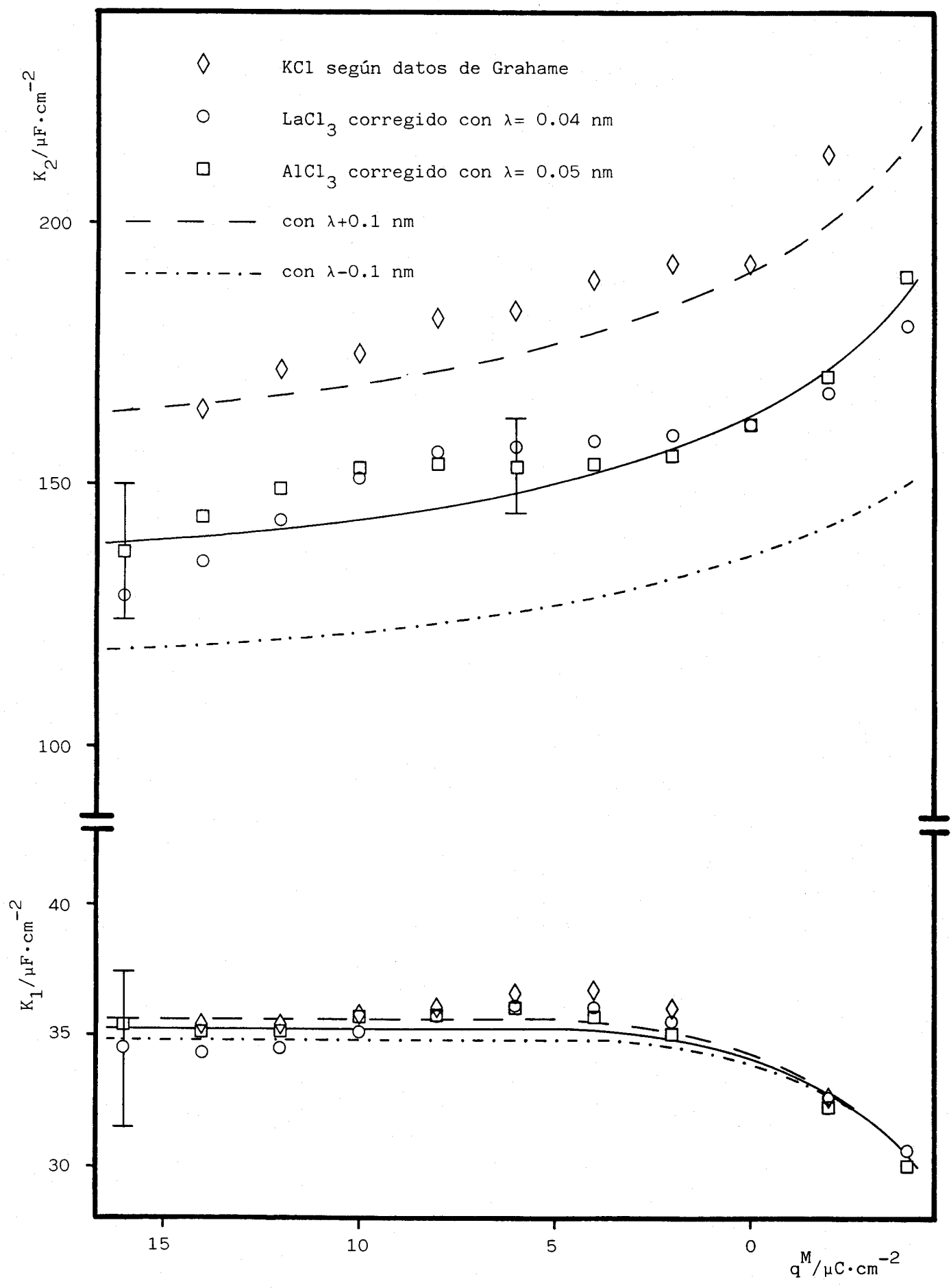


Figura 5.16 Capacidades integrales de la capa interna

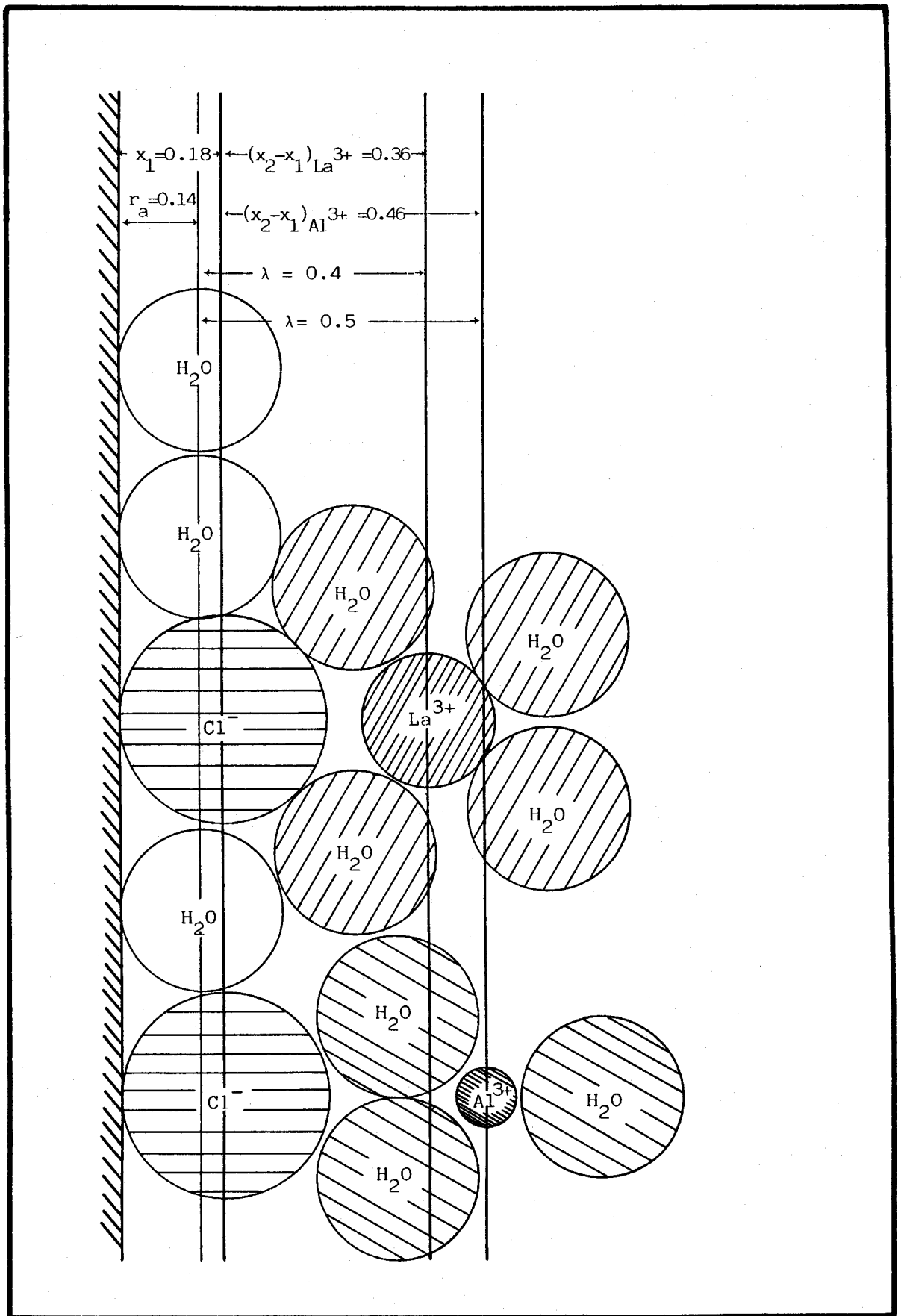


Figura 5.17 Esquema de la interfase

estructura no muy rígida permite un gran acercamiento entre los iones La^{3+} y Cl^- , ya que una pequeña distorsión del cubo permite una estructura monocoordinada con el anión cloruro adsorbido. En el caso del Al^{3+} , el ion se encuentra hexahidratado con geometría octaédrica, como se deduce de datos espectroscopía de RMN⁶⁹. Esta estructura es más compacta, por lo que le resultaría más difícil al ion cloruro entrar en la esfera de hidratación primaria del Al^{3+} .

Según este esquema el espesor de la región interior es de 0.18nm (el radio del ion cloruro) y el de la región exterior $(x_2 - x_1)_{\text{Al}^{3+}} \simeq 0.46 \pm 0.1\text{nm}$ y $(x_2 - x_1)_{\text{La}^{3+}} \simeq 0.36 \pm 0.1\text{nm}$. A partir de estas distancias y los valores de K_2 deducidos anteriormente pueden derivarse los de la constante dieléctrica media de la región mediante {5.21}, como se indica en la tabla 5.3.

TABLA 5.3

$K_2 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	La^{3+}			Al^{3+}		
	λ / nm	$(x_2 - x_1) / \text{nm}$	$\bar{\epsilon}_2$	λ / nm	$(x_2 - x_1) / \text{nm}$	$\bar{\epsilon}_2$
130	0.3	0.26	38	0.4	0.36	53
150	0.4	0.36	61	0.5	0.46	78
175	0.5	0.46	91	0.6	0.56	111

Puede observarse que los valores de $\bar{\epsilon}_2$ (cuyo significado físico en una región de constante dieléctrica

variable se deduce de la ecuación {5.22}) obtenidos a partir del valor de K_2 de $175\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ son demasiado altos, ya que es de esperar que $\bar{\epsilon}_2$ sea menor que 78.5 (valor en el seno de la dsolución) en presencia de un campo eléctrico⁷⁰.

Si se introduce una dependencia $\epsilon_2 = f(x)$ como la propuesta por Levine⁷¹ del tipo:

$$\epsilon_2(x) = \epsilon(x_1) \cdot \cos^2[S_2 \cdot (x_1 - x)] \quad \{5.30\}$$

donde x es la distancia al metal ($x \geq x_1$), x_1 el valor de x al que se alcanza un valor límite $\epsilon(x_1)$ que hemos supuesto 78.5, y S_2 viene dado por:

$$S_2 = \frac{1}{x_1 - x_1} \cdot \arccos \sqrt{\frac{\epsilon(x_1)}{\epsilon(x_1)}} \quad \{5.31\}$$

suponiendo $x_1 = x_1 + 0.2\text{nm}$ y $\epsilon(x_1) = 8$ se obtiene el perfil:

$$\epsilon_2(x) = 78.5 \cdot \cos^2[6.25 \cdot (0.2 - x)] \quad \{5.32\}$$

representado en la figura 5.18. Sin pretender dar más significado a la elección de esta función que el de disponer de un perfil de constante dieléctrica continuo, fácilmente integrable y compatible con los resultados experimentales.

Los valores medios de ϵ_2 se pueden obtener ahora a partir de la ecuación {5.22} mediante

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}_2} = \frac{1}{x_2 - x_1} \cdot \left[\int_{x_1}^{x_1} \frac{dx}{\epsilon_2(x)} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\epsilon_2(x_1)} \right] \quad \{5.33\}$$

y teniendo en cuenta la ecuación {5.32}, obtenemos:

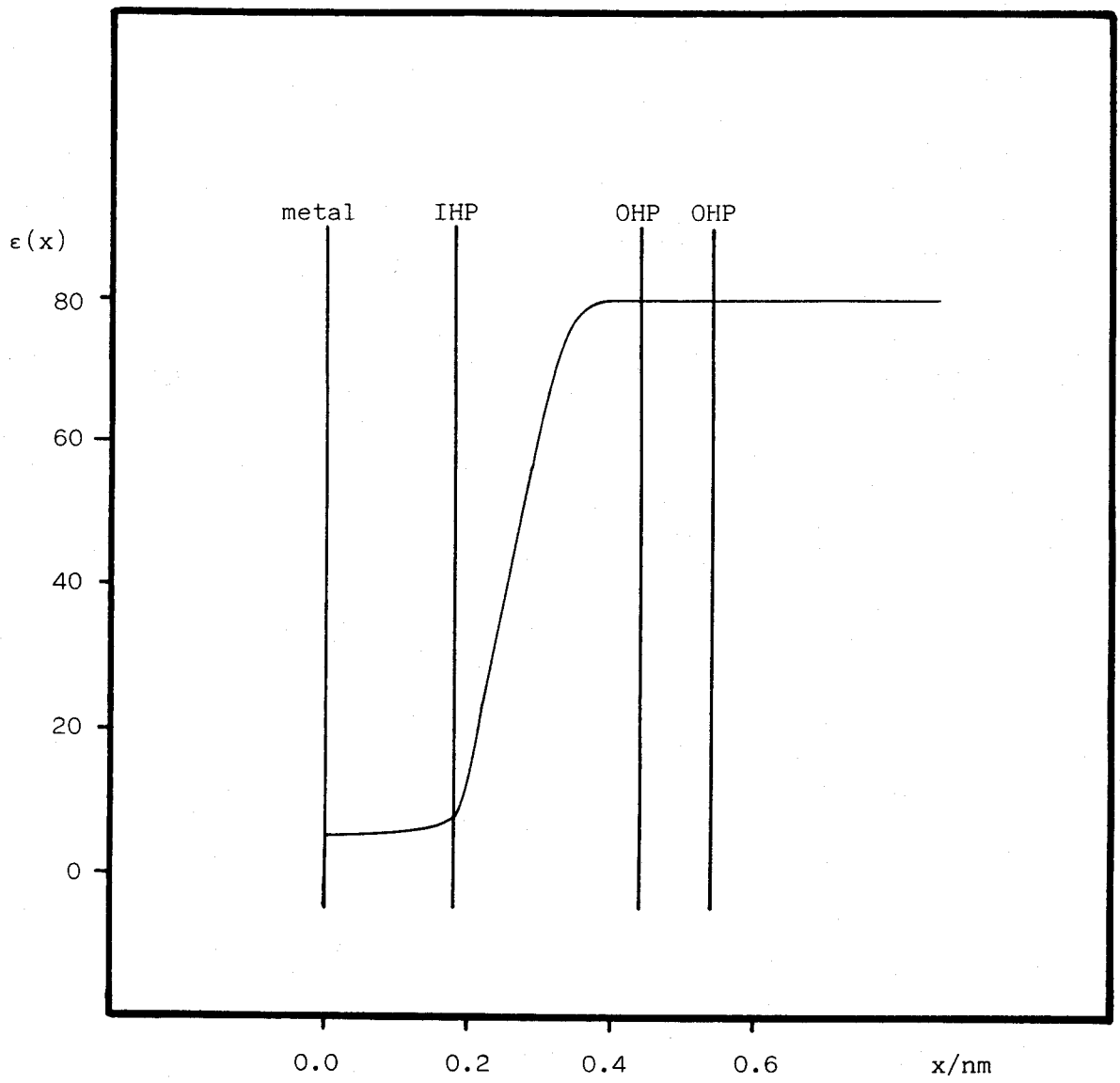


Figura 5.18 Perfil de constantes dieléctricas

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}_2} = \frac{1}{x_2 - x_1} \cdot \left\{ \frac{1}{\epsilon_2(x_1) \cdot S_2} \cdot \left[\operatorname{tg} \left[(x_1 - x_1) \cdot S_2 \right] + \frac{x_2 - x_1}{\epsilon_2(x_1)} \right] \right\} \quad (5.34)$$

En la tabla 5.4 se incluyen algunos valores de $\bar{\epsilon}_2$ obtenidos con distintos valores de $x_2 - x_1$:

TABLA 5.4

$(x_2 - x_1) / \text{nm}$	$\bar{\epsilon}_2$
0.26	38
0.36	45
0.46	50

y se observa cómo efectivamente se puede obtener un aumento paralelo de la constante dieléctrica y el espesor de la región externa. Además, el aumento predicho con este perfil de $\epsilon_2(x)$ es del mismo orden que el reflejado en la Tabla 5.3 a partir de nuestros resultados experimentales.

La dependencia de la capacidades integrales con q^M se puede interpretar en base a un cambio en la estructura de la capa interna de la interfase al pasar de la región anódica a la catódica. La estructura en la región anódica ($q^M \geq 0$) es la representada en la figura 5.17, y conduce a unos valores básicamente constantes de K_1 , K_2 y por tanto de K_{O_2} . En la región catódica ($q^M \ll 0$) desaparece el IHP y el OHP se encuentra más próximo al metal. El tránsito de una estructura a otra al disminuir q^M se realizará con paulatina pérdida de adsorción específica (por repulsión de los iones

Cl^- cuando $q^M < 0$) y consiguiente alejamiento del metal del IHP, y simultáneo acercamiento del OHP. Tal desplazamiento de los planos (OHP e IHP) conlleva a una disminución de K_1 (por aumento de x_1) y un aumento de K_2 (por disminución de $x_2 - x_1$) compatible con el comportamiento observado en la figura 5.16.

Por último, en las figuras 5.15 y 5.16 se han incluido asimismo los valores de las capacidades integrales obtenidas a partir de las curvas de capacidad diferencial de KCl de Grahame⁵⁴. La comparación con nuestros resultados es compatible con el menor radio hidratado de K^+ , que conducirá a $(K_{\text{O}_2})_{\text{K}^+} > (K_{\text{O}_2})_{\text{La}^{3+}} > (K_{\text{O}_2})_{\text{Al}^{3+}}$. Los valores de $(K_1)_{\text{K}^+}$ puede observarse que no presentan diferencias significativas con los obtenidos en este trabajo, así pues: $(K_1)_{\text{K}^+} \simeq (K_1)_{\text{La}^{3+}} \simeq (K_1)_{\text{Al}^{3+}}$, por lo que podemos afirmar que es independiente del catión, como hemos supuesto, y la secuencia $(K_2)_{\text{K}^+} \geq (K_2)_{\text{La}^{3+}} \geq (K_{\text{O}_2})_{\text{Al}^{3+}}$ sugiere que se ha agotado la capacidad tampón de $\bar{\epsilon}_2$ de absorber cambios en $(x_2 - x_1)$.

5.3.- Isoterma de adsorción del anión cloruro.-

La igualdad entre los potenciales electroquímicos de una especie i adsorbida en la interfase ($\bar{\mu}_i^a$) y de la misma especie en el seno de la disolución ($\bar{\mu}_i^d$), a una presión y temperatura dados, permite deducir la expresión analítica de la isoterma de adsorción y analizar sus características.

La dependencia entre el potencial electroquímico y variables tales como la concentración o el potencial interno, puede expresarse en la siguiente forma:

$$\bar{\mu}_i^d = (\mu_i^o)^d + RT \cdot \ln a_i^d + z_i F \cdot \phi^d \quad (5.35)$$

$$\bar{\mu}_i^a = (\mu_i^o)^a + RT \cdot \ln a_i^a + z_i F \cdot \phi^a \quad (5.36)$$

donde cada término μ_i^o representa (a presión y temperatura dadas) una constante característica de la especie i , cuyo valor depende de la elección del estado estándar, a_i representa la actividad, y ϕ^d y ϕ^a son los potenciales internos medios en el seno de la disolución y en el plano de adsorción, respectivamente.

En lo sucesivo utilizaremos los valores de a_i^d correspondientes a la escala molal de concentraciones, así que $a_i^d = m_i \cdot \gamma_i^d$, donde m_i representa la molalidad de la especie i en la disolución y γ_i^d su coeficiente de actividad molal.

Análogamente, a_i^a puede expresarse como³²:

$$a_i^{\alpha} = \frac{\theta}{(1-p \cdot \theta)^p} \exp\left[-\frac{z_i F}{RT} \cdot \Delta\phi^{\alpha}\right] \quad (5.37)$$

donde p es la relación entre el área ocupada por la especie adsorbida y la ocupada por una molécula de disolvente que se intercambia con el ion cloruro en el proceso de adsorción, y $\Delta\phi^{\alpha}$ la diferencia que existe entre el potencial en el centro de adsorción (micropotencial) y el potencial medio del plano de adsorción (supondremos que la adsorción queda confinada al IHP). θ es el grado de recubrimiento, definido en la Introducción, calculado suponiendo $q_{\max}^i = -141 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ (26).

La combinación de las ecuaciones (5.35), (5.36) y (5.37) conduce en el caso del ión cloruro a:

$$\ln \frac{\theta}{(1-p \cdot \theta)^p} = \frac{\Phi}{RT} + \frac{F}{RT} \left[(\phi^{\alpha} - \phi^d) + \Delta\phi^{\alpha} \right] + \ln a_{-} \quad (5.38)$$

donde $\Phi = (\mu_{-}^{\circ})^d - (\mu_{-}^{\circ})^{\alpha}$ y el subíndice "-" hace referencia al anión cloruro.

El modelo electrostático de Levine permite expresar $(\phi^{\alpha} - \phi^d)$ y $\Delta\phi^{\alpha}$ en función de magnitudes determinables experimentalmente, por una parte:

$$\phi^{\alpha} - \phi^d = \phi_2 + \frac{q^M + q_{-}^i}{K_2} \quad (5.39)$$

como ya se indicó antes, y por otra³²:

$$\Delta\phi^{\alpha} = - \frac{K_{O_2} \cdot g}{K_1 \cdot K_2} \cdot q_{-}^i \quad (5.40)$$

donde g incluye la contribución de los efectos de carga discreta al micropotencial, y viene dado por³²:

$$g = \frac{(C_{cd} + K_2)}{(C_{cd} + K_{O_2})} \quad (5.41)$$

y C_{cd} representa la capacidad diferencial de la capa difusa.

La ecuación {5.38} puede reescribirse en forma más conveniente como:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{(1-p\theta)^p} = -\frac{RT}{F} \ln a_- + \left[\frac{\Phi}{F} + \beta \cdot q^M \right] + \phi_2 + \alpha q_-^d \quad (5.42)$$

$$\text{con } \beta = -\frac{1}{K_2} \text{ y } \alpha = \left[-\frac{1}{K_2} \right] \cdot \left[1 - g + g \cdot \frac{K_{O_2}}{K_2} \right].$$

Tanto la isoterma del virial ($p \cdot \theta \ll 1$) como la de Frumkin ($p = 1$) constituyen casos particulares de la ecuación {5.42}.

El término $\left[\frac{\Phi}{F} + \beta q^M \right]$ se identifica frecuentemente^{28,72} con menos la energía libre estándar de adsorción ($-\Delta G^0 \cdot F^{-1}$) para cada valor de q^M .

El análisis de nuestros datos mediante la ecuación {5.42} requiere la determinación previa de p y γ_-^d .

En el rango, relativamente estrecho, de recubrimiento considerado, no produce alteraciones significativas⁷³ elegir un valor de $p = 1$ ó $p = 2$, que constituyen las dos opciones razonables de acuerdo con la relación de tamaños entre el ion cloruro y la molécula de agua, por lo que se adoptará el valor de $p = 1$ para mayor simplicidad. En cuanto al coeficiente de actividad del ión cloruro γ_-^d , se ha estimado a partir del modelo de hidratación de Robinson y Stokes^{74,75}, suponiendo que el

número de hidratación del anión cloruro vale 0.9^{76} (tabla 5.5). Previamente hubo de determinarse el número de hidratación (h) del LaCl_3 y AlCl_3 , 17.1 y 20.6 respectivamente y el parámetro de máxima aproximación (α) 0.501 y 0.620 nm respectivamente, a partir de los coeficientes de actividad disponibles en la bibliografía⁷⁷ y con ayuda del programa de cálculo incluido en el Apéndice. Es interesante observar que la diferencia $\alpha_{\text{AlCl}_3} - \alpha_{\text{LaCl}_3} \approx 0.1\text{nm}$ está de acuerdo con la diferencia en 0.1nm en los valores de λ , y la considerada en nuestra discusión de la estructura de la capa interna.

TABLA 5.5

Teoría de hidratación de Robinson y Stokes

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{LaCl}_3} = 17.1 \\ n_{\text{AlCl}_3} = 20.6 \end{array} \right\} n_{\text{Cl}^-} = 0.9 \quad \begin{array}{l} \alpha_{\text{LaCl}_3} = 0.501 \text{ nm} \\ \alpha_{\text{AlCl}_3} = 0.620 \text{ nm} \end{array}$$

<u>LaCl_3</u>		<u>AlCl_3</u>	
$\text{m/mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	γ_-	$\text{m/mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	γ_-
0.010	0.820	0.010	0.823
0.025	0.769	0.025	0.776
0.050	0.735	0.050	0.744
0.10	0.702	0.10	0.720
0.25	0.682	0.25	0.714
0.51	0.701	0.51	0.764
1.04	0.828	1.03	0.988
1.58	1.047	1.56	1.391
2.16	1.389	2.12	2.122

Se ha representado en la figura 5.19 q_-^l frente a $\frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot a_-} - \phi_2$, para LaCl_3 y AlCl_3 , a varias q_-^M y con $\lambda = 0.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ y $\lambda = 0.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ respectivamente incluyéndose

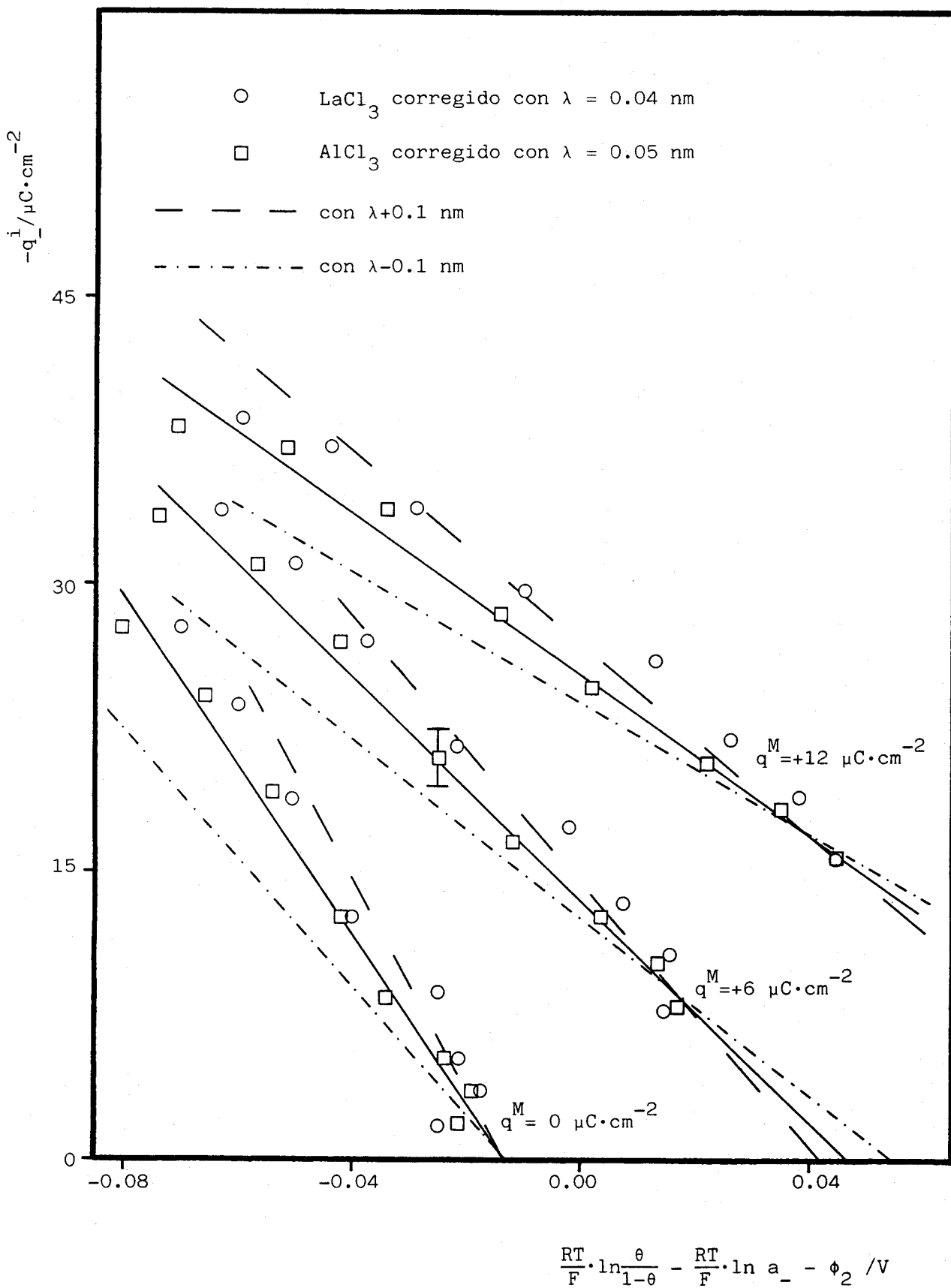


Figura 5.19

Test de la isoterma de Levine

los resultados numéricos completos en la tabla 5.6.

Las representaciones son lineales, con valores de $F \geq 300$, confirmando la validez de la ecuación (5.41) para describir la adsorción de Cl^- a partir de disoluciones de LaCl_3 y AlCl_3 , al menos formalmente.

De las pendientes y ordenadas en el origen pueden obtenerse los valores de α y ΔG^0 .

TABLA 5.6

$-\Delta G^0 \cdot F^{-1} / \text{mV}$

q^M	<i>LaCl₃</i>			<i>AlCl₃</i>		
	$\lambda = 0.3$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.6$
-4	-45 ± 3	-41 ± 3	-37 ± 2	-46 ± 3	-42 ± 3	-38 ± 3
-2	-31 ± 6	-29 ± 5	-27 ± 5	-31 ± 4	-29 ± 3	-27 ± 3
0	-13 ± 8	-13 ± 7	-13 ± 6	-13 ± 5	-13 ± 4	-13 ± 4
2	7 ± 9	5 ± 8	4 ± 7	8 ± 6	5 ± 5	4 ± 5
4	30 ± 11	25 ± 9	22 ± 7	31 ± 8	26 ± 6	23 ± 5
6	54 ± 14	47 ± 10	42 ± 7	55 ± 10	47 ± 7	42 ± 6
8	81 ± 18	70 ± 11	63 ± 8	82 ± 14	71 ± 9	63 ± 8
10	110 ± 24	96 ± 14	85 ± 9	111 ± 19	95 ± 12	85 ± 10
12	143 ± 32	123 ± 18	110 ± 11	142 ± 24	122 ± 15	108 ± 12
14	177 ± 42	153 ± 23	135 ± 13	175 ± 31	150 ± 19	133 ± 14
16	212 ± 54	182 ± 29	161 ± 16	210 ± 39	179 ± 23	158 ± 17

$\alpha \cdot 10^5 / (\mu\text{F})^{-1} \cdot \text{cm}^2$

q^M	<i>LaCl₃</i>			<i>AlCl₃</i>		
	$\lambda = 0.3$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.6$
-4	233 ± 4	160 ± 2	120 ± 2	251 ± 3	183 ± 3	143 ± 2
-2	237 ± 5	170 ± 4	129 ± 3	270 ± 3	201 ± 2	158 ± 2
0	266 ± 6	198 ± 4	155 ± 4	299 ± 4	229 ± 3	183 ± 2
2	304 ± 6	233 ± 4	187 ± 3	340 ± 4	266 ± 3	217 ± 2
4	346 ± 6	272 ± 4	222 ± 3	386 ± 4	306 ± 3	253 ± 2
6	393 ± 7	313 ± 4	258 ± 3	433 ± 5	347 ± 3	289 ± 3
8	445 ± 8	357 ± 5	296 ± 3	483 ± 6	390 ± 4	325 ± 3
10	501 ± 10	404 ± 5	336 ± 3	536 ± 8	434 ± 5	363 ± 3
12	560 ± 12	453 ± 6	377 ± 3	591 ± 9	479 ± 5	401 ± 4
14	617 ± 14	500 ± 7	417 ± 4	648 ± 11	525 ± 6	439 ± 4
16	666 ± 17	543 ± 9	454 ± 4	702 ± 13	569 ± 7	476 ± 5

a) q^M en $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

b) λ en nm

A la vista de los valores tabulados cabe concluir definitivamente que no existen diferencias significativas en la adsorción de Cl^- al cambiar La^{3+} por Al^{3+} , cuando se mantiene una diferencia de 0.1 nm en la corrección del disolvente. Cabe destacar también que el valor de $-\Delta G^0$ a $q^M = 0$ (Φ) es independiente de la corrección del disolvente realizada tomando un valor bien definido de -13 mV.

A partir de Φ y ΔG^0 se ha calculado β^{-1} mediante:

$$-\frac{\Delta G^0}{F} = -\frac{(\Delta G^0)_{q^M=0}}{F} + \beta \cdot q^M \quad (5.43)$$

estando recogidos los resultados en la tabla 5.7.

TABLA 5.7

$\beta^{-1} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$

q^M	LaCl ₃			AlCl ₃		
	$\lambda = 0.3$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.6$
-4	125 ± 40	145 ± 50	164 ± 60	122 ± 30	141 ± 40	160 ± 50
-2	112 ± 80	127 ± 90	141 ± 99	113 ± 60	128 ± 60	143 ± 80
0	-	-	-	-	-	-
2	98 ± 80	109 ± 86	120 ± 90	96 ± 50	108 ± 50	118 ± 60
4	93 ± 40	104 ± 40	115 ± 40	91 ± 30	102 ± 30	113 ± 30
6	89 ± 30	100 ± 30	111 ± 30	88 ± 20	99 ± 20	109 ± 20
8	85 ± 20	96 ± 20	106 ± 20	84 ± 15	95 ± 15	106 ± 15
10	81 ± 20	92 ± 20	102 ± 15	81 ± 15	92 ± 15	102 ± 15
12	77 ± 20	88 ± 15	98 ± 15	77 ± 15	89 ± 10	99 ± 15
14	74 ± 20	84 ± 15	95 ± 10	74 ± 15	86 ± 10	96 ± 10
16	71 ± 20	82 ± 15	92 ± 10	72 ± 15	83 ± 15	94 ± 10

La dependencia observada de ΔG^0 con q^M es algo mayor que la predicha por el modelo, que identifica $\beta = \frac{1}{K_2}$, como puede deducirse de la comparación de los valores de $\frac{1}{\beta}$ y K_2 .

Aunque el comportamiento frente a q^M de $\frac{1}{\beta}$ y K_2 es cualitativamente el mismo, los valores de $\frac{1}{\beta}$ son $\approx 30\%$ menores que los de K_2 . Hay que destacar que los valores de $\frac{1}{\beta}$ obtenidos con los distintos valores de λ coinciden, dentro de los márgenes de error estimados por lo que esta discusión es válida, independientemente del valor de λ escogido. Este comportamiento podría justificarse dentro del modelo electrostático de Levine admitiendo un aumento en el término "químico" de ΔG^0 , escribiendo la ecuación (5.43):

$$-\frac{\Delta G^0}{F} = \frac{\Phi}{F} + \frac{q^M}{K_2} \quad (5.44)$$

Cambios en Φ reflejarían cambios en la interacción del Cl^- adsorbido con el medio, cuya estructura también cambia con q^M . Los valores crecientes de Φ con q^M obtenidos indican una energía libre estándar de adsorción más negativa al aumentar q^M , provocando una mayor adsorción de Cl^- que la predicha a partir de la

suposición: $-\frac{(\Delta G^0)_{q^M=0}}{F} = \Phi$.

Los valores del parámetro g se han derivado de los correspondientes de α , K_2 y K_{O_2} y se hallan contenidos en la tabla 5.8. Puede observarse la independencia respecto al valor de λ utilizado. Asimismo se observa que los valores correspondientes a LaCl_3 son algo mayores que los relativos a AlCl_3 , aumentando las diferencias de ≈ 0.05 cuando $q^M \approx 0$ a ≈ 0.1 cuando $q^M \approx 16$. Estas diferencias no son probablemente significativas, aunque su tendencia está de acuerdo con cálculos realizados por Levine y Robinson^{78,79} que conducen a

valores de g más pequeños al aumentar la distancia entre el IHP y el OHP. En cualquier caso los cálculos de estos autores llevan a valores de g comprendidos dentro de los límites: $0.8 \leq g \leq 1.2$, por lo que valores tan bajos como

TABLA 5.8

Valores del parámetro g de la isoterma de adsorción

q^M	$LaCl_3$			$AlCl_3$		
	$\lambda = 0.3$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.4$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 0.6$
-4	0.82	0.83	0.84	0.75	0.76	0.77
-2	0.85	0.86	0.87	0.77	0.78	0.79
0	0.81	0.82	0.84	0.75	0.76	0.78
2	0.76	0.77	0.78	0.70	0.72	0.73
4	0.69	0.70	0.71	0.64	0.65	0.67
6	0.61	0.62	0.64	0.56	0.58	0.59
8	0.53	0.55	0.56	0.48	0.50	0.51
10	0.47	0.48	0.50	0.40	0.42	0.43
12	0.42	0.43	0.45	0.34	0.35	0.37
14	0.40	0.41	0.42	0.29	0.31	0.32
16	0.38	0.39	0.40	0.26	0.28	0.29

0.3 quedan fuera de las predicciones del modelo de Levine, sugiriendo un efecto de carga discreta más estabilizante que el incluido en el modelo, debido probablemente a la cercanía de cationes trivalentes.

La figura 5.20 ofrece una comparación de la cantidad de cloruro adsorbido específicamente en presencia de diferentes cationes, a algunos valores de q^M . Puede observarse cómo cuando $q^M=0$ existe un buen acuerdo entre los cinco conjuntos de datos, y al aumentar el valor de q^M se produce una mayor dispersión de los puntos, aunque las diferencias siguen estando dentro del margen de error de los puntos. Esto impide dar significado a la secuencia

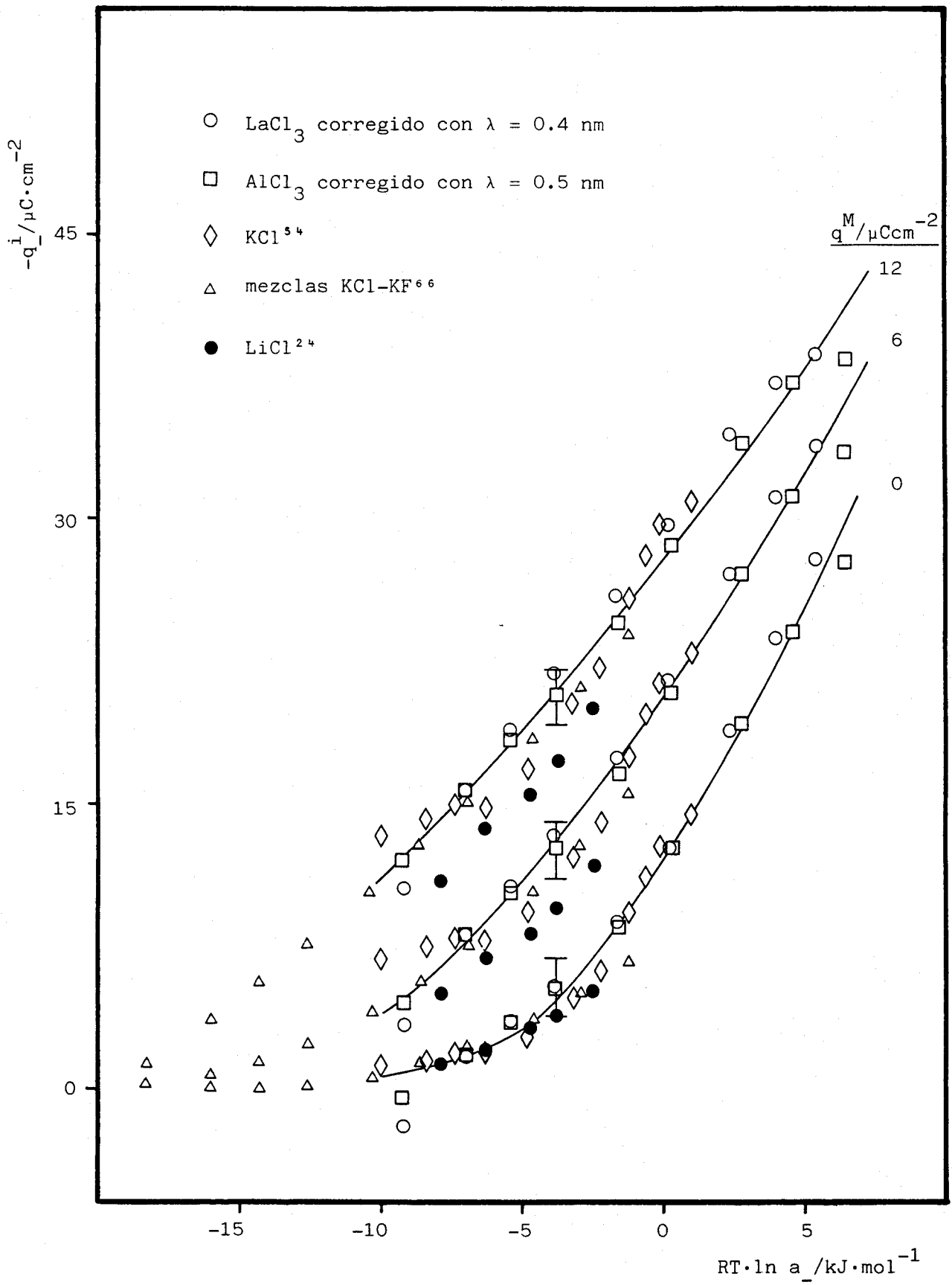


Figura 5.20

$$(-q_-^i)_{\text{LiCl}} < (-q_-^i)_{\text{KCl}} \approx (-q_-^i)_{\text{KCl-KF}} < (-q_-^i)_{\text{AlCl}_3} \approx (-q_-^i)_{\text{LaCl}_3} \quad \text{que}$$

parece observarse cuando $q^M = +12 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. En cualquier caso sería deseable hacer tal comparación con resultados obtenidos por un único autor, con objeto de disminuir las diferencias producidas por errores sistemáticos. Por ello pretendemos en un futuro inmediato extender el análisis realizado en este trabajo a otros cloruros metálicos.

5.4. - Modelo de Gouy-Chapman para electrolito 3:1 con iones de diferente tamaño. -

En el análisis realizado hasta ahora se ha utilizado el modelo de Gouy-Chapman para calcular los excesos interfaciales del anión en la capa difusa, a partir del potencial en el OHP del catión, suponiendo implícitamente la coincidencia entre los OHPs del catión y del anión. Así pues, hemos denominado específicamente adsorbidos a todos aquellos aniones situados entre el metal y el OHP del catión. El análisis realizado en la sección 5.2 sugiere la conveniencia de considerar la diferente localización de los OHPs de distintos iones, para interpretar los resultados experimentales. Así pues vamos a utilizar el modelo de Gouy-Chapman para predecir el exceso interfacial debido a los aniones situados entre ambos OHPs (suponiendo, como parece razonable, que el OHP del anión está más próximo al electrodo que el del catión). De esta forma, podría explicarse una parte de lo que hemos llamado adsorción específica o, en cualquier caso, si existen diferencias significativas con los resultados derivados a partir del modelo de Gouy-Chapman convencional, los nuevos cálculos constituirán un punto de partida más apropiado a la hora de interpretar los resultados experimentales.

El modelo se desarrolla a partir del tratamiento de Gouy-Chapman para la capa difusa, que ahora consideraremos dividida en dos zonas (figura 5.21). Una *zona exterior* desde el seno de la disolución ($x = \infty$) al plano "c"

($x = x_c$) de máxima aproximación de los cationes. Esta zona

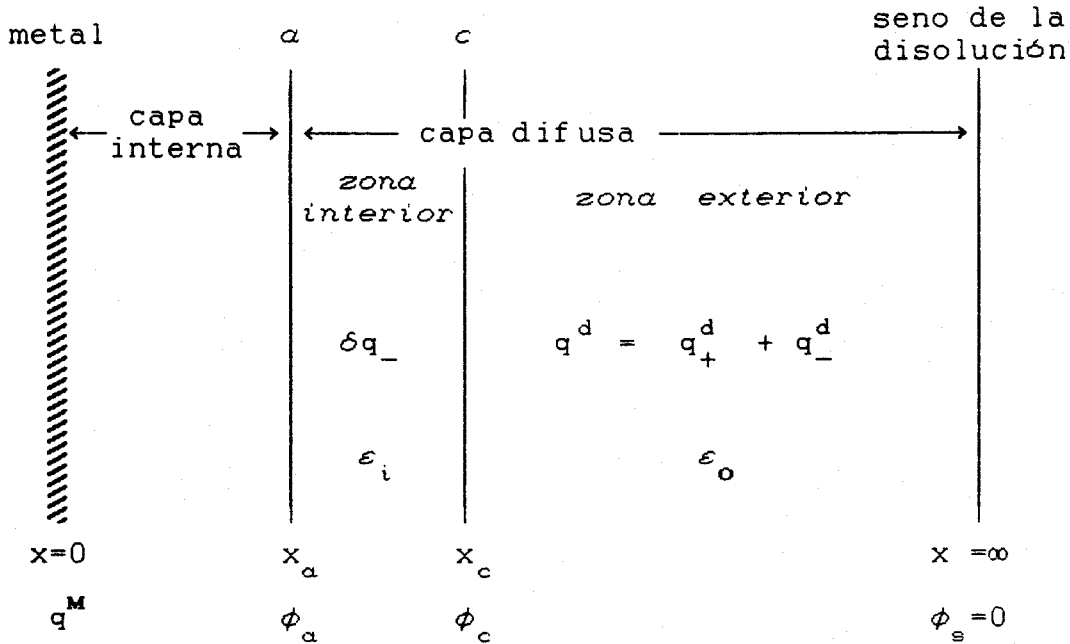


FIGURA 5.21

es accesible a cationes y aniones, y en ella existirá un exceso de carga $q^d = q_+^d + q_-^d$. La *zona interior* situada entre los planos c y α ($x = x_a$) de máxima aproximación de aniones es accesible únicamente a los aniones, y en ella existirá un exceso de carga δq_- . Los potenciales eléctricos medios en los planos c y α son ϕ_c y ϕ_a respectivamente, medidos respecto al seno de la disolución ($\phi_s = 0$). Sobre el electrodo existe una densidad superficial de carga q^M .

A continuación vamos a deducir las expresiones que nos permitirán el cálculo de δq_- en función de la

densidad de carga sobre el electrodo. Para ello aplicaremos la ecuación de Poisson-Boltzmann a cada una de las zonas:

1) En la zona exterior:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon} \cdot \rho(x) \quad (5.45)$$

ϵ es la constante dieléctrica, y supondremos que en esta zona no es función de x , tomando un valor constante igual al del seno de la disolución, que denotaremos por ϵ_0 . Teniendo en cuenta que: $\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dx}{d\phi} \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2$, la ecuación (5.45) se puede escribir:

$$\frac{\epsilon_0}{2} \cdot \frac{d}{d\phi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\rho(x) \quad (5.46)$$

y

$$d \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_0} \cdot \rho(x) d\phi \quad (5.47)$$

integrando ahora entre los límites de la *zona exterior*:

$$\int_{x=\infty}^{x=x_c} d \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_0} \int_{\phi=0}^{\phi=\phi_c} \rho(x) d\phi \quad (5.48)$$

teniendo en cuenta las condiciones de contorno:

a) para $x = \infty$, $\phi = 0$, y además:

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=\infty} = 0 \quad (5.49)$$

b) para $x = x_c$, $\phi = \phi_c$; y aplicando el Teorema de Gauss a una caja comprendida entre $x = \infty$ y $x = x_c$:

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=x_c} - \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=\infty} = \frac{q^d}{\epsilon_0} \quad (5.50)$$

pero, al ser $\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=\infty} = 0$, y teniendo en cuenta la electroneutralidad de la interfase:

$$q^d = -(q^M + \delta q_-) \quad (5.51)$$

resulta la segunda condición de contorno:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_c} = -\frac{q^M + \delta q_-}{\epsilon_0} \quad (5.52)$$

Integrando el primer miembro de (5.48) y expresando $\rho(x)$ en función de las concentraciones iónicas en el seno de la disolución (C_i^0):

$$\left[\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2\right]_{x_c} - \left[\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2\right]_{x=\infty} = -\frac{2}{\epsilon_0} \cdot \int_0^{\phi_c} \sum_i z_i F C_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \cdot \phi\right) \cdot d\phi \quad (5.53)$$

estando el sumatorio en la integral extendido a cationes y aniones. Sustituyendo (5.49) y desarrollando en sumatorio:

$$\left[-\frac{q^M + \delta q_-}{\epsilon_0}\right]^2 - 0 = -\frac{2}{\epsilon_0} \int_0^{\phi_c} \left[-F3C^0 \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right) + 3FC^0 \exp\left(\frac{-3F}{RT} \cdot \phi\right)\right] \cdot d\phi \quad (5.54)$$

reorganizando:

$$(q^M + \delta q_-)^2 = 2\epsilon_0 \cdot 3FC^0 \int_0^{\phi_c} \left[\exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right) - \exp\left(\frac{-3F}{RT} \cdot \phi\right)\right] \cdot d\phi \quad (5.55)$$

integrando:

$$(q^M + \delta q_-)^2 = 2\epsilon_0 \cdot 3FC^0 \left\{ \left[\frac{RT}{F} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right)\right]_0^{\phi_c} + \left[\frac{RT}{3F} \cdot \exp\left(\frac{-3F}{RT} \cdot \phi\right)\right]_0^{\phi_c} \right\} \quad (5.56)$$

que conduce a:

$$(q^M + \delta q_-)^2 = 2RT\epsilon_0 C^0 \left[3 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_c\right) + \exp\left(\frac{-3F}{RT} \cdot \phi_c\right) - 4 \right] \quad (5.57)$$

ecuación análoga a la (2.22) de la Introducción en la se ha sustituido q^M por $(q^M + \delta q_-)$, teniendo ahora ϕ_c el mismo significado que entonces tenía ϕ_2 , es decir, el potencial en el plano de máxima aproximación del catión.

El perfil de potenciales y de concentraciones en esta zona viene dado por las ecuaciones del modelo de Gouy-Chapman convencional, sin más que sustituir q^M por $(q^M + \delta q_-)$, aunque es preciso calcular δq_- para determinar dichos perfiles.

2) En la zona interior:

La constante dieléctrica será considerada también constante, pero con un valor distinto al del seno de la disolución, y la denotaremos por ϵ_i . Ahora integramos la ecuación (5.47) entre los límites de la *zona interior*:

$$\int_{x=x_c}^{x=x_a} d\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_i} \int_{\phi=\phi_c}^{\phi=\phi_a} \rho(x) d\phi \quad (5.58)$$

Veámos cuáles son ahora las condiciones de contorno:

Aplicando el Teorema de Gauss a una caja entre x_a y x_c tenemos que:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_a} - \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_c}^- = \frac{\delta q_-}{\epsilon_i} \quad (5.59)$$

donde x_c^- indica que estamos calculando el campo eléctrico por la izquierda de x_c . Al haber una discontinuidad en el

valor de la constante dieléctrica, también la hay en el campo eléctrico, y en el punto de discontinuidad los campos eléctricos están relacionados mediante⁸⁰:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_c^-} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_i} \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_c^+} \quad (5.60)$$

Esta discontinuidad podría haberse evitado expresando la constante dieléctrica como una función continua de x , y haciendo coincidir su valor a los dos lados del plano "c", como cabe esperar en una situación real, pero tal aproximación además de complicar enormemente el cálculo no evita la arbitrariedad de la elección de dicha función. Sustituyendo {5.52} en {5.60} obtenemos la primera condición de contorno:

$$a) \quad \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x_c^-} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_i} \cdot \frac{-(q^M + \delta q_-)}{\epsilon_0} = - \frac{q^M + \delta q_-}{\epsilon_i} \quad (5.61)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación {5.59} obtenemos la segunda condición de contorno:

$$b) \quad \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x_a} = \frac{\delta q_-}{\epsilon_i} - \frac{q^M + \delta q_-}{\epsilon_i} = - \frac{q^M}{\epsilon_i} \quad (5.62)$$

Integrando el primer miembro de {5.58} y expresando $\rho(x)$ en función de las concentraciones iónicas:

$$\left[\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2\right]_{x_a} - \left[\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2\right]_{x_c^-} = - \frac{2}{\epsilon_i} \cdot \int_{\phi_c}^{\phi_a} \sum_i z_i F C_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \cdot \phi\right) \cdot d\phi \quad (5.63)$$

donde ahora el sumatorio en la integral sólo se extiende a

los aniones. Sustituyendo las condiciones anteriores queda:

$$\left[-\frac{q^M}{\epsilon_i}\right]^2 - \left[-\frac{q^M + \delta q_-}{\epsilon_i}\right]^2 = -\frac{2}{\epsilon_i} \int_{\phi_c}^{\phi_a} \left[-F3C^0 \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right)\right] \cdot d\phi \quad (5.64)$$

El potencial debe ser continuo y único en cada punto, por lo que:

$$(\phi)_{x_c^+} = (\phi)_{x_c^-} = \phi_c \quad (5.65)$$

integrando la ecuación {5.64} y reordenando queda:

$$(q^M)^2 - (q^M + \delta q_-)^2 = 2RT\epsilon_i C^0 \left[3 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_a\right) - 3 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_c\right)\right] \quad (5.66)$$

esta ecuación es equivalente a la {5.57} y permitiría junto con ella el cálculo de δq_- , si no introdujera una nueva incógnita: ϕ_a . Por ello es preciso disponer de otra nueva ecuación para el cálculo de δq_- . Dicha ecuación se obtendrá a partir del perfil de potenciales en la *zona interior*, que facilitará una relación nueva entre ϕ_a y ϕ_c .

Para hallar el perfil de potenciales en la zona interior integramos la ecuación {5.58}, pero entre "c" y un valor cualquiera x comprendido en el intervalo $x_a < x < x_c$:

$$\int_{x_c}^x d\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_i} \int_{\phi_c}^{\phi} \rho(x) dx \quad (5.67)$$

integrando:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 - \frac{(q^M + \delta q_-)^2}{(\varepsilon_i)^2} = \frac{2}{\varepsilon_i} \cdot RTC^0 \cdot 3 \cdot \left[\exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right) - \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_C\right) \right] \quad (5.68)$$

Antes de integrar esta ecuación de nuevo, introduciremos una notación más simple. Así pues, llamando:

$$A_i = 2RT\varepsilon_i C^0 \quad (5.69)$$

$$y = \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right) \quad (5.70)$$

siendo

$$y_C = \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi_C\right) \quad (5.71)$$

y diferenciando en (5.70):

$$dy = \frac{F}{RT} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot \phi\right) \cdot d\phi \quad (5.72)$$

despejando:

$$d\phi = \frac{RT}{F} \cdot \frac{dy}{y} \quad (5.73)$$

y ahora la ecuación (5.68), teniendo en cuenta la (5.57) puede reescribirse como:

$$(\varepsilon_i)^2 \cdot \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = A_o(3y_C + y_C^{-3} - 4) + A_i(3y - 3y_C) \quad (5.74)$$

en donde

$$A_o = 2RT\varepsilon_o C^0 \quad (5.75)$$

Definiendo

$$E = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_o} \quad (5.76)$$

y despejando en (5.74), resulta:

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{A_o}}{\varepsilon_o E} \cdot \sqrt{3 \left[E y + (1-E) y_C \right] + y_C^{-3} - 4} \quad (5.77)$$

Teniendo en cuenta que $\frac{d\phi}{dx} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{y} \cdot \frac{dy}{dx}$:

$$\frac{dy}{y \cdot \sqrt{3(Ey + (1-E)y_c) + y_c^{-3} - 4}} = \pm \frac{F}{RT} \cdot \frac{\sqrt{A_o}}{\epsilon_o E} \cdot dx \quad (5.78)$$

integrando entre x_c y x :

$$\int_y^{y_c} \frac{dy}{y \cdot \sqrt{y+S}} = \pm \frac{F}{RT} \cdot \frac{\sqrt{A_o \cdot 3E}}{\epsilon_o E} \cdot \int_x^{x_c} dx \quad (5.79)$$

donde:

$$S = \left(\frac{1}{E} - 1\right) \cdot y_c + \frac{1}{3E} \cdot (y_c^{-3} - 4) \quad (5.80)$$

La solución analítica de la integral del primer miembro de la ecuación (5.79) depende del signo de S^{81} , que puede determinarse mediante (5.80). En la tabla 5.9, a modo de ejemplo, se incluye el signo de S para algunos valores de E , en función del valor de ϕ_c . Puede observarse que al disminuir el valor de E también lo hace el valor de ϕ_c para el cual $S = 0$.

TABLA 5.9

E	S > 0	S = 0	S < 0
1.0	$\phi_c < -11.9$	$\phi_c = -11.9$	$\phi_c > -11.9$
0.5	$\phi_c < -13.6$	$\phi_c = -13.6$	$\phi_c > -13.6$
0.1	$\phi_c < -14.6$	$\phi_c = -14.6$	$\phi_c > -14.6$

con ϕ_c en mV

a) Si $S < 0$: La solución es de la forma:

$$\frac{2}{\sqrt{-S}} \cdot \left[\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{y_c + S}}{\sqrt{-S}} - \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{y + S}}{\sqrt{-S}} \right] = \pm \frac{F}{RT} \cdot \frac{\sqrt{A_o \cdot 3E}}{\epsilon_o E} \cdot (x_c - x) \quad (5.81)$$

y despejando:

$$\sqrt{y+S} = \sqrt{-S} \cdot \operatorname{tg} \left[\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{-S}} \mp \frac{F\sqrt{A_o \cdot 3E}}{2RT\epsilon_o E} \cdot \sqrt{-S} \cdot (x_c - x) \right] \quad (5.82)$$

en donde $T = y_c + S = \frac{1}{3E} \cdot (3y_c + y_c^{-3} - 4)$. Con esta notación podemos escribir la ecuación {5.77} como:

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{3A_o E}}{\epsilon_o E} \cdot \sqrt{y+S} \quad (5.83)$$

que junto con {5.82} permite calcular $\frac{d\phi}{dx}$ en función de x , una vez conocido y_c . Puesto que el signo de $\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x_c^-}$ y $\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x_c^+}$ coinciden, y dada la ausencia de máximos, mínimos y puntos de corte con el eje X de los perfiles de potencial que describe el modelo de Gouy-Chapman, los signos + en {5.83} y - en {5.82} corresponderán a soluciones para las que $y_c < 1$ ($\phi_c < 0$); y los signos - en {5.83} y + en {5.82} a soluciones para las que $y_c > 1$ ($\phi_c > 0$).

La expresión más interesante, deducida de las ecuaciones {5.82}, {5.83} y {5.62} es:

$$q^M = \mp \sqrt{3A_o E} \cdot \sqrt{-S} \cdot \operatorname{tg} \left[\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{-S}} \mp \frac{F\sqrt{3A_o E}}{2RT\epsilon_o E} \cdot \sqrt{-S} \cdot (x_c - x_a) \right] \quad (5.84)$$

que relaciona q^M con ϕ_c , permitiendo calcular ϕ_c a partir de q^M . Deben tomarse los signos - si ϕ_c es negativo y los signos + en caso contrario, según se ha discutido anteriormente. Esta ecuación sustituye a la {2.22} de la Introducción, del modelo de Gouy-Chapman para el cálculo de ϕ_2 . En la figura 5.22 puede observarse una comparación de

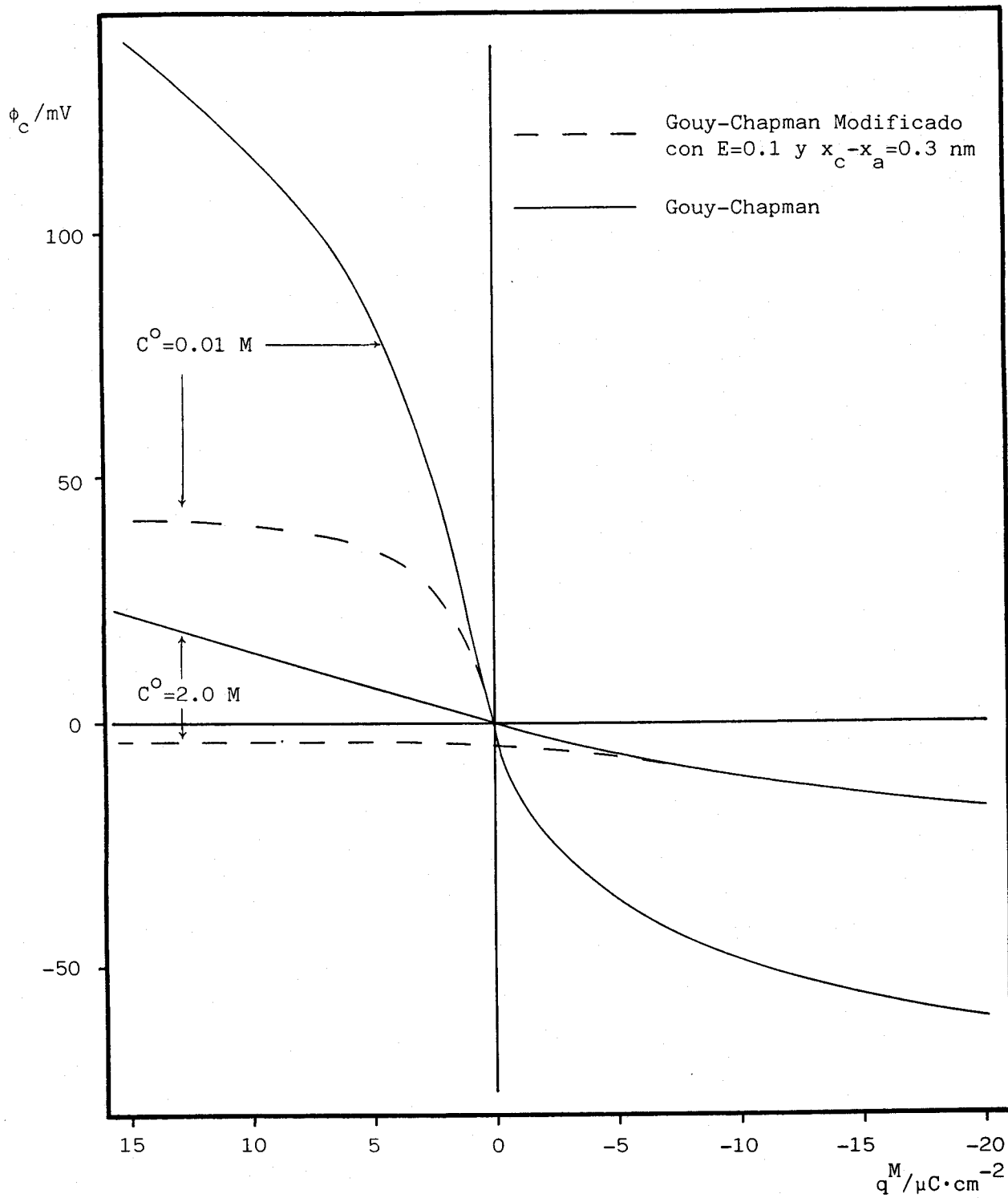


Figura 5.22

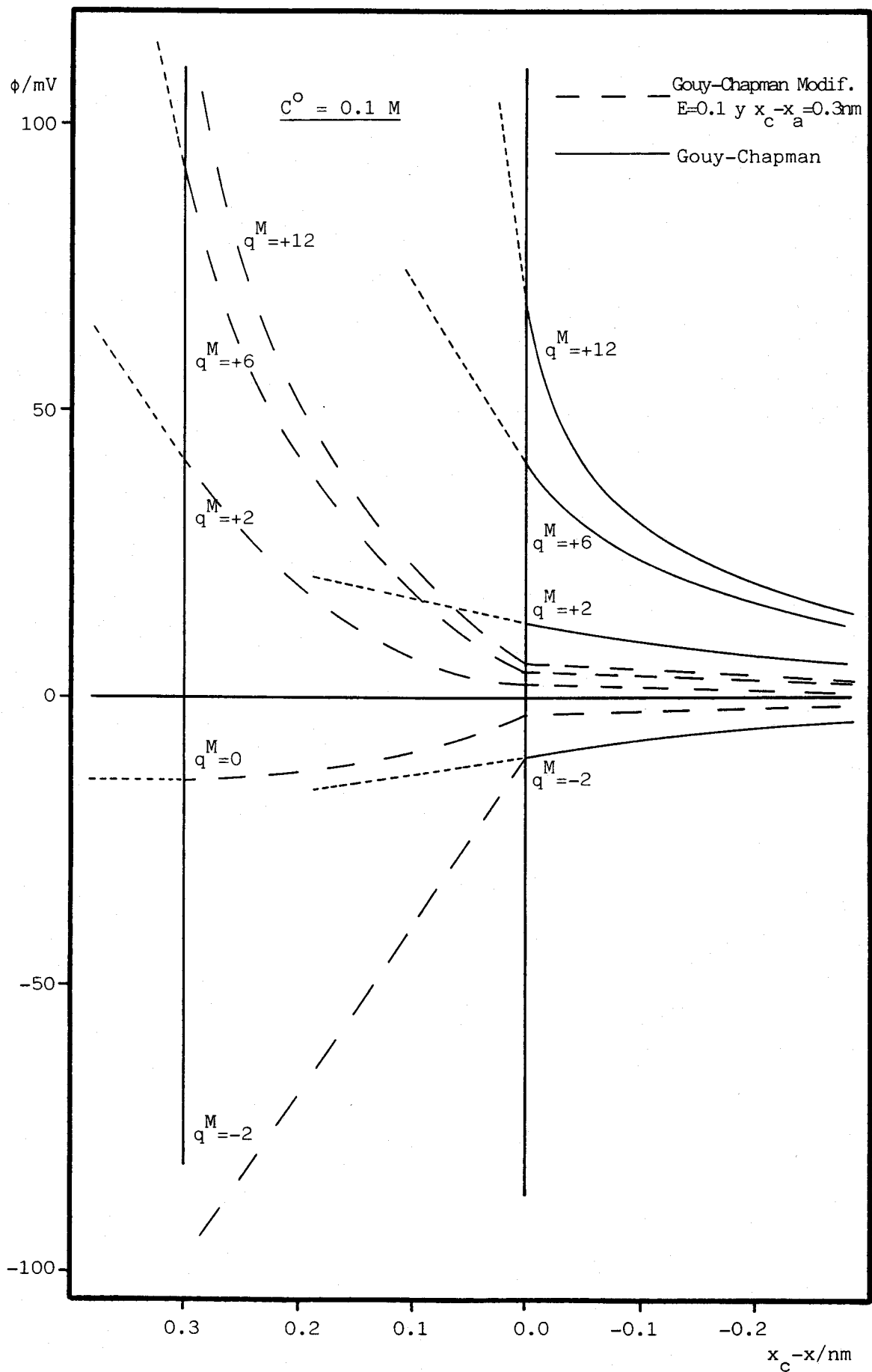


Figura 5.23 Perfiles de potencial en la capa interna

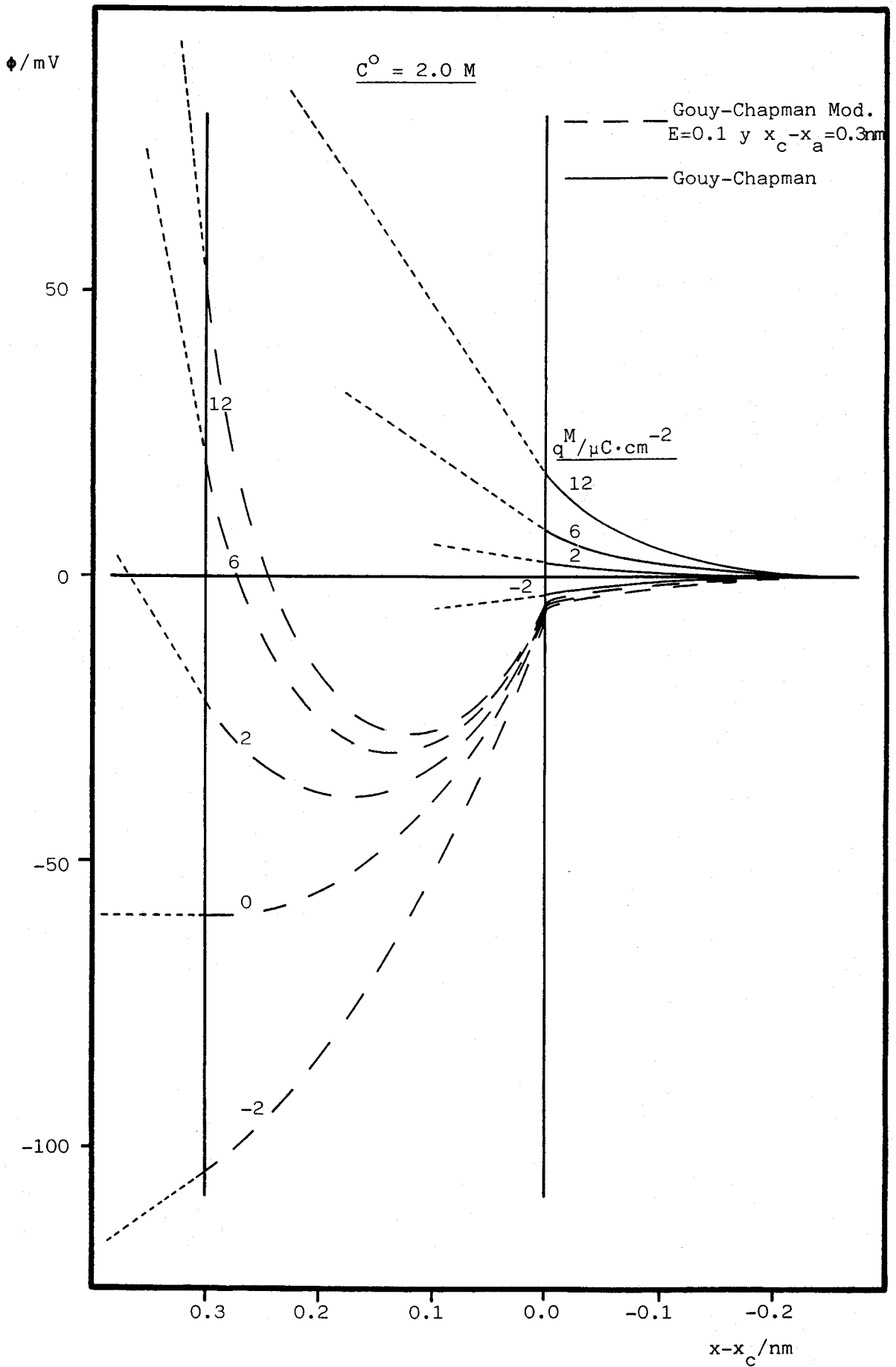


Figura 5.24 Perfiles de potencial en la capa interna

ambas ecuaciones.

Ahora ya mediante la ecuación {5.57}, que escrita en la notación abreviada es:

$$q^M + \delta q_- = \mp \sqrt{3A_o E \cdot \sqrt{T}} \quad \{5.85\}$$

se puede calcular δq_- , conocido ϕ_c , empleando el mismo signo que en {5.84}.

El perfil de potenciales, despejando en {5.82}, viene dado por:

$$y = (-S) \cdot \left\{ 1 + \operatorname{tg}^2 \left[\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{-S}} \mp \frac{F \sqrt{3A_o E}}{2RT \varepsilon_o E} \cdot \sqrt{-S} \cdot (x_c - x) \right] \right\} \quad \{5.86\}$$

Las figuras 5.23 y 5.24 incluyen diversos perfiles correspondientes a $q^M +2$, $+6$ y $+12 \mu C \cdot \text{cm}^{-2}$ obtenidos con la ecuación {5.86}.

Queda por resolver la integral en la ecuación {5.79} para el caso en que sea $S \geq 0$.

b) Si $S > 0$: La solución de {5.79} es de la forma⁸¹:

$$\frac{1}{\sqrt{S}} \cdot \left[\ln \frac{\sqrt{y_c + S} - \sqrt{S}}{\sqrt{y_c + S} + \sqrt{S}} - \ln \frac{\sqrt{y + S} - \sqrt{S}}{\sqrt{y + S} + \sqrt{S}} \right] = \pm \frac{F}{RT} \cdot \frac{\sqrt{3A_o E}}{\varepsilon_o E} \cdot (x_c - x) \quad \{5.87\}$$

de donde, despejando:

$$\sqrt{y + S} = \sqrt{S} \cdot \frac{1 + Q}{1 - Q} \quad \{5.88\}$$

siendo:

$$Q = \frac{\sqrt{T} - \sqrt{S}}{\sqrt{T} + \sqrt{S}} \cdot \exp \left[\mp \sqrt{S} \cdot \frac{F \sqrt{3A_o E}}{RT \epsilon_o E} \cdot (x_c - x) \right] \quad (5.89)$$

resultando:

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{3A_o E}}{\epsilon_o E} \cdot \sqrt{S} \cdot \frac{1+Q}{1-Q} \quad (5.90)$$

Pero puesto que para $S > 0$ es siempre $\phi_c < 0$, y en ese caso debe ser $\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x_c} > 0$, hay que tomar signo + en las ecuaciones

{5.87} y {5.90}, y signo - en la {5.89}. por tanto:

$$q^M = - \sqrt{3A_o E} \cdot \sqrt{S} \cdot \frac{1+Q_a}{1-Q_a} \quad (5.91)$$

donde siempre $q^M < 0$, y Q_a es el valor de Q para $x=x_a$. Con el valor de ϕ_c calculado con esta expresión, se puede determinar ahora el de δq_- despejando en :

$$q^M + \delta q_- = - \sqrt{3A_o E} \cdot \sqrt{T} \quad (5.92)$$

y despejando en la ecuación {5.88} se obtiene:

$$y = S \cdot \frac{4Q}{(1-Q)^2} \quad (5.93)$$

que permite obtener el perfil de potenciales. En las figuras 5.22 y 5.23 se puede observar el tipo de perfil que se obtiene mediante esta ecuación representado para $q^M = -2 \mu C \cdot cm^{-2}$.

Por último:

c) Si $S = 0$: tenemos un caso particular y la integral {5.79} es resuelta de forma simple, dando lugar al conjunto de ecuaciones:

$$q^M = -\sqrt{3A_o E} \cdot \sqrt{y_c} \cdot \frac{1}{1 + \frac{F\sqrt{3A_o E}}{2RT\epsilon_o E} \cdot (x_c - x) \cdot \sqrt{y_c}} \quad (5.94)$$

$$q^{M+\delta q_-} = -\sqrt{3A_o E} \cdot \sqrt{y_c} \quad (5.95)$$

y

$$y = \frac{y_c}{\left[1 + \frac{F\sqrt{3A_o E}}{RT\epsilon_o E} \cdot (x_c - x) \cdot \sqrt{y_c} \right]^2} \quad (5.96)$$

que permiten resolver la situación límite entre los dos casos anteriores.

Para realizar cálculos con este modelo hay que introducir dos parámetros: $(x_c - x_a)$ y E. El primero de ellos es la distancia entre los planos de máxima aproximación de catión y anión, y puede estimarse en $0.2 \pm 0.1 \text{ nm}$, aunque veremos que los cálculos son poco sensibles al valor que tome. El valor de E puede obtenerse a partir de ϵ_i , y hemos visto que parece razonable asignarle un valor medio de 7, por lo que $E \simeq 0.1$. No obstante veremos que la elección de un valor determinado tampoco ejerce una influencia crítica sobre los resultados.

Una vez fijados E y $(x_c - x_a)$, y la concentración de la disolución (C^o), las ecuaciones (5.84), (5.91) ó (5.94) permiten obtener el valor de ϕ_c a partir de q^M , teniendo en cuenta que sólo una de las tres ecuaciones tiene solución para cada valor de q^M . A partir de ϕ_c es posible calcular:

- a) δq_- , mediante las ecuaciones {5.85}, {5.92} ó {5.95}.
- b) El perfil de potenciales y el valor de ϕ_a , mediante las ecuaciones {5.86}, {5.93} ó {5.96}.
- c) Los excesos interfaciales q_+^d y q_-^d a partir de las ecuaciones {2.29} y {2.30} de la Introducción.

A continuación comentaremos algunos resultados obtenidos con el presente modelo. En las figuras 25, 26, 27 y 28 se han representado los excesos interfaciales del catión, comparados con los obtenidos mediante el modelo de Gouy-Chapman. Puede observarse cómo a densidad superficial de carga sobre el metal suficientemente negativa sólo existen diferencias apreciables cuando la concentración es muy alta y utilizando determinados valores de E y $(x_c - x_o)$. Tal coincidencia es debida a la práctica ausencia de aniones, en esa región de q^M , en la zona próxima al electrodo, proporcionando estos cálculos un argumento sólido al tratamiento desarrollado en la sección 5.2 para mezclas $LaCl_3-AlCl_3$, en el que no se consideró la localización del OHP de los aniones.

A q^M menos negativas sí aparecen diferencias significativas con el modelo de Gouy-Chapman, aumentando dichas diferencias tanto con la concentración como con la carga sobre el electrodo. El resultado más notable es la existencia, a $q^M=0$, de un exceso de cationes en la interfase, a cualquier concentración de electrolito, imposible de predecir por el modelo de Gouy-Chapman, así como la existencia de una región de q^M positivas (más o

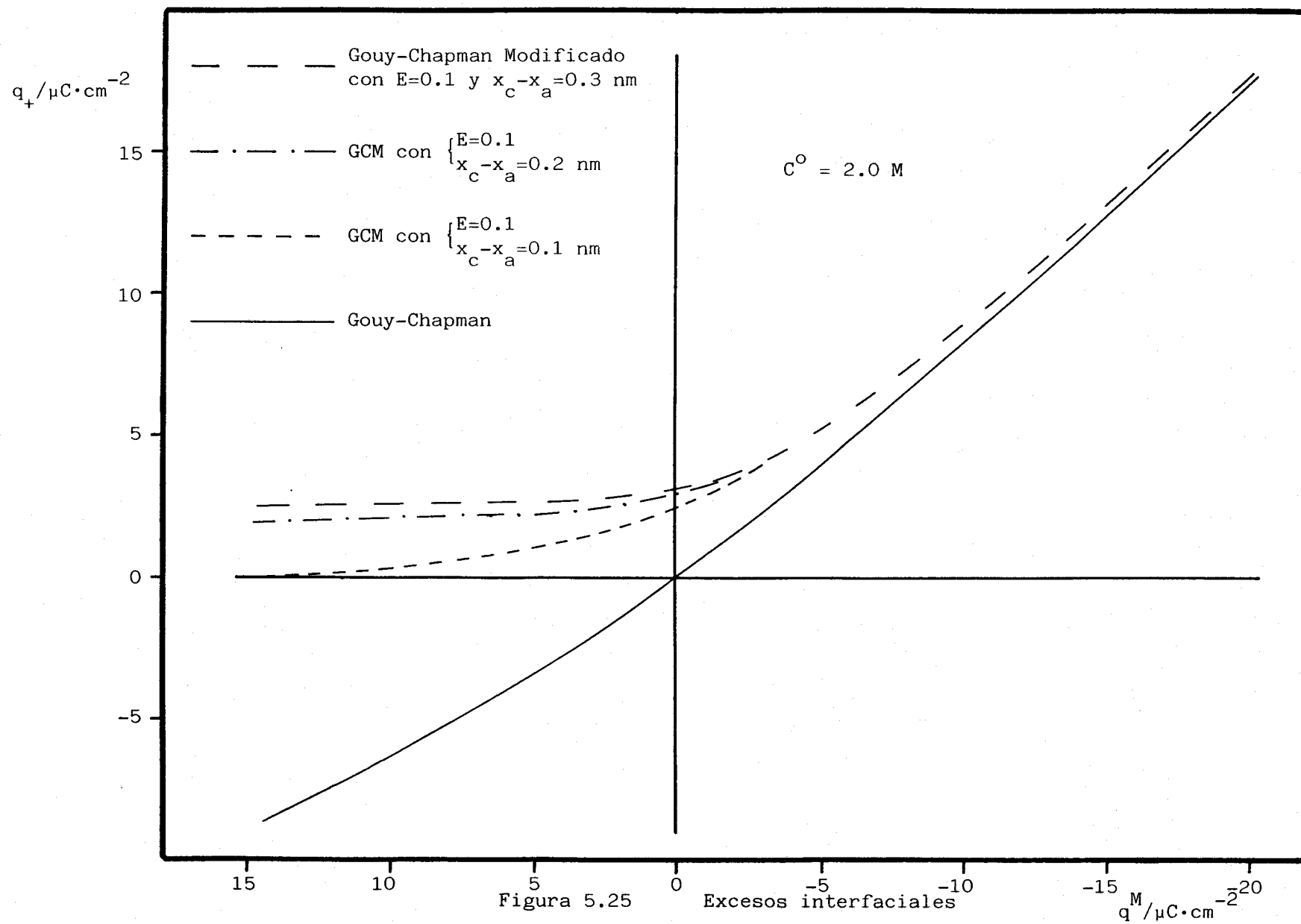


Figura 5.25

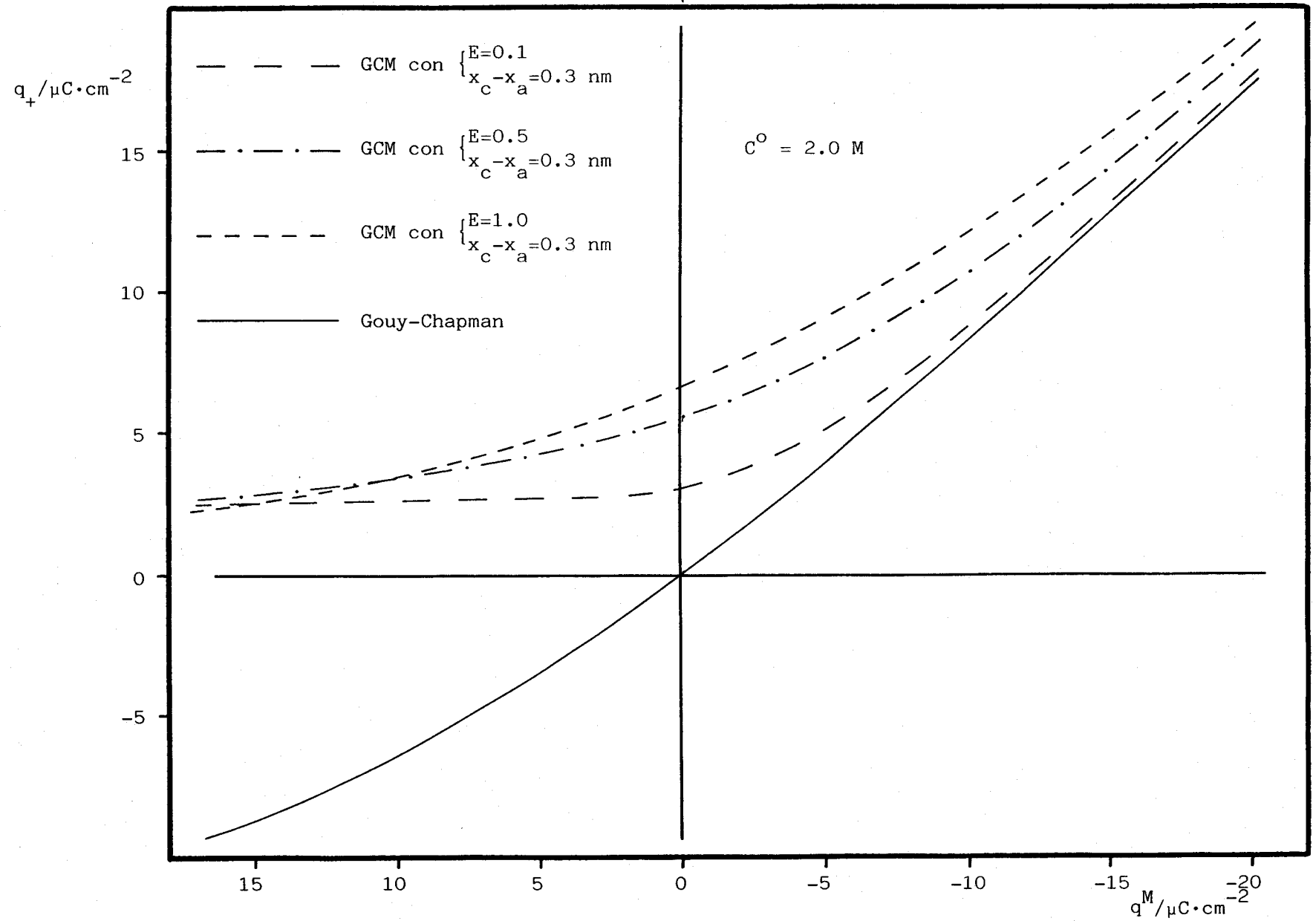


Figura 5.26 Excesos interfaciales

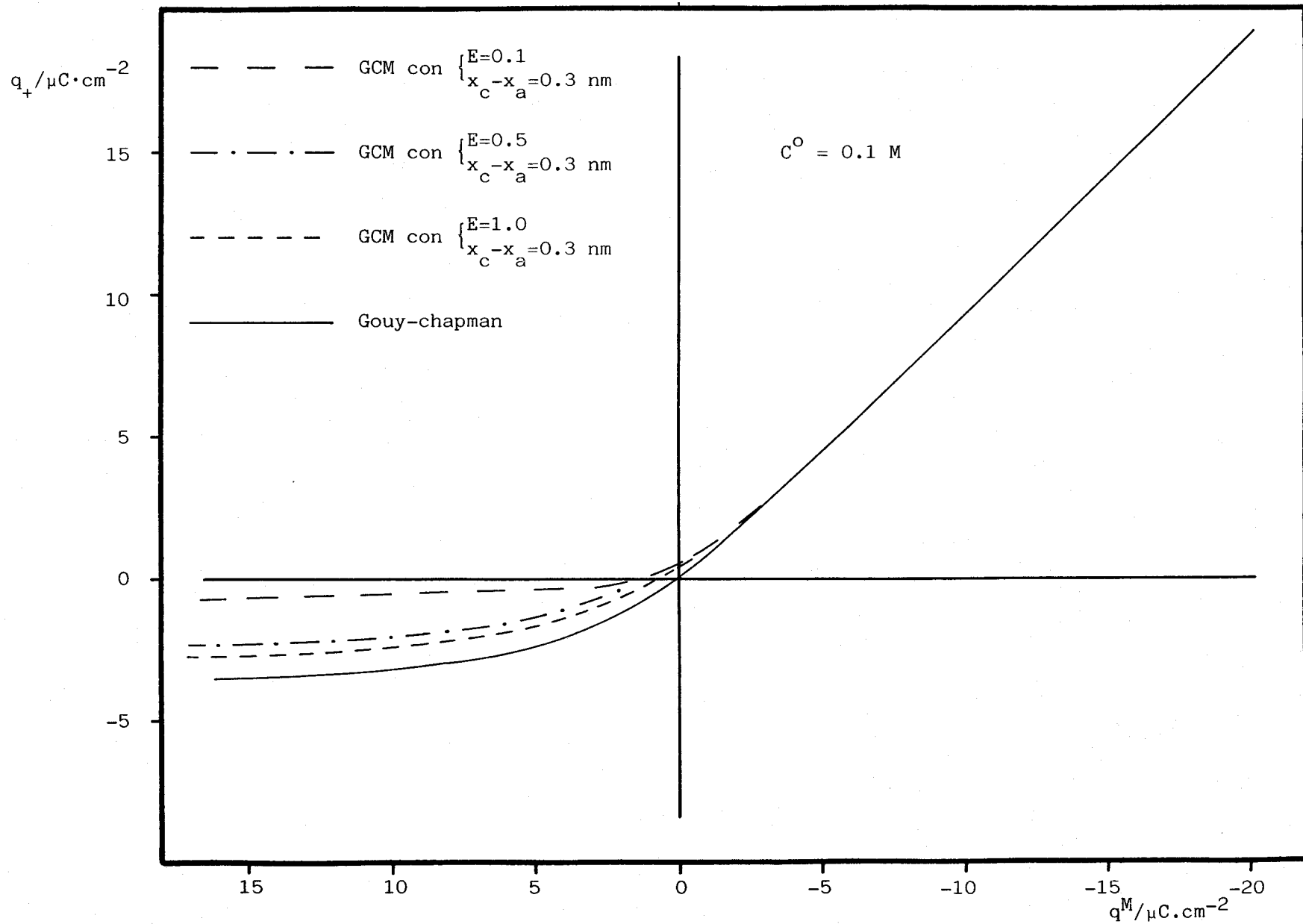


Figura 5.27

Excesos interfaciales

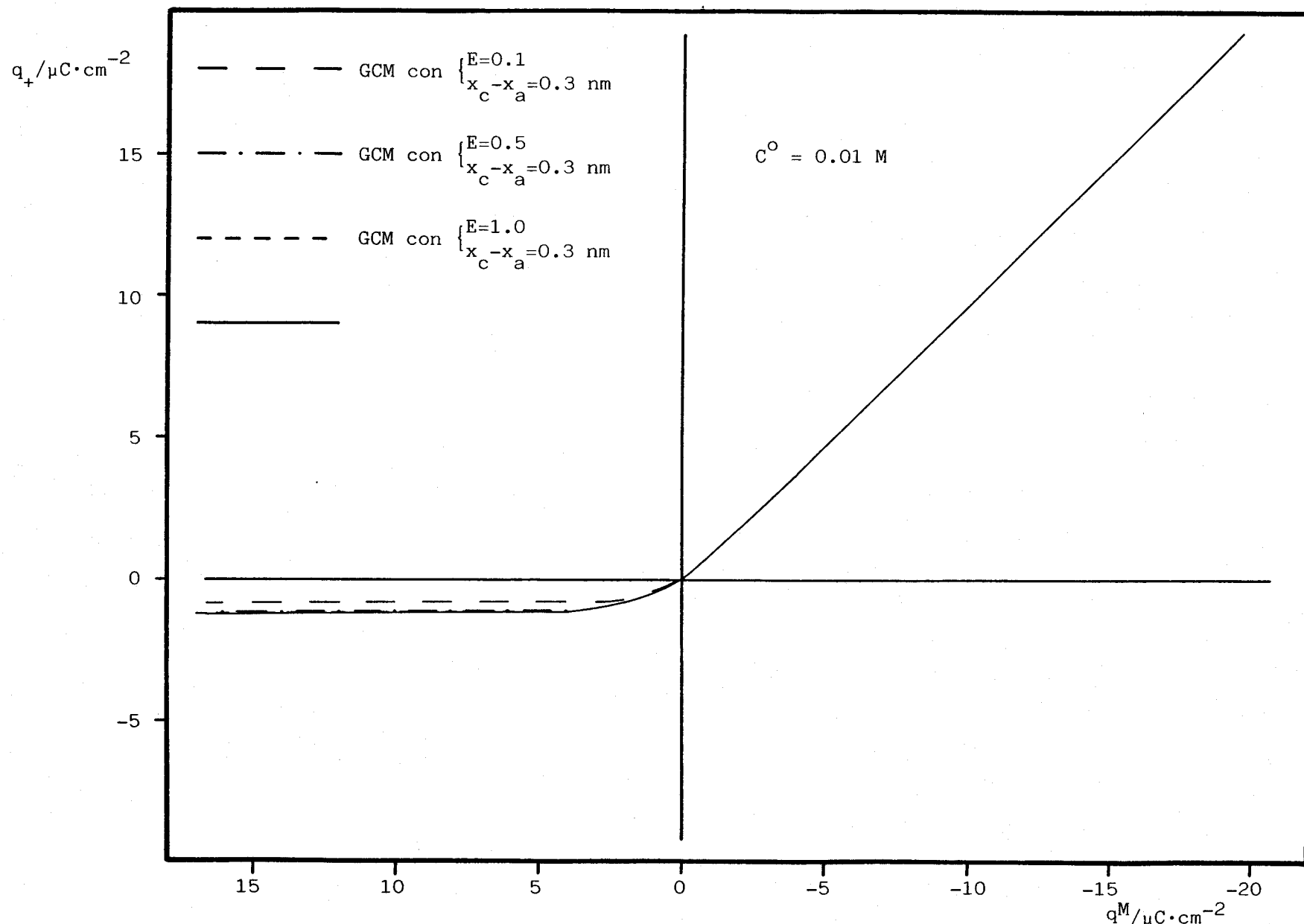


Figura 5.28 Excesos interfaciales

menos amplia dependiendo de la concentración de electrolito) en la que el catión no sólo no es repelido de la interfase, sino que se encuentra en exceso respecto al seno de la disolución. Esta discrepancia con el modelo de Gouy-Chapman ha dado origen a la introducción del concepto de adsorción específica, aunque como puede verse en la gráfica, la simple consideración de las diferencias de tamaño iónico puede estar en el origen de esta situación. Torrie y Valteau⁸² obtuvieron el mismo tipo de resultado con un modelo similar, desarrollado para electrolito simétrico y con una sola constante dieléctrica en la interfase. La inclusión en el modelo de interacciones de los iones entre sí y con sus imágenes eléctricas respecto a la superficie del electrodo permitiría, previsiblemente, una justificación cuantitativa de los resultados experimentales. En ese sentido se han realizado cálculos empíricos que indican que para reproducir los valores experimentales, sin recurrir al concepto de adsorción específica, dichas interacciones deben conducir a un "micropotencial" extra del orden de +100mV.

Una objeción que puede plantearse es que experimentalmente no se observan diferencias apreciables en la adsorción específica de un determinado anión cuando el catión es cambiado por otro con diferente distancia de máxima aproximación al electrodo, y sin embargo el modelo conducirá a diferentes resultados en función del espesor ($x_c - x_a$). En la figura 5.25 puede verse que un aumento en espesor para $(x_c - x_a) \geq 0.2\text{nm}$ produce diferencias dentro de los márgenes de error asociados generalmente a los excesos

interfaciales experimentales (para $C < 2M$ esta influencia es menor). La influencia que la elección de un valor determinado de E tiene sobre los excesos interfaciales calculados con nuestro modelo puede verse en las figuras 5.26, 5.27 y 5.28. Cuando $q^M \ll 0$ un aumento en E conduce a excesos del catión mayores, mientras que cuando $q^M \gg 0$ ocurre lo contrario. La región de q^M en que sucede el cambio de comportamiento depende de la concentración del electrolito, situándose a valores más positivos al aumentar la concentración. Puede observarse en la figura 5.26 cómo cuando $C = 2.0M$ prácticamente en todo el intervalo de q^M estudiado experimentalmente, se produce un aumento de los excesos del catión al aumentar E . En cambio, cuando $C \leq 0.1M$ los excesos disminuyen al aumentar E , en la región de q^M positivas, no observándose variación apreciable en los excesos en la región de q^M negativas. De todas formas, la incertidumbre que cabe esperar en E es previsiblemente menor que la representada en las figuras, por lo que puede concluirse que las diferencias que tal incertidumbre produce en los excesos interfaciales se sitúan dentro de los márgenes de error de los excesos experimentales.

Por último, en las figuras 5.23 y 5.24 se han representado algunos perfiles de potencial. Llama la atención la presencia de un mínimo en algunos perfiles, cuyo significado es que en ese punto la carga sobre el metal es compensada por la carga debida a los aniones situados entre el metal y dicho punto. Esto no puede ocurrir nunca a $q^M < 0$ (en perfecto acuerdo con la ecuación (5.93)), y a $q^M = 0$

sucede sobre el plano α . Cuando la disolución no es muy concentrada (figura 5.23), dicha compensación queda limitada a valores de q^M próximos a cero, y a q^M mayores el perfil es ya monótono (ecuación {5.86}). El cambio brusco en la pendiente de las curvas en el plano c es originado por la suposición hecha de un salto brusco de la constante dieléctrica en dicho plano.

Para analizar los resultados experimentales mediante este modelo se procede como sigue: a una determinada q^M conocemos el valor del exceso interfacial experimental del catión, que identificamos con q_+^d . A partir de la ecuación {2.29} de la Introducción se calcula ϕ_c (que coincide con ϕ_2 en dicha ecuación), y ahora se calcula $q^M + q_-^i$ que reemplaza a q^M en {5.84}, {5.91} ó {5.94}, y, puesto que se conoce q^M , se calcula q_-^i : $q_-^i = (q^M + q_-^i) - q^M$, es decir:

Para $y_c > 1$:

$$q_-^i = +\sqrt{3A_o E \cdot \sqrt{-S}} \cdot \text{tg} \left[\text{arctg} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{-S}} + \frac{F\sqrt{3A_o E}}{2RT\epsilon_o E} \cdot \sqrt{-S} \cdot (x_c - x_a) \right] - q^M \quad \{5.97\}$$

Para $y_c < 1$ y además $S < 0$:

$$q_-^i = -\sqrt{3A_o E \cdot \sqrt{-S}} \cdot \text{tg} \left[\text{arctg} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{-S}} - \frac{F\sqrt{3A_o E}}{2RT\epsilon_o E} \cdot \sqrt{-S} \cdot (x_c - x_a) \right] - q^M \quad \{5.98\}$$

y para $y_c < 1$ y además $S > 0$:

$$q_-^i = -\sqrt{3A_o E \cdot \sqrt{S}} \cdot \frac{1+Q_a}{1-Q_a} - q^M \quad \{5.99\}$$

Este valor de q_-^i así obtenido indica la carga debida a aniones, situados entre el metal y el plano de máxima aproximación de los cationes, que no se puede explicar mediante nuestro modelo de iones de diferente tamaño.

Otra forma de calcular q_-^i que deja más claro su significado es : a partir de y_c se calcula q_-^d mediante la ecuación {2.30} de la Introducción y δq_- mediante las ecuaciones {5.85}, {5.92} ó {5.95}, y luego, utilizando la condición de electroneutralidad en la interfase:

$$-q^M = q_-^i + \delta q_- + q_-^d + q_+^d \quad (5.100)$$

resulta:

$$q_-^i = -(q^M + \delta q_- + q_-^d + q_+^d) \quad (5.101)$$

Cuando se analizan nuestros resultados experimentales de esta forma se llega a unos valores de q_-^i prácticamente idénticos a los discutidos en relación con la isoterma de adsorción del ion Cl^- , de cuyo análisis se obtienen, por tanto, los mismos resultados, ya expuestos. La razón de tal coincidencia hay que buscarla en los pequeños valores de δq_- que se obtienen, debido a que los valores de ϕ_c (o ϕ_2), una vez corregido el exceso del disolvente, son típicamente de -20 mV (prácticamente independientes de q^M y C^0). De esta forma se obtienen unos valores de δq_- que varían tan sólo entre 0.1 y $1.5 \mu C \cdot cm^{-2}$ al aumentar la concentración de 0.01 a 2.0M (Como ya se ha indicado, modelos más recientes de doble capa^{83,84,85} conducen a valores

de ϕ_c menos negativos, lo que daría lugar a mayores valores de δq_- , a partir de nuestros resultados experimentales). Así pues, puede utilizarse el modelo simple de Gouy-Chapman en el análisis de los resultados experimentales, reservando el uso del presente modelo para aquellas aplicaciones en que se haga uso del perfil del potenciales, por ejemplo para analizar la influencia de la estructura de la interfase sobre la cinética de las reacciones electrónicas.

6.- CONCLUSIONES

1.- Las diferencias en el comportamiento interfacial en la región catódica entre LaCl_3 y AlCl_3 se pueden explicar considerando un mayor alejamiento respecto al mercurio del plano de máxima aproximación del Al^{3+} .

2.- Los excesos interfaciales iónicos en la región catódica pueden ser descritos en términos puramente electrostáticos, excluyendo, en particular, la adsorción específica de La^{3+} .

3.- El comportamiento de la carga en la interfase debida a los aniones adsorbidos específicamente, parece indicar que la transición entre la región catódica y la anódica va acompañada por un aumento en el espesor de la capa interna de la interfase.

4.- La adsorción específica del anión cloruro obedece formalmente a la isoterma de Levine, aunque es necesario introducir una variación anómala de la energía libre estándar de adsorción con la densidad de carga, y valores excesivamente pequeños para el parámetro g de interacción iónica.

5.- El cambio de La^{3+} por Al^{3+} no produce cambios significativos en la adsorción específica de cloruro.

6.- La capacidad integral de la región interior de la capa interna es independiente de la naturaleza del catión, mientras que la de la región exterior sigue la tendencia que cabría esperar de las diferencias en los radios solvatados de los cationes.

7.- El modelo de capa difusa modificado, admitiendo diferente distancia de máxima aproximación al electrodo para el catión y el anión, reproduce cualitativamente el comportamiento de los excesos interfaciales en todo el rango de potenciales estudiado, proporcionando un perfil de potenciales previsiblemente más realista que el calculado mediante el modelo de Gouy-Chapman.

7.- APENDICE

C*****
C PROGRAMA PARA EL CALCULO DE EXCESOS SUPERFICIALES A PARTIR DE DATOS DE
C CAPACIDAD-POTENCIAL Y TENSION SUPERFICIAL MAX.

C*****
C EX31.FOR

C-----
C N= NUMERO DE PUNTOS DE CAPACIDAD-POTENCIAL.

C NP= NUMERO DE PUNTOS A CALCULAR EN CURVAS CARGA-POTENCIAL Y GAMMA-POTEN
C CIAL.

C EDIN= VARIABLE QUE DETERMINA EL INTERVALO DE POTENCIALES DE Cd-E.

C EDELTA= INTERVALO DE POTENCIAL DE LOS EXCESOS.

C EMAX Y EMIN POTENCIALES MAX. Y MINIMO DEL CALCULO DE EXCESOS.

C NCONCE= NUMERO DE CONCENTRACIONES. EL MAXIMO ES DE 20. EN CASO DE QUE
C SEAN MAS DEBEN CAMBIARSE LOS DIMENSION ADECUADAMENTE.

C LOS FORMATOS DE ENTRADA SE ENCUENTRAN EN LA SUBRRUTINA RINT. EL PROGRAM
C ESTA PREPARADO PARA QUE LA LECTURA Y ESCRITURA DE DATOS SE REALICE EN
C FICHEROS QUE hay que asignar a las unidades lógicas 1,2 y 4,
C antes de ejecutar el programa.

C EL ERROR RELATIVO EN LA INTEGRACION SE PUEDE VARIAR CAMBIANDO LA VARIA-
C BLE ERR EN LA SUBRRUTINA INT.

C LAS PAREJAS E-CD DEBEN INTRODUCIRSE ORDENADAS DE FORMA QUE:

C E(I+1)>E(I)

C LA SALIDA SE COMPONE DE DOS PARTES : UNA QUE DA A CADA CONCENTRACION
C SEIS(6) COLUMNAS CORRESPONDIENTES A POTENCIAL, CAP.DIF., POT.REV., CARGA
C GAMMA Y FUNCION CHI; Y OTRA QUE DA A VALORES ENTEROS DE CARGA ONCE(11)
C COLUMNAS CORRESP. A: EXC.SUP., LN ACT., POT. FI2, CAR.ADS.ESP. POT.REV
C CAP.DIF., FUNCION CHI, POT., POT.-FI2 Y ISOT.=((RT/F)LN(-Q'/A+/_)-FI2)

C-----
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

DIMENSION CONCEN(32), NUPTOS(32), EXCESS(32), QAD(32),

*GCHI(32), GCON(32), GQM(32), FI2(700), ARG(700), QADES(32),

*A(4), GF12(32), GE(32), GEN(32), GCD(32), DIF(32), GIST(32)

VIRTUAL EMENW(32,200), EMCHI(32,200), EMG(32,200),

*EMQM(32,200), EME(32,200), EMCD(32,200)

COMMON/DATOS/ E(200), CD(200), ENW(200), QM(200), G(200),

*CHI(200), CMOL(32)

COMMON/NPUNT/ N, NP, NTE

COMMON/COEF/ CEPT, B(30)

LOGICAL REL

EXTERNAL FUN

EXTERNAL FUN1

RT=2478.8

C*****
C LECTURA E INTEGRACION DE DATOS

C*****
C READ(1,1001)NTE,NCONCE,EDELTA,QDELTA

```

C      TYPE 1001,NTE,NCONCE,EDELTA,QDELTA
1001  FORMAT(2I3,2F10.3)
      DO 1 I=1,NCONCE
      CALL RINT(CON,ACTIV,COMOL)
      CMOL(I)=COMOL
      NUPTOS(I)=NP
23  CONCEN(I)=LOG(CON)
C      23  CONCEN(I)=4.*LOG(CON*ACTIV*27.** (1./4.))
      DO 1 J=1,NP
      EME(I,J)=E(J)
      EMCD(I,J)=CD(J)
      EMENW(I,J)=ENW(J)
      EMG(I,J)=G(J)
      EMQM(I,J)=QM(J)
1  EMCHI(I,J)=CHI(J)

```

```

C*****
C      CALCULO DE EXCESOS A CARGA CONSTANTE
C*****

```

```

      QMAX=EMQM(1,1)
      NM=NUPTOS(1)
      QMIN=EMQM(1,NM)
      DO 427 I=2,NCONCE
      IF(EMQM(I,1).LT.QMAX) QMAX=EMQM(I,1)
      NM=NUPTOS(I)
      IF(EMQM(I,NM).GT.QMIN) QMIN=EMQM(I,NM)
427  CONTINUE
      MAXQ=INT(QMAX)
      QMAX=DFLOAT(MAXQ)
      MINQ=INT(QMIN)
      QMIN=DFLOAT(MINQ)
C      QACT=QMIN
      QACT=-20.
13  DO 14 I=1,NCONCE
      NP=NUPTOS(I)
      DO 15 J=1,NP
      E(J)=EME(I,J)
      CD(J)=EMCD(I,J)
      ENW(J)=EMENW(I,J)
      CHI(J)=EMCHI(I,J)
15  QM(J)=EMQM(I,J)
      CALL BUSCA(QACT,N1,QM,NP)
      N2=N1-5
      CALL LS(2,N2,N1,QM,ENW)
      GEN(I)=(B(2)*QACT+B(1))*QACT+CEPT
      CALL LS(2,N2,N1,QM,E)
      GE(I)=(B(2)*QACT+B(1))*QACT+CEPT
      CALL LS(2,N2,N1,QM,CD)
      GCD(I)=(B(2)*QACT+B(1))*QACT+CEPT
      CALL LS(2,N2,N1,QM,CHI)
14  GCHI(I)=(B(2)*QACT+B(1))*QACT+CEPT
C      TYPE 99,QACT
99  FORMAT(2X,'CARGA'F10.5//)
      CALL LS(3,1,NCONCE,CONCEN,GCHI)
      DO 18 I=1,NCONCE
      EXCESS(I)=(3.*B(3)*(CONCEN(I)**2)+
*2.*B(2)*CONCEN(I)+B(1))/(-RT)*1.E-07

```

```

18 QAD(I)=EXCESS(I)*9648.7*1.E+07*3.
C   NN=NCONCE-2
C   DO 19 I=3,NN
C   N1=I-1
C   N2=I+2
C   CALL LS(2,N1,N2,CONCEN,GCHI)
C   EXCESS(I)=(2.*B(2)*CONCEN(I)+B(1))/(-RT)*1.E-07
C 19 QAD(I)=EXCESS(I)*9648.7*1.E+07*3.
C   EXCESS(NCONCE-1)=(2.*B(2)*CONCEN(NCONCE-1)+B(1))/(-RT)*1.E-07
C   QAD(NCONCE-1)=EXCESS(NCONCE-1)*9648.7*1.E+07*3.
C   EXCESS(NCONCE)=(2.*B(2)*CONCEN(NCONCE)+B(1))/(-RT)*1.E-07
C   QAD(NCONCE)=EXCESS(NCONCE)*9648.7*1.E+07*3.
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
      WRITE(2,2001)QACT
2001 FORMAT(F5.1)
      WRITE(2,2002)(CMOL(I),QAD(I),GE(I),I=1,NCONCE)
2002 FORMAT(3(F10.5,' ','))
      WRITE(4,710)QACT,(CMOL(I),GCHI(I),CONCEN(I),QAD(I),I=1,NCONCE)
710 FORMAT(/1X,'CARGA METAL : 'F10.4//1X,'x(LaC13)/moldm-3',3X,
* 'CHI/dyncm-1',10x,'ln x',5x,
* q(La3+)/uCcm-2'/(7x,f6.4,11x,f6.2,8x,f7.2,11x,f5.2))
C   WRITE(4,1099)QACT,(EXCESS(I),CONCEN(I),QAD(I),
C   *GEN(I),GCD(I),GCHI(I),GE(I),I=1,NCONCE)
C 1099 FORMAT(/1X,'CARGA METAL : 'F10.4//1X,'EXC. SUP.',3X,
C   * 'LN ACT.',5X,'CAR.ADS.CAT.',X
C   *,2X,'POT.REV.',4X,'CAP.DIF.',7X,'CHI',8X,'POT.'
C   *//((1X,D11.4,1X,D11.4,1X,D11.4,1X,D11.4,1X,D11.4,
C   *1X,D11.4,1X,D11.4))
      QACT=QACT+QDELTA
      IF(QACT.LE.QMAX) GOTO13
      STOP
200 WRITE(4,40)FI2(I)
40 FORMAT(2X,'LA INTEGRAL NO CONVERGE EN:',F10.5)
      STOP
201 WRITE(4,40)GFI2(J)
      STOP
      END
C*****
C*****
      SUBROUTINE RINT(CON,ACTIV,COMOL)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION A(4)
      COMMON/DATOS/ E(200),CD(200),ENW(200),QM(200),G(200),
*CHI(200),CMOL(32)
      COMMON/NPUNT/N,NP,NTE
      LOGICAL REL
      EXTERNAL FCD
      ERR=1.D-3
      MAXIT=200
      REL=.TRUE.
      READ(1,1)N,EZ,GAMMA,EREV,CON,ACTIV,EDIN,COMOL
1  FORMAT(I6,3F10.5,D10.3,3F10.5)
      READ(1,111)(E(I),CD(I),I=1,N)
      VP=ABS(E(1)-E(N))/EDIN
      NP=INT(VP)
C   TYPE 1990,NP

```

```

1990 FORMAT(I6)
C   TYPE 1,N,EZ,GAMMA,EREV,CON,ACTIV,EDIN,COMOL
111 FORMAT(6F10.5)
    comol2=0.1-COMOL
    WRITE(5,700)COMOL,COMOL2
700 FORMAT(21X,' LaC13 ',F5.4,X,' M +',2x,' AlC13 ',f5.4,x,' M'/)
    WRITE(3,29)COMOL,ACTIV,EREV
29  FORMAT(//10X'MOLARIDAD:'F10.4/10X'C.ACTIVIDAD:'F10.5/10X,
* 'E-REVERSIBLE:'F10.5)
    WRITE(3,2)N,NP,EZ,GAMMA
2  FORMAT(10X'NUMERO DE PUNTOS:'I3/10X'NUMERO DE VALORES A
* CALCULAR:'I3/10X'MAXIMO ELECTROCAPILAR:'F10.5/10X'GAMMA
* MAXIMA:'F10.5,2(/))
    ENW(1)=E(1)
    DO 3 J=1,NP
    IF(EZ.GT.ENW(J)) GO TO 2222
    A(1)=EZ
    A(2)=ENW(J)
    QM(J)=SIM1NI(FCD,A,ERR,REL,MAXIT,2.DO,NZ)
    IF(NZ .EQ. 1) GO TO 20
    ENW(J+1)=ENW(J)-EDIN
    GOTO 3
2222 A(2)=EZ
    A(1)=ENW(J)
    QM(J)=-SIM1NI(FCD,A,ERR,REL,MAXIT,2.DO,NZ)
    IF(NZ .EQ. 1) GO TO 20
    ENW(J+1)=ENW(J)-EDIN
3  CONTINUE
    DO 4 J=1,NP
    IF(EZ.GT.ENW(J)) GO TO 2112
    A(1)=EZ
    A(2)=ENW(J)
    G(J)=-SIM1NI(FCD,A,ERR,REL,MAXIT,3.DO,NZ)*10.+GAMMA
    IF(NZ .EQ. 1) GO TO 20
    GOTO 4
2112 A(2)=EZ
    A(1)=ENW(J)
    G(J)=SIM1NI(FCD,A,ERR,REL,MAXIT,3.DO,NZ)*10.+GAMMA
    IF(NZ .EQ. 1) GO TO 20
4  CONTINUE
    DO 21 I=1,NP
21  ENW(I)=ENW(I)-EREV
    DO 22 I=1,NP
    CHI(I)=G(I)+(QM(I)*ENW(I)*10.)
22  CONTINUE
C   WRITE(5,702)
702 FORMAT(5X,'E/V(ECS)',3X,'qM/uCcm-2',3x,' /dyncm-1'
* ,5x,'E/V(ECS)',3X,'qM/uCcm-2',3x,' /dyncm-1'/)
C   WRITE(5,703)(E(I),QM(I),G(I),E(I+25),QM(I+25),G(I+25),I=1,25)
703 FORMAT(X,F10.3,2X,F10.2,2X,F10.2,4X,F10.3,2X,F10.2,2X,F10.2)
C   READ(5,704)AAA
704 FORMAT(F10.5)
    WRITE(3,3000)
3000 FORMAT(//7X,'POTENCIAL',6X,'CAP.DIF.',6X,'POT.REV.',6X,
* ' CARGA ',6X,' GAMMA ',6X,' CHI'/)
    WRITE(3,3001)(E(I),CD(I),ENW(I),QM(I),G(I),CHI(I),I=1,NP)

```

```

3001 FORMAT(5X,F10.3,4X,F10.2,4X,F10.4,4X,F10.2,4X,F10.2,4X,F10.2)
      RETURN
20  WRITE(4,10)
10  FORMAT(' LA INTEGRAL NO CONVERGE')
      RETURN
      END

```

```

C*****
C*****

```

```

SUBROUTINE LS(NDG,N1,N2,AA,B)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  COMMON/COEF/A(32)
  DIMENSION AA(4),B(4)
  DIMENSION X(200),Y(200),W(200),C(32),ALPHA(32),BETA(32),T1(200),
  *T2(200),T3(200)
  N=N2-N1+1
  DO 1 I=1,N
  X(I)=AA(N1+I-1)
1  Y(I)=B(N1+I-1)
  J=0
  L=0
  K=NDG
  CALL ORTHLS(X,Y,W,N,L,J,C,ALPHA,BETA,K,T1,T2,T3,IND1)
  CALL COEFS(J,C,ALPHA,BETA,K,A,T1,T2,T3,IND2)
  RETURN
  END

```

```

C*****
C*****

```

```

SUBROUTINE BUSCA(X,N1,E,N)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  COMMON/NPUNT/NNN, NP, NTE
  DIMENSION E(4)
  IF(ABS(X-E(1)) .LT. 1.E-02) GOTO 20
  DO 40 I=2,N
81 IF(X .GE. E(I) .AND. X .LE. E(I-1)) GOTO 30
40 CONTINUE
  WRITE(4,11) X,N
  WRITE(4,10)
11 FORMAT(F10.5,10X,I6)
10 FORMAT(' NO HAY PTOS. SUFICIENTES A IZDA. O DCHA. ')
  RETURN
30 IF(I .LE. 4) GOTO 20
  IF(I .GE. (N-1)) GO TO 25
  N1=I+2
  RETURN
20 N1=6
  RETURN
25 N1=N
  RETURN
  END

```

```

C*****
C*****

```

```

FUNCTION FCD(X,F)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  COMMON/COEF/CEPT,B(30)
  COMMON/DATOS/ E(200),CD(200),ENW(200),QM(200),G(200),
  *CHI(200),CMOL(32)

```



```

COMMON/NPUNT/N, NP, NTE
IF (F-2.) 2, 2, 3
2 CALL BUSCAG(X, N1, E, N)
  N2=N1-3
  CALL LS(2, N2, N1, E, CD)
  FCD=(B(2)*X+B(1))*X+CEPT
  RETURN
3 CALL BUSCAG(X, N1, ENW, NP)
  N2=N1-3
  CALL LS(2, N2, N1, ENW, QM)
  FCD=(B(2)*X+B(1))*X+CEPT
  RETURN
END

```

C*****

C*****

```

SUBROUTINE BUSCAG(X, N1, E, N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C COMMON/DATOS/ E(200), CD(200), ENW(200), QM(200), G(200),
C *CHI(200), CMOL(32)
COMMON/NPUNT/NNN, NP, NTE
DIMENSION E(4)
IF (ABS(X-E(1))) .LT. 1.D-2) GO TO 20
DO 40 I=2, N
IF (X.GE.E(I) .AND. X.LE.E(I-1)) GO TO 30
40 CONTINUE
WRITE(4, 11) X, N
WRITE(4, 10)
11 FORMAT(F10.5, 10X, I6)
10 FORMAT(' NO HAY BASTANTES PTOS. A IZDA. O DCHA. ')
RETURN
30 IF (I.LE.2) GO TO 20
IF (I.GE.(N-1)) GO TO 25
N1=I+1
RETURN
20 N1=4
RETURN
25 N1=N
RETURN
END

```

C*****

C*****

```

FUNCTION FUN(X, F)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
2 VP1=SQRT(X*((X*X)+(2.*X)+3.))
VP2=(X*X)+X+1.
FUN=VP2/VP1
RETURN
END

```

C*****

C*****

```

FUNCTION FUN1(X, F)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
2 VP1=SQRT(X*((X*X)+(2.*X)+3.))
FUN1=1./(X*VP1)
RETURN
END

```

```

C*****
C EXP31.FOR Corrije los excesos superficiales de M3+ suponiendo
C una capa de agua de DIS amstrongs.A partir de ahí calcula
C el potencial FI2,con este Q-,y con todo esto y la QM
C se calcula Qi.Para el primer cálculo(Q+) hace falta Qi
C por lo que se sigue un método iterativo.Los datos de
C entrada son los excesos sin corregir calculados con
C el programa EX31.FOR
C AJUSTA E-FI2 FRENTE A Qi A UNA RECTA,
C CON DISTINTOS PESOS, Y DA Fexp.
C De las rectas calcula las capacidades integrales
C K02, K1 y K2
C
C AJUSTA p1 O p2 (hay que definir Y2(II) en el programa
C para que ajuste p1 o p2) FRENTE A Qi POR MINIMOS
C CUADRADOS Y DE LAS RECTAS OBTIENE LOS PARAMETROS
C DE LA ISOTERMA.
C
C POR ULTIMO CALCULA EL PARAMETRO g DE LA ISOTERMA.
C
C Debe linkarse con UGSIM1

```

```

C*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION FI2(450),ARG(450),A(2),CON(20),QC(20),
*QAN(20),QADES(20),ACT(20),POT(20),W(20),AOO(20),APEN(20)
*,QM(20),TSTUDE(60),AEaPEN(20),AEaOO(20),AERPEN(20),AEROO(20)
*,Y1(20),Y2(20),PENDI(20),EPEND(20),ERPEND(20),OO(20),EORD(20)
*,ErORD(20),R(20),Fexp(20),AK02(20),AK2(20),ALFA(20),AFexp(20),
*AR(20),g(20),B(15)
LOGICAL REL
EXTERNAL FUN
EXTERNAL FUN1
DATA TSTUDE/12.706,4.303,3.182,2.776,2.571,2.447,
*2.365,2.306,2.262,2.228,2.131,2.086,2.0600,
*47*1.9600/
ERR=1.D-04
REL=.TRUE.
MAXIT=300
A(2)=1.0D0
TYPE 58
58 FORMAT(' COMIENZO HACIENDO UNA TABULACION DEL POTENCIAL FI2'/
*' PARA LO QUE NECESITO HACER 400 INTEGRALES NUMERICAMENTE')
DO 100 I=1,220
FI2(I)=.11-(I-1)*.0005
A(1)=EXP(-96500.*FI2(I)/(8.314*298.))
ARG(I)=-SIM1NI(FUN,A,ERR,REL,MAXIT,2.DO,NZ)
100 CONTINUE
FI2(221)=0.0D0
ARG(221)=0.0D0
A(1)=1.0D0
DO 500 I=222,401
FI2(I)=.11-(I-1)*.0005
A(2)=EXP(-96500.*FI2(I)/(8.314*298.))
ARG(I)=SIM1NI(FUN,A,ERR,REL,MAXIT,2.DO,NZ)
500 CONTINUE
READ(1,54)(B(J),J=1,10)

```

```

54 FORMAT(12A1)
   READ(1,4)DIS,QIMAX
   WRITE(2,36)DIS,QIMAX
   TYPE 36,DIS
36 FORMAT('      DIS = ',F4.1,5X,' QIMAX = ',F6.1)
   READ(1,1)NCON
   READ(1,4)(ACT(I),I=1,NCON)
   READ(1,1)NCAR
  1 FORMAT(I2)
   TYPE 51
51 FORMAT(' AHORA CORRIJO A LOS EXCESOS SUPERFICIALES LA '/
*' CONTRIBUCION DEL DISOLVENTE')
   DO 2 IP=1,NCAR
   READ(1,3)QM(IP)
   WRITE(5,3)QM(IP)
   WRITE(3,3)QM(IP)
  3 FORMAT(F5.1)
   WRITE(2,59)QM(IP)
59 FORMAT('/ CARGA = ',F5.1)
   ASUMX=0.0D0
   ASUMY=0.0D0
   ASUMXY=0.0D0
   ASUMX2=0.0D0
   ASUMY2=0.0D0
   SUMX=0.0D0
   SUMY=0.0D0
   SUMXY=0.0D0
   SUMX2=0.0D0
   SUMY2=0.0D0
   READ(1,5)(CON(I),QC(I),POT(I),I=1,NCON)
  5 FORMAT(3F15.5)
  4 FORMAT(2F10.5)
   WRITE(2,32)
32 FORMAT(/4X,'CON',4X,'Qi',4X,
*'E-FI2',3X,'FI2',5X,'Q+',5X,'Q-',5X,'p1',
*'7X,'p2',4X,'Q+(D=0)')
   DO 20 II=1,NCON
   W(II)=1.D0
   QCC=QC(II)+DIS*3.*.965*CON(II)
  11 ARCC=QCC*.1137/SQRT(CON(II))
  98 CONTINUE
   DO 6 I=2,401
   IF(ARCC.GE.ARG(I-1).AND.ARCC.LE.ARG(I))GO TO 7
  6 CONTINUE
   WRITE(2,1000)CON(II),ARCC
1000 FORMAT(' FI2 NO TABULADO, DATOS SIGUIENTES',2X,'C=',F5.3,X,
*'ARCC=',F8.4)
   ARCC=0.01*.1137/SQRT(CON(II))
   W(II)=0.D0
   GO TO 98
  7 DIF1=ARG(I)-ARG(I-1)
   DIF2=ARCC-ARG(I-1)
   DIF3=FI2(I-1)-FI2(I)
   FI2CC=FI2(I-1)-(DIF3*DIF2/DIF1)
   IF(FI2CC.LT.0.0)GO TO 8
   A(2)=1.0D0

```

```

A(1)=EXP(-96500.*FI2CC/(8.314*298.))
QAN(II)=-SIM1NI(FUN1,A,ERR,REL,MAXIT,2.DO,NZ)
QAN(II)=QAN(II)*SQRT(CON(II))/.1137
QADES(II)=- (QM(IP)+QCC+QAN(II))
GO TO 9
8 A(1)=1.0D0
A(2)=EXP(-96500.*FI2CC/(8.314*298.))
QAN(II)=SIM1NI(FUN1,A,ERR,REL,MAXIT,2.DO,NZ)
QAN(II)=QAN(II)*SQRT(CON(II))/.1137
QADES(II)=- (QM(IP)+QCC+QAN(II))
9 CONTINUE
QCC1=QC(II)+DIS*3.*.965*CON(II)*(1.-ABS(QADES(II)/-141.0))
IF(ABS(QCC-QCC1).LT.0.005)GOTO 10
QCC=QCC1
GOTO 11
10 CONTINUE
T=ABS(QADES(II)/QIMAX)
V1=(8.314*298.)/96500.
FP1=(V1*LOG(T/((1.-T)*ACT(II))))-FI2CC
V2=(T/(1.-(2.*T)**2.))
FP2=(V1*LOG(V2/ACT(II)))-FI2CC
Y1(II)=POT(II)-FI2CC
Y2(II)=FP1
WRITE(2,57)CON(II),QADES(II),Y1(II),
*FI2CC,QCC,QAN(II),FP1,FP2,QC(II)
WRITE(3,1100)CON(II),QCC
1100 FORMAT(X,F9.5,',',F9.5)
57 FORMAT(2X,F5.3,2X,F5.1,2X,F6.3,2X,F7.4,
*2(2X,F4.1),2(2X,F7.4),2X,F4.1)

```

C
c
c
AJUSTE LINEAL DE E-FI2 FRENTE A Qi

```

W(1)=0.D0
WNCON=0.D0
DO 56 K=1,NCON
56 WNCON=WNCON+W(K)
NCONW=INT(WNCON)
ASUMX=ASUMX+W(II)*QADES(II)
ASUMY=ASUMY+W(II)*Y1(II)
ASUMXY=ASUMXY+W(II)*QADES(II)*Y1(II)
ASUMX2=ASUMX2+W(II)*((QADES(II))**2)
ASUMY2=ASUMY2+W(II)*(Y1(II)**2)

```

C
c
c
AJUSTE LINEAL DE P1 (o P2) FRENTE A Qi

```

SUMX=SUMX+W(II)*QADES(II)
SUMY=SUMY+W(II)*Y2(II)
SUMXY=SUMXY+W(II)*QADES(II)*Y2(II)
SUMX2=SUMX2+W(II)*((QADES(II))**2)
SUMY2=SUMY2+W(II)*(Y2(II)**2)
20 CONTINUE

```

C
C
C
PARAMETROS DE LAS CURVAS DE CHRISTIE

```

ASXX=ASUMX2-(ASUMX**2)/NCONW
ASYX=ASUMY2-(ASUMY**2)/NCONW

```

```

ASxy=ASUMXY-(ASUMX*ASUMY)/NCONW
APEN(IP)=ASXY/ASXX
AS2=ABS((ASY-(APEN(IP)**2)*ASXX)/(NCONW-2.))
AOO(IP)=(ASUMY-APEN(IP)*ASUMX)/NCONW
AEaPEN(IP)=ABS(TSTUDE(NCONW-2)*SQRT(ABS(AS2/ASXX)))
AERPEN(IP)=ABS((AEaPEN(IP)/APEN(IP))*100.)
AEaOO(IP)=ABS(TSTUDE(NCONW-2)*SQRT(ABS((AS2/NCONW)*(ASUMX2/ASXX
*))))
AEROO(IP)=ABS((AEaOO(IP)/AOO(IP))*100.)
ASXX=ABS(ASXX)
ASY=ABS(ASY)
AR(IP)=ASXY/SQRT(ASXX*ASY)
AFEXP(IP)=((APEN(IP)**2)*ASXX)/AS2

```

PARAMETROS DEL AJUSTE DE LA ISOTERMA

```

SXX=SUMX2-(SUMX**2)/NCONW
SYY=SUMY2-(SUMY**2)/NCONW
Sxy=SUMXY-(SUMX*SUMY)/NCONW
PENDI(IP)=SXY/SXX
S2=ABS((SYY-(PENDI(IP)**2)*SXX)/(NCONW-2.))
OO(IP)=(SUMY-PENDI(IP)*SUMX)/NCONW
EPEND(IP)=ABS(TSTUDE(NCONW-2)*SQRT(ABS(S2/SXX)))
ERPEND(IP)=ABS((EPEND(IP)/PENDI(IP))*100.)
EORD(IP)=ABS(TSTUDE(NCONW-2)*SQRT(ABS((S2/NCONW)*(SUMX2/SXX))))
ERORD(IP)=ABS((EORD(IP)/OO(IP))*100.)
SXX=ABS(SXX)
SYY=ABS(SYY)
R(IP)=SXY/SQRT(SXX*SYY)
FEXP(IP)=((PENDI(IP)**2)*SXX)/S2

```

2 CONTINUE

CALCULO DE LAS CAPACIDADES INTEGRALES

```

TYPE 52
52 FORMAT(// ' YA ' )
WRITE(2,16)
16 FORMAT(// ' Ajuste lineal de E-FI2 frente a Qi ',
*// ' QM ',10X,' ORD ORIGEN',13X,' PENDIENTE',14X,' R',10X,' Fexp',
*2X,' n'//)
DO 33 I=1,NCAR
WRITE(2,18)QM(I),AOO(I),AEaOO(I),APEN(I),AEaPEN(I),AR(I),
*AFexp(I),NCONW
18 FORMAT(X,F5.1,3X,F10.3,' +/- ',F5.3,3X,F10.4,' +/- ',F6.4,
*3X,F10.5,3X,F10.2,2X,I2)
33 CONTINUE
WRITE(2,21)
21 FORMAT(/// ' CAPACIDADES INTEGRALES',// ' QM',8X,' K02',15X,' K1',
*15X,' K2',//)
DO 14 I=1,NCAR
AK2(I)=1./APEN(I)
ErAK2=AERPEN(I)
EaAK2=(AERPEN(I)*AK2(I))/100.
AU1=AOO(I)-AOO(11)
IF(AU1.EQ.0.0)GO TO 15
AK02(I)=QM(I)/AU1

```

```

EaAU1=AEaOO(I)+AEaOO(11)
ErAK02=ABS((EaAU1/AU1)*100.)
EaAK02=(ErAK02*AK02(I))/100.
AK1=1./((1./AK02(I))-(1./AK2(I)))
Ea1AK1=ErAK02/(AK02(I)*100.)+ErAK2/(AK2(I)*100.)
Er1AK1=100.*Ea1AK1/((1./AK02(I))-(1./AK2(I)))
ErAK1=Er1AK1
EaAK1=(ErAK1*AK1)/100.
15 CONTINUE
WRITE(2,17)QM(I),AK02(I),EaAK02,AK1,EaAK1,AK2(I),EaAK2
17 FORMAT(X,F5.1,X,3(F6.1,X,'+/- ',F5.1,3X))
14 CONTINUE

```

C
C
C

CALCULO DE LOS PARAMETROS ALFA Y BETA DE LA ISOTERMA

```

WRITE(2,42)(B(J),J=1,10)
42 FORMAT(/' PARAMETROS DE LA ISOTERMA DE ADSORCION con p = 1 y
*10A1)
WRITE(2,46)
46 FORMAT(/' QM',8X,'/0',16X,'ALFA',15X,'BETA',15X,'1/BETA = K2'
*,10X,'K02',12X,'R',7X,'Fexp',6X,'g'/)
DO 44 IK=1,NCAR
DGO=OO(IK)
EaDGO=EORD(IK)
ALFA(IK)=PENDI(IK)
EaALFA=EPEND(IK)
U1=OO(IK)-OO(11)
g(IK)=(1.-ALFA(IK)*AK2(IK))/(1.-(AK02(IK)/AK2(IK)))
IF(QM(IK).EQ.0.0D0)GO TO 45
BETA=U1/QM(IK)
EaU1=EORD(IK)+EORD(11)
ErBETA=ABS((EaU1/U1)*100.)
EaBETA=(ErBETA*BETA)/100.
ZK2=1./BETA
EaK2=(ErBETA*ZK2)/100.
ZK02=PENDI(IK)*((ZK2)**2)
ErK02=2*ErBETA+ErPEND(IK)
EaK02=(ErK02*ZK02)/100.
45 CONTINUE
WRITE(2,47)QM(IK),DGO,EaDGO,ALFA(IK),EaALFA,BETA,EaBETA,ZK2,
*EaK2,ZK02,EaK02,R(IK),Fexp(IK),g(IK)
47 FORMAT(X,F5.1,X,F6.3,X,'+/- ',F5.3,X,F7.5,X,'+/- ',F6.4,X
*,F7.5,X,'+/- ',F7.5,X,F6.2,X,'+/- ',F6.2,X,
*F7.2,X,'+/- ',F6.2,X,F7.4,X,F6.1,X,F4.2)
44 CONTINUE
TYPE 12
12 FORMAT(/X,' QM',6X,'g'/)
DO 13 IL=1,NCAR
TYPE 19,QM(IL),g(IL)
19 FORMAT(2X,F5.1,3X,F4.2)
13 CONTINUE
STOP
END

```

C
C

FUNCTION FUN(X,F)

```
2 VP1=SQRT(X*((X*X)+(2.*X)+3.))
  VP2=(X*X)+X+1.
  FUN=VP2/VP1
  RETURN
  END
```

C
C

```
FUNCTION FUN1(X,F)
2 VP1=SQRT(X*((X*X)+(2.*X)+3.))
  FUN1=1./(X*VP1)
  RETURN
  END
```



```
QA=-(QM+QC)
WRITE(2,5)QM,F12,QC,QA
5 FORMAT(2X,F12.1,2X,F12.4,2X,F12.3,2X,F12.3)
2 CONTINUE
STOP
100 WRITE(2,101)I,J
101 FORMAT(//'La integral no converge en :',2X,I3,'y',1X,I3)
STOP
END
```

C

```
FUNCTION FX(X,F)
2 VP1=SQRT(X*((X*X)+(2.*X)+3.))
VP2=(X*X)+X+1.
FX=VP2/VP1
RETURN
END
```

20HP2E.FOR

Calculo de los excesos superficiales de un electrolito 3:1 mediante un modelo de Gouy-Chapman modificado, incluyendo 2 OHP (se supone el del anión más próximo al metal una distancia R) y 2 constantes dieléctricas (una entre el seno de la disolución y el OHP del catión, cuyo valor es 78.5, y otra entre los dos OHP de forma que la razón entre esta última y la anterior es RK) La cantidad de aniones que cabe entre ambos OHPs es denominada DQN.

DEBE LINKARSE CON UGSIM1

```
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION CON(20),QM(100),A(2)
LOGICAL REL
EXTERNAL FQP
EXTERNAL FQN
REL=.TRUE.
MAXIT=300
ERR=1.0D-3
```

-----Lectura de datos-----

```
READ(1,1000)R,RK
WRITE(5,1000)R,RK
WRITE(2,1003)R,RK
1000 FORMAT(2F10.5)
1003 FORMAT(20X,' r = ',F5.2/20X,' E = ',F5.2/)
READ(1,1100)ICON,(CON(I),I=1,ICON)
WRITE(5,1100)ICON,(CON(I),I=1,ICON)
1100 FORMAT(I2/10F10.5)
```

EJEMPLO de fichero de entrada

```
3.0,0.1          R,RK
5                ICON (numero de concentraciones)
0.01,0.1,0.5,1.0,2.0  CON(I) (concentraciones)
```

-----bucle para cargas-----

```
DO 4 J=1,37,2
QM(J)=-20.+FLOAT(J-1)
WRITE(5,1103)QM(J)
WRITE(2,1103)QM(J)
1103 FORMAT(//' CARGA METAL: 'F5.1/)
WRITE(2,1104)
1104 FORMAT(8X,'CON',6X,'FIC',10X,'FIA',10X,'DQ-'
*,9X,'QP',7X,'QN',10X,'TIPO ')
```

-----bucle para concentraciones-----

```
DO 4 I=1,ICON
RN=103.29*CON(I)
C=SQRT(CON(I))
ITER=1
YC=0.01
PASO=0.01
701 YC=YC+PASO
702 V1=(YC**(-3))-4.+(3.0*(1.0-RK)*YC)
IF(V1.LE.0.0)GOTO 703
V2=SQRT(V1)
V3=SQRT(3.*RK*YC+V1)
IF(YC.LT.1.0D0)V3=-V3
V4=(-V3-V2)/(-V3+V2)
Q=V4*EXP((-0.3286*C*V2*R)/RK)
IF(Q.EQ.1.0D0)GOTO 4
QMM=-5.86*C*V2*((1.+Q)/(1.-Q))
```

```

IF (ABS(QM(J)-QMM).LE.0.001)GOTO 700
IF(QMM.LT.QM(J))GOTO 701
706 YC=YC-PASO
PASO=PASO/2.
ITER=ITER+1
IF(ITER.GT.300)GOTO 4
GOTO 702
700 DQN=5.86*C*V3-QMM
YA=(1.0/(3.0*RK))*V1*4.*Q/((1.-Q)**2)
FICE=0.02567*LOG(YC)
FIA=0.02567*LOG(YA)
3 A(1)=1.
A(2)=1./YC
QP=((SQRT(CON(I)))/0.1137)*SIM1NI(FQP,A,ERR,REL,MAXIT,2.,NZ)
QN=((SQRT(CON(I)))/0.1137)*SIM1NI(FQN,A,ERR,REL,MAXIT,2.,NZ)
SUM=QP+QN+DQN
WRITE(2,1002)CON(I),FICE,FIA,DQN,QP,QN,SUM
1002 FORMAT(x,F10.5,2X,2F11.5,2X,4(2X,F10.5))
GOTO 4
705 YC=YC+PASO
703 V1=4.-(YC**(-3))-(3.0*(1.0-RK)*YC)
IF(V1.LT.0.0D0)GOTO 702
V2=SQRT(V1)
V3=SQRT(3.0*RK*YC-V1)
IF(YC.GE.1.0)V3=-V3
IF(V2.EQ.0.0D0)GOTO 4
V4=DATAN(V3/V2)
V5=(0.1643*C*V2*R)/RK
QMM=-5.86*C*V2*DTAN(V4-V5)
IF (ABS(QM(J)-QMM).LE.0.001)GOTO 704
IF(QMM.LT.QM(J))GOTO 705
GOTO 706
704 DQN=-5.86*C*V3-QMM
YA=(1.0/(3.0*RK))*V1*(1.+(DTAN(V4-V5))**2)
FICE=0.02567*LOG(YC)
FIA=0.02567*LOG(YA)
GOTO 3
4 CONTINUE
STOP
END

```

C-----FUNCIONES PARA LAS INTEGRALES-----

```

FUNCTION FQP(X,F)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
VP1=SQRT(((X*X)+(2.*X)+3.)*X)
VP2=(X*X)+X+1.
FQP=VP2/VP1
RETURN
END

```

```

C
FUNCTION FQN(X,F)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
VP1=SQRT(((X*X)+(2.*X)+3.)*X)
VP2=1./X
FQN=VP2/VP1
RETURN
END

```

FIDR.FOR

Este programa calcula el perfil de potenciales en la
 región situada entre los planos de máxima
 aproximación del anión y del catión, según las
 ecuaciones del modelo de Gouy-Chapman modificado

DEBE LINKARSE CON UGSIM1

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION CON(20),QM(100),A(2)
LOGICAL REL
EXTERNAL FQP
EXTERNAL FQN
REL=.TRUE.
MAXIT=300
ERR=1.0D-3
    
```

-----Lectura de datos-----

```

READ(1,1000)R,RK,QQ
WRITE(5,1000)R,RK,QQ
WRITE(2,1003)R,RK,QQ
1000 FORMAT(3F10.5)
1003 FORMAT(10X,' r = ',F5.2/10X,' E = ',F5.2/,10X,' QM = ',F5.2/)
READ(1,1100)ICON,(CON(I),I=1,ICON)
WRITE(5,1100)ICON,(CON(I),I=1,ICON)
1100 FORMAT(I2/10F10.5)
read(1,1000)DR
    
```

EJEMPLO de fichero de entrada

3.0,0.1,-4.0	R(Xa-Xc),RK(E),QM(carga sobre el metal)
5	ICON (numero de concentraciones)
0.01,0.1,0.5,1.0,2.0	CON(I) (concentraciones)
0.1	DR(intervalo de R)

NJ=INT(R/DR)

-----bucle para concentraciones-----

```

DO 4 I=1,ICON
RN=103.29*CON(I)
C=SQRT(CON(I))
WRITE(2,1004)CON(I)
1004 FORMAT(10X,'CONC.',F5.2,'M'/)
J=1
QM(J)=QQ
ITER=1
YC=0.01
PASO=0.01
701 YC=YC+PASO
702 V1=(YC**(-3))-4.+(3.0*(1.0-RK)*YC)
IF(V1.LE.0.0)GOTO 703
V2=SQRT(V1)
V3=SQRT(3.*RK*YC+V1)
IF(YC.LT.1.0D0)V3=-V3
V4=(-V3-V2)/(-V3+V2)
Q=V4*EXP((-0.3286*C*V2*R)/RK)
IF(Q.EQ.1.0D0)GOTO 4
QMM=-5.86*C*V2*((1.+Q)/(1.-Q))
IF(ABS(QM(J)-QMM).LE.0.001)GOTO 700
    
```

```

IF(QMM.LT.QM(J))GOTO 701
706 YC=YC-PASO
PASO=PASO/2.
ITER=ITER+1
IF(ITER.GT.300)GOTO 4
GOTO 702
700 DQN=5.86*C*V3-QMM
YA=(1.0/(3.0*RK))*V1*4.*Q/((1.-Q)**2)
FICE=0.02567*LOG(YC)
FIA=0.02567*LOG(YA)
WRITE(2,1006)
1006 FORMAT(7X,'Xc-Xa',3x,'FI(r)(Q)')
DO 1 II=1,NJ+1
RII=DR*FLOAT(II-1)
Q=V4*EXP((-0.3286*C*V2*RII)/RK)
YR=(1.0/(3.0*RK))*V1*4.*Q/((1.-Q)**2)
FIR=0.02567*LOG(YR)
1 WRITE(2,1001)RII,FIR
1001 FORMAT(2X,F10.2,X,F10.5)
3 A(1)=-1.
A(2)=1./YC
QP=((SQRT(CON(I)))/0.1137)*SIM1NI(FQP,A,ERR,REL,MAXIT,2.,NZ)
QN=((SQRT(CON(I)))/0.1137)*SIM1NI(FQN,A,ERR,REL,MAXIT,2.,NZ)
SUM=QP+QN+DQN
C WRITE(2,1002)R,FIA,FICE,DQN,QP,QN
1002 FORMAT(x,F10.2,2X,2F11.5,2X,4(2X,F10.5))
GOTO 4
705 YC=YC+PASO
703 V1=4.-(YC**(-3))-(3.0*(1.0-RK)*YC)
IF(V1.LT.0.0D0)GOTO 702
V2=SQRT(V1)
V3=SQRT(3.0*RK*YC-V1)
IF(YC.GE.1.0)V3=-V3
IF(V2.EQ.0.0D0)GOTO 4
V4=DATAN(V3/V2)
V5=(0.1643*C*V2*R)/RK
QMM=-5.86*C*V2*DTAN(V4-V5)
IF(ABS(QM(J)-QMM).LE.0.001)GOTO 704
IF(QMM.LT.QM(J))GOTO 705
GOTO 706
704 DQN=-5.86*C*V3-QMM
YA=(1.0/(3.0*RK))*V1*(1.+(DTAN(V4-V5))**2)
FICE=0.02567*LOG(YC)
FIA=0.02567*LOG(YA)
WRITE(2,1005)
1005 FORMAT(9X,'r',3x,'FI(r)(V5)')
DO 2 JJ=1,NJ+1
RJJ=DR*FLOAT(JJ-1)
V5=(0.1643*C*V2*RJJ)/RK
YR=(1.0/(3.0*RK))*V1*(1.+(DTAN(V4-V5))**2)
FIR=0.02567*LOG(YR)
2 WRITE(2,1001)RJJ,FIR
GOTO 3
4 CONTINUE
STOP
END

```

C-----FUNCTIONES PARA LAS INTEGRALES-----

```
FUNCTION FQP(X,F)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
VP1=SQRT(((X*X)+(2.*X)+3.)*X)
VP2=(X*X)+X+1.
FQP=VP2/VP1
RETURN
END
```

C

```
FUNCTION FQN(X,F)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
VP1=SQRT(((X*X)+(2.*X)+3.)*X)
VP2=1./X
FQN=VP2/VP1
RETURN
END
```

```

c
C          FIR1OHP.FOR
C  Calcula el perfil de potenciales para un electrolito 3:1
C  mediante el modelo de Gouy-Chapman
c
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/DATOS/ERR,REL,MAXIT,CTE
DIMENSION QM(50),CON(50),FI2(500),FIR(500),DQP(500),A(2)
LOGICAL REL
ERR=1.0E-3
MAXIT=200
REL=.TRUE.
I=1
ITER=1
CTE=-0.02567

C
C          LECTURA DE DATOS
C
100 WRITE(5,1000)
   READ(5,1003)CON(1)
   WRITE(2,1010)CON(1)
1010 FORMAT(//2X,'CONCENTRACION',F10.4/)
1000 FORMAT(5X,'?CONCENTRACION DE LaCl3?')
1003 FORMAT(F10.5)
   102 WRITE(5,1002)
   READ(5,1003)FII2
   FI2(1)=FII2/1000.
   WRITE(2,1011)FI2(1)
1011 FORMAT(//2X,'FI2 ',F10.5, '(V) '/')
1002 FORMAT(//5X,'ESCRIBA FI2 EN MILIVOLTIOS, PARA SU COMODIDAD '/
*5X,'(incluyendo el punto decimal)')
   DO 1 JJ=1,30
   R=0.1*FLOAT(JJ)
   ARGYR=-0.32903*SQRT(CON(1))*R
   IF(FI2(1).GT.0.0) THEN
   FI2(1)=-FI2(1)
   K=7
   ENDIF

C
C          CALCULO DE FIR
C
CALL FIERRE(ARGYR,ITER,FI2,FIR)

C
C          ORDENES DE ESCRITURA Y FIN DEL PROGRAMA
C
IF(K.EQ.7)FIR(ITER)=-FIR(ITER)
WRITE(2,1006)R,FIR(ITER)
1006 FORMAT(10X,' FI(x='F4.1') ='F8.5)
   1 CONTINUE
   WRITE(5,1007)
1007 FORMAT(2x,' PARA DEJAR DE CALCULAR ESCRIBA: 1 ')
   read(5,1008)KKK
1008 FORMAT(i1)
   IF(KKK.EQ.1)GOTO 200
   WRITE(5,1009)
1009 FORMAT(2X,'PARA CAMBIAR DE CONCENTRACION ESCRIBA: 1')
   READ(5,1008)KK

```

```

      IF(KK.EQ.1)GOTO 100
      GOTO 102
200  STOP
      END

```

C
C
C

SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE FIR

```

SUBROUTINE FIERRE(ARGYR,ITER,FI2,FIR)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION FI2(500),FIR(500),A(2),B(2)
COMMON/DATOS/ERR,REL,MAXIT,CTE
EXTERNAL F1
LOGICAL REL
L=1
203  X2=0.0
      P=1.E-4
      B(1)=FI2(ITER)
      B(2)=B(1)+P
101  A(1)=EXP(B(1)/CTE)
      A(2)=EXP(B(2)/CTE)
      IF(A(1).EQ.A(2))GOTO 200
      IF(A(1).GT.20000.)GOTO 201
      X1=SIMINI(F1,A,ERR,REL,MAXIT,2.,NZ)
      IF(NZ.EQ.1.OR.REL.EQ.FALSE.)GOTO 100
      X2=X2+X1
      IF(X2.LT.ARGYR)GOTO 102
      B(1)=B(2)
      B(2)=B(1)+P
      GOTO 101
200  P=6.*P
102  IF((X2-ARGYR)/ARGYR.LT.1.E-4)GOTO 103
      X2=X2-X1
      P=P/2.
      B(2)=B(1)+P
      GOTO 101
201  FI2(ITER)=FI2(ITER)+0.0001
      L=L+1
      GOTO 203
103  FIR(ITER)=B(2)+P/2.
      RETURN
100  WRITE(5,1000)B(1),B(2)
      WRITE(2,1000)B(1),B(2)
1000  FORMAT(//' LAINTEGRAL PARA EL CALCULO DE FIR NO HA CONVERGIDO
* ENTRE LOS LIMITES 'E15.7' Y 'E15.7)
      RETURN
      END

```

C
C
C

FUNCION PARA LA INTEGRAL

```

FUNCTION F1(X,F)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
VP1=SQRT(((X*X)+(2.*X)+3.)*X)
VP2=X-1.
F1=1./(VP1*VP2)
RETURN
END

```


2CATIONES.FOR

Este programa resuelve las ecuaciones del modelo de Gouy-Chapman modificado con diferentes distancias de máxima aproximación para dos cationes de una mezcla de dos sales con anión común. Calcula la carga, debida a los cationes, entre los dos OHPs.

HAY QUE LINKARLO CON UGSIM1

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/DATOS/ERR,REL,MAXIT,CTE
DIMENSION QM(50),CON(50),FI2(500),FIR(500),DQP(500),A(2)
LOGICAL REL
EXTERNAL F2
ERR=1.0E-3
MAXIT=200
REL=.TRUE.
CO=0.1
CTE=-0.02567

```

LECTURA DE DATOS

```

READ(1,1000)NCON,(CON(I),I=1,NCON)
WRITE(5,1000)NCON,(CON(I),I=1,NCON)
READ(1,999)R
999 FORMAT(F10.5)
WRITE(2,1001)R
WRITE(5,1001)R
1000 FORMAT(I2/10F10.5)
1001 FORMAT(9X,'_____' /10X,'r = ',F4.2/9X,'-----')

```

COMIENZA UN BUCLE PARA CADA CARGA

```

DO 1 J=20,1,-1
QM(J)=-FLOAT(J)
WRITE(5,1002)QM(J)
WRITE(2,1002)QM(J)
1002 FORMAT(//' CARGA METAL: ' F5.1/)
WRITE(2,1008)
1008 FORMAT(12X,'CON',6X,'iter',5X,'FI2',15X,'FIR',15X,'DQ+')

```

COMIENZA UN BUCLE PARA CADA CONCENTRACION

```

DO 2 I=1,NCON
ARGYR=0.32903*SQRT(CON(I))*R
ITER=1
DQP(1)=0.0

```

CALCULO DE FI2

```

100 YY2=(((QM(J)+DQP(ITER))**2)/(34.34*CO))+4.)*(1./3.)
101 YY21=(((QM(J)+DQP(ITER))**2)/(34.34*CO))+4.-(3./YY2)**(1./3.)
IF(ABS((YY2-YY21)/YY21).LE.1.E-3)GOTO 102
YY2=YY21
GOTO 101

```

```
102 FI2(ITER)=CTE*LOG(YY21)
   IF(ITER.GT.1)FI2(ITER)=0.5*(FI2(ITER)+FI2(ITER-1))
```

```
C
C
C
      CALCULO DE FIR
```

```
CALL FIERRE(ARGYR,ITER,FI2,FIR)
IF(ITER.EQ.1)GOTO 105
IF(ABS(FI2(ITER)-FI2(ITER-1)).LE.1.E-5)GOTO 106
IF(FI2(ITER-2).EQ.FI2(ITER)) FI2(ITER)=0.5*(FI2(ITER)+FI2(ITER-1))
IF(FI2(ITER-3).EQ.FI2(ITER)) FI2(ITER)=0.3*(FI2(ITER)+FI2(ITER-1)+
*FI2(ITER-2))
105 CONTINUE
```

```
C
C
C
      CALCULO DE DQP
```

```
104 A(2)=EXP(FIR(ITER)/CTE)
   A(1)=EXP(FI2(ITER)/CTE)
   DQPINT=SIM1NI(F2,A,ERR,REL,MAXIT,2.,NZ)
   IF(NZ.EQ.1.OR.REL.EQ.FALSE.)GOTO 107
   ITER=ITER+1
   DQP(ITER)=DQPINT*SQRT(CON(I))/0.1137
   IF(ITER.GT.2)DQP(ITER)=0.5*(DQP(ITER)+DQP(ITER-1))
110 IF(DQP(ITER).GT.-QM(J))GOTO 111
   GOTO 100
111 DQP(ITER)=0.5*DQP(ITER)
   GOTO 110
```

```
C
C
C
      ORDENES DE ESCRITURA Y FIN DEL PROGRAMA
```

```
106 WRITE(2,1006)CON(I),ITER,FI2(ITER),FIR(ITER),DQP(ITER)
1006 FORMAT(10X,F6.4,5X,I3,5X,F8.5,10X,F8.5,8X,F10.5)
   2 CONTINUE
   1 CONTINUE
   STOP
107 WRITE(5,1005)CON(I),QM(J),FI2(ITER),FIR(ITER)
   WRITE(2,1005)CON(I),QM(J),FI2(ITER),FIR(ITER)
1005 FORMAT(//' La integral para el calculo de DQP no converge.'/
*' ultimos valores:'/20X,'CON(I) = 'F7.5/20X,'QM = 'F5.1/
*20X,'FI2 = 'F7.4/20X,'FIR = 'F7.4/)
   STOP
   END
```

```
C
C
C
      SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE FIR
```

```
SUBROUTINE FIERRE(ARGYR,ITER,FI2,FIR)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION FI2(500),FIR(500),A(2),B(2)
COMMON/DATOS/ERR,REL,MAXIT,CTE
EXTERNAL F1
LOGICAL REL
L=1
203 X2=0.0
   P=5.E-3
   B(1)=FI2(ITER)
   B(2)=B(1)-P
101 A(1)=EXP(B(1)/CTE)
```

```

A(2)=EXP(B(2)/CTE)
IF(A(1).EQ.A(2))GOTO 200
IF(A(1).GT.20000.)GOTO 201
X1=SIM1NI(F1,A,ERR,REL,MAXIT,2.,NZ)
IF(NZ.EQ.1.OR.REL.EQ.FALSE.)GOTO 100
X2=X2+X1
IF(X2.GT.ARGYR)GOTO 102
B(1)=B(2)
B(2)=B(1)-P
GOTO 101
200 P=6.*P
102 IF((X2-ARGYR)/ARGYR.LT.1.E-4)GOTO 103
X2=X2-X1
P=P/2.
B(2)=B(1)-P
GOTO 101
201 FI2(ITER)=FI2(ITER)+0.0001
L=L+1
GOTO 203
103 FIR(ITER)=B(2)+P/2.
RETURN
100 WRITE(5,1000)B(1),B(2)
WRITE(2,1000)B(1),B(2)
1000 FORMAT(// ' LAINTEGRAL PARA EL CALCULO DE FIR NO HA CONVERGIDO
* ENTRE LOS LIMITES 'E15.7' Y 'E15.7)
RETURN
END

```

C
C
C

FUNCIONES PARA LAS INTEGRALES

```

FUNCTION F1(X,F)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
VP1=SQRT(((X*X)+(2.*X)+3.)*X)
VP2=X-1.
F1=1./(VP1*VP2)
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION F2(X,F)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
VP1=SQRT(X*((X*X)+(2.*X)+3.))
VP2=(X*X)+X+1.
F2=VP2/VP1
RETURN
END

```

EHAYH.FOR

Este programa calcula los parámetros α y h de la ecuación extendida de Debye-Huckel empleada en la Teoría de Hidratación de Robinson y Stokes, por ajuste de dicha ecuación de dos parámetros con los datos experimentales de coeficientes de actividad iónicos medios.

```

COMMON XML(20),XMR(20),CO(20),CA(20),PSI(4),K,ITEL,ND
LOGICAL CONV
EXTERNAL S
READ(1,1)ND,(XML(I),CO(I),CA(I),XMR(I),I=1,ND)
1 FORMAT(I/(4F10.5))
TYPE 1,ND,(XML(I),CO(I),CA(I),XMR(I),I=1,ND)
READ(1,1)K,(PSI(I),I=1,K)
TYPE 1,K,(PSI(I),I=1,K)
ITEL=0
DEL=0.1
RHO=0.8
DELTA=1.0E-07
MAXAL=10000
CALL OPT(K,PSI,SPSI,DEL,RHO,DELTA,S,CONV,MAXAL)
IF(.NOT.CONV)GOTO 10
WRITE(2,11)(PSI(I),I=1,K)
11 FORMAT(/5X,'A=',E12.5,4X,'H=',E12.5)
GOTO 12
10 WRITE(2,15)
15 FORMAT(2X,'NO HAY CONVERGENCIA')
12 STOP
END

```

```

FUNCTION S(ARG)
COMMON XXML(20),XXMR(20),CCO(20),CCA(20),PSI(4),K,ITEL,ND
DIMENSION ARG(4),FC(20)
A=ARG(1)
H=ARG(2)
SU=0.0
DO 1 I=1,ND
T1=-3.*2.302585*0.5115*SQRT(6.*XXMR(I))
T1=T1/(1.+(0.3291*A*SQRT(6.*XXMR(I))))
T2=0.018*H*XXML(I)*CCO(I)
T3=-ALOG(1.+(0.018*(4.-H)*XXML(I)))
FC(I)=T1+T2+T3
1 SU=SU+((CCA(I)-FC(I))/FC(I))**2
S=SU
ITEL=ITEL+1
IF(MOD(ITEL,50).NE.0)GOTO 30
TYPE 100,A,H,ITEL
WRITE(2,100)A,H,ITEL
100 FORMAT(/5X,'A=',E12.5,5X,'H=',E12.5,5X,'ITEL=',I6)
WRITE(2,101)(XXML(I),FC(I),I=1,ND)
101 FORMAT(6X,E12.5,6X,E12.5)
30 RETURN
END

```

C

SUBROUTINE OPT.FOR

```

SUBROUTINE OPT(K,PSI,SPSI,DEL,RHO,DELTA,S,CONV,MAXVAL)
DIMENSION PSI(4),PHI(10),KS(10)
COMMON/KU/IDIV
INTEGER EVAL
REAL KS
LOGICAL CONV
DO 1 KK=1,K
KS(KK)=DEL
1 CONTINUE
SPSI=S(PSI)
IF(IDIV.EQ.1)GOTO 100
EVAL=1
CONV=.TRUE.
103 SS=SPSI
DO 2 KK=1,K
PHI(KK)=PSI(KK)
2 CONTINUE
ISW=1
GOTO 101
106 IF(SS.GE.SPSI)GOTO 110
104 DO 3 KK=1,K
IF(PHI(KK).GT.PSI(KK).AND.KS(KK).LT.0.0)KS(KK)=-KS(KK)
THETA=PSI(KK)
PSI(KK)=PHI(KK)
PHI(KK)=2.*PHI(KK)-THETA
3 CONTINUE
SPSI=SS
IF(EVAL.LT.MAXVAL)GOTO 102
100 CONV=.FALSE.
RETURN
102 EVAL=EVAL+1
SPHI=S(PHI)
IF(IDIV.EQ.1)GOTO 100
SS=SPHI
ISW=2
GOTO 101
107 IF(SS.GE.SPSI)GOTO 103
DO 4 KK=1,K
IF(ABS(PHI(KK)-PSI(KK)).GT.0.5*ABS(KS(KK)))GOTO 104
4 CONTINUE
110 IF(DEL.LE.DELTA)RETURN
DEL=RHO*DEL
DO 5 KK=1,K
KS(KK)=RHO*KS(KK)
5 CONTINUE
GOTO 103
101 DO 6 KK=1,K
PHI(KK)=PHI(KK)+KS(KK)
SPHI=S(PHI)
IF(IDIV.EQ.1)GOTO 100
EVAL=EVAL+1
IF(SPHI.LT.SS)GOTO 105
KS(KK)=-KS(KK)
PHI(KK)=PHI(KK)+2.*KS(KK)
SPHI=S(PHI)

```

```
IF (IDIV.EQ.1)GOTO 100
EVAL=EVAL+1
IF (SPHI.LE.SS)GOTO 105
PHI (KK) =PHI (KK) -KS (KK)
GOTO 6
105 SS=SPHI
6 CONTINUE
GOTO (106,107) ISW
END
```

```
C          SUBROUTINA UGSIM1.FOR
FUNCTION SIM1NI (FCD,A,E,REL,MAXIT,FK,NZ)
```

```
C          INTEGRACION NUMERICA POR SIMPSON
```

```
C          IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION A(4)
LOGICAL REL
EXTERNAL FCD
```

```
C          INICIALIZACION
```

```
C          NZ=0
S1=0.0
PR=0.0
X=A(1)
H=A(2)-A(1)
M=2
```

```
C          LAZO PARA CONTAR EL NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES
```

```
C          DO 6 J=0,MAXIT
S=0.0
```

```
C          LAZO PARA CONTAR EL NUMERO DE FUNCIONES EVALUADAS
```

```
C          DO 1 I=1,M
```

```
C          SUMA DE LAS FUNCIONES EVALUADAS
```

```
C          S=S+FCD(X,FK)
```

```
C          INCREMENTO DE X
```

```
C          1 X=X+H
```

```
C          OBTIENE UN NUEVO VALOR DE LA INTEGRACION
```

```
C          SIM1NI=(2.*S+S1)*H/3.
```

```
C          IF(J-1) 2,4,3
```

```
C          2 M=1
```

```
C          S1=-S/2.
```

```
C          GO TO 5
```

```
C          3 PR=PR-SIM1NI
```

```
C          IF(REL) PR=PR/SIM1NI
```

```
C          IF(ABS(PR).LT.E)GOTO 7
```

```
C          4 H=H*0.5
```

```
C          M=2*M
```

```
C          5 X=A(1)+0.5*H
```

```
C          PR=SIM1NI
```

```
C          6 S1=S1+S
```

```
C          NZ=1
```

```
C          RETURN
```

```
C          7 RETURN
```

```
C          END
```

```

C          SUBROUTINE UGCOFI.FOR
          SUBROUTINE COEFS(J,C,ALPHA,BETA,KC,A,T1,T2,T3,IND2)
C*****
C          ESTA SUBRRUTINA CALCULA LOS A COEFICIENTES DE UN
C          POLINOMIO DE GRADO KC DONDE KC <= K.
C*****
          IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
          DIMENSION C(2*KC),ALPHA(2*KC),BETA(2*KC),
          *A(2*KC),T1(2*KC),T2(2*KC),T3(2*KC)
C***** INICIALIZACION*****
          KCJ1=KC-J+1
          IF(KCJ1 .LE. 0) GO TO 9
          B=0.0
          DO 1 NN=1,KCJ1
          A(NN)=C(NN)
          T1(NN)=0.0
          T2(NN)=0.0
1          T3(NN)=0.0
          IF(KC .LE. J) GO TO 5
          II=2
C***** COMIENZO DEL CALCULO*****
          2 T2(II)=1.0
          DO 3 NN=2,II
          T3(NN)=T2(NN-1)-T2(NN)*ALPHA(II-1)-B*T1(NN)
C***** CALCULO DE UN COFICIENTE A*****
          3 A(NN-1)=A(NN-1)+C(II)*T3(NN)
          IF(II .GE. KCJ1) GO TO 5
          DO 4 NN=1,II
          T1(NN)=T2(NN)
          4 T2(NN)=T3(NN)
          B=BETA(II-1)
          II=II+1
          GO TO 2
          5 IF(J .LE. 0) GO TO 8
          DO 6 NN=1,KCJ1
          N1=KCJ1-NN+1
          N2=N1+J
          6 A(N2)=A(N1)
          DO 7 NN=1,J
          7 A(NN)=0.0
          8 IND2=+2
          RETURN
          9 DO 10 NN=1,KC
10          A(NN)=0.0
          A(KC+1)=0.0
          IND2=-2
          RETURN
          END

```



```

C
SUBROUTINE UGORTH. FOR
SUBROUTINE ORTHLS(X,Y,W,N,L,J,C,ALPHA,BETA,K,T1,T2,T3,IND1)
C*****
C ESTA SUBRRUTINA CALCULA LOS COEFICIENTES DE UN POLINOMIO
C DE GRADO K Y LOS PARAMETROS ALFA Y BETA.
C*****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION X(400),Y(400),W(400),C(40),ALPHA(40),BETA(40),
$T1(400),T2(400),T3(400)
C***** INICIALIZACION*****
KJ1=K-J+1
IF(KJ1 .LE. 0) GO TO 16
SUM=0.0
IF(L .EQ. 1) GO TO 3
DO 2 I=1,N
T3(I)=X(I)
IF(J.GT.0)GOTO 1
SUM=SUM+1.0
GO TO 2
1 SUM=SUM+X(I)**(2*J)
2 W(I)=1.0
GO TO 7
3 DO 6 I=1,N
T3(I)=X(I)
IF(J .GT. 0) GO TO 4
SUM=SUM+W(I)
GO TO 5
4 SUM=SUM+W(I)*X(I)**(2*J)
5 X(I)=W(I)*X(I)
6 Y(I)=W(I)*Y(I)
7 B=0.0
RO=SUM
DO 9 I=1,N
IF(J .GT. 0) GO TO 8
T2(I)=1.0
GO TO 9
8 T2(I)=T3(I)**J
9 T1(I)=0.0
II=1
10 S=0.0
DO 11 I=1,N
11 S=S+Y(I)*T2(I)
C(II)=S/RO
IF(II .GE. KJ1) GO TO 15
SUMXPS=0.0
DO 12 I=1,N
12 SUMXPS=SUMXPS+X(I)*T2(I)*T2(I)
ALPHA(II)=SUMXPS/RO
DO 13 I=1,N
TEMP=T2(I)
T2(I)=(T3(I)-ALPHA(II))*T2(I)-B*T1(I)
13 T1(I)=TEMP
R=0.0
DO 14 I=1,N
14 R=R+W(I)*T2(I)*T2(I)
BETA(II)=R/RO
RO=R
B=BETA(II)
II=II+1
GO TO 10

```

```
15 IND1=1
   RETURN
16 DO 17 II=1,K
   C(II)=0.0
   ALPHA(II)=0.0
17 BETA(II)=0.0
   C(K+1)=0.0
   IND1=-1
   RETURN
END
```

8.- BIBLIOGRAFIA

- 1 E.R.Nightingale, J. Phys. Chem., 63, 1381(1959).
- 2 D.C.Grahame, Chem. Rev., 41, 441(1947).
- 3 O.Stern, Z. Elektrochem., 30, 508(1924).
- 4 J.O'M.Bockris y A.K.N.Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum/Rosetta, N.Y., 1970.
- 5 J.O'M.Bockris, M.A.V.Devanathan y K.Müller, Proc. Roy. Soc., A 274, 55(1963).
- 6 D.H.Mohilner, Electroanalytical Chemistry, Vol. 1, Ed. A.J.Bard, Dekker, N.Y., 1966.
- 7 G.Gouy, Compt. Rend., 149, 654(1910).
- 8 D.L.Chapman, Phil. Mag., 25, 475(1913).
- 9 J.A.Harrison, J.E.B.Randles y D.J.Schiffrin, J. Electroanal. Chem, 25, 197(1970).
- 10 G.Piccardi y R.Guidelli, J. Electroanal. Chem, 90, 173(1978).
- 11 G.Gouy, Ann. Chim. Phys., 29, 145(1903).
- 12 D.C.Grahame, J. Am. Chem. Soc., 80, 4201(1958).
- 13 M.A.Habib y J.O'M.Bockris, en Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 1, Ed. J.O'M.Bockris et al., Plenum Press, N.Y., 1980.
- 14 D.J.Schiffrin, Trans. Faraday Soc., 67, 3318(1971).
- 15 A.W.M.Ver Kroost, M.Sluyters Rehbach y J.H.Sluyters, J. Electroanal. Chem, 24, 1(1970).

- 16 E.Dutkiewicz y R.Parsons, J. Electroanal. Chem, 11,
100(1966).
- 17 O.A.Esin y B.Markov, Acta Physiochim. URSS, 10,
373(1939).
- 18 M.A.V.Devanathan y P.Peries, Trans. Faraday Soc., 50,
1236(1954).
- 19 D.C.Grahame y R.Parsons, J. Am. Chem. Soc., 83,
1291(1961).
- 20 H.Wroblova, Z.Kovac y J.O'M.Bockris, Trans. Faraday Soc.,
61, 1523(1965).
- 21 D.C.Grahame y B.Soderberg, J. Chem. Phys., 22, 449(1954).
- 22 A.N.Frumkin, R.V.Ivanova y B.B.Damaskin, Dokl. Akad.
Nauk. SSSR, 157, 1202(1964).
- 23 R.G.Barradas y E.W.Hermann, J. Phys. Chem., 73,
3619(1969).
- 24 B.V.Apparao, Electrochim. Acta, 26, 657(1981).
- 25 J.Lawrence, R.Parsons y R.Payne, J. Electroanal. Chem.,
16, 193(1968).
- 26 R.Payne, Trans. Faraday Soc., 64, 1638(1968).
- 27 A.R.Sears y P.A.Lyons, J. Electroanal. Chem., 42,
69(1973).
- 28 G.J.Hills y R.M.Reeves, J. Electroanal. Chem., 42,
355(1973).
- 29 R.de Levie, J. Electrochem. Soc., 118, 184c(1971).

- 30 R. Payne, J. Electrochem. Soc., 113, 999(1966).
- 31 R. Payne, J. Phys. Chem., 69, 4143(1965).
- 32 S. Levine, J. Colloid Interface Sci., 37, 619(1971).
- 33 D.C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 98, 343(1951).
- 34 R. Andreu, Tesis Doctoral, Sevilla, 1982.
- 35 W.R. Fawcett y T.A. McCarrick, J. Electrochem. Soc., 123, 1325(1976).
- 36 W.R. Fawcett y J.B. Sellan, Can. J. Chem., 55, 3871(1977).
- 37 D.C. McCain, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1185(1980).
- 38 P.L. Rinaldi, S.A. Kahn, G.R. Choppin y G.C. Levy, J. Am. Chem. Soc., 101, 1350(1979).
- 39 L.S. Smith y D.L. Wertz, J. Am. Chem. Soc., 97, 2365(1975).
- 40 A. Habenschuss y F.D. Spedding, J. Chem. Phys., 70, 3758(1978).
- 41 J.W. Akitt, N.N. Greenwood, B.L. Khandelwal y G.D. Lester, J. C. S. Dalton 604(1972).
- 42 R. Schuster y A. Fratiello, J. Chem. Phys., 47, 1554(1967).
- 43 J.K. Akitt, J. Chem. Soc. (A), 2347(1971).
- 44 J.K. Beattie, S.P. Best, B.W. Skelton y A.H. White, J. C. S. Dalton, 2106(1981).
- 45 J. Burgess, Metals in Solutions, Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester, Sussex, England. 1978.
- 46 G. Biedermann y L. Ciavatta, Acta Chem. Scand., 15, 1347(1961).

- 47 J.W.Akitt y J.M.Elders, J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 81, 1923(1985).
- 48 C.W. de Kreuk, M.Sluyters-Rehbach y J.H.Sluyters, J. Electroanal. Chem., 35, 137(1972).
- 49 Instruction Manual DMA, Anton Paar K.G., A-8054 Graz, Austria.
- 50 D.J.Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 23, 168(1969).
- 51 C.A.Smolders y E.M.Duyvis, Rec. Trav. Chim., 23, 636(1961).
- 52 D.C.Grahame, R.P.Larsen y M.A.Poth, J. Am. Chem. Soc., 71, 2978(1949).
- 53 J.H.Sluyters, comunicación privada.
- 54 D.C.Grahame, Naval Report, 1954.
- 55 R.Parson y S.Trasatti, Trans. Faraday Soc., 65, 3314(1969).
- 56 K.S.Pitzer, J. Phys. Chem., 77, 268(1973).
- 57 R.N.Roy, J.J.Gibbons, J.C.Pelper y K.S.Pitzer, J. Phys. Chem., 87, 2365(1983).
- 58 K.S.Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 1, Ed. R.M.Pytkowicz, CRD press 1979.
- 59 J.Van Nieuwkoop, Tesis Doctoral, Amsterdam, 1977.
- 60 J.Lawrence y D.M.Mohilner, J. Electrochem. Soc., 118, 259(1971).
- 61 W.R.Fawcett y J.E.Kent, Can. J. Chem., 48, 46(1970).

- 62 G.M.Torrie y J.P.Valleau, J. Phys. Chem., 86, 3252(1982).
- 63 C.W.Outhwaite y L.B.Bhuiyan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 79(5), 707(1983).
- 64 D.Henderson y L.Blum, Can. J. Chem., 59, 1906(1981).
- 65 M.Lozada-Cassou, R.Saavedra-Barrera y D.Henderson, J. Chem. Phys., 77(10), 5150(1982).
- 66 R.Parsons y R.Payne, Z. Phys. Chem., 98, 9(1975).
- 67 J. A. Harrison, J. E. B. Randles y D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 25, 197(1970).
- 68 E.Gileadi, Interfacial Electrochemistry and Experimental Approach, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1975.
- 69 L.D.Supran y N.Sheppard, Chem Comm., 832(1967).
- 70 F.Booth, J. Chem. Phys., 19, 391, 1327, 1615(1951).
- 71 S.Levine y W.R.Fawcett, J. Electroanal. Chem., 99, 265(1979).
- 72 C.W.D'Alkaine, E.R.González y R.Parsons, J. Electroanal. Chem., 32, 57(1971).
- 73 R.Andreu y M.Molero, J. Electroanal. Chem., 209, 183(1986).
- 74 R.H.Stokes y R.A.Robinson J. Am. Chem. Soc., 70, 1870(1948).
- 75 R.G.Bates, B.R.Staples y R.A.Robinson, Anal. Chem., 42, 867(1970).

- 76 R.G.Bates, Pure Appl. Chem., 36, 407(1973).
- 77 R.A.Robinson y R.H.Stokes, Electrolyte Solutions, Ed. Butterworths Scientific Publications, Londres 1959.
- 78 S.Levine y K.Robinson, J. Electroanal. Chem., 41, 159(1973).
- 79 K.Robinson y S.Levine, J. Electroanal. Chem., 42, 355(1973).
- 80 P.Lorrain y D.R.Corson, Campos y Ondas Electromagnéticos, Selecciones Científicas, Madrid 1972.
- 81 I.Bronstein y K.Semendiaev, Manual de Matemáticas para Ingenieros y Estudiantes, Ed. Mir, Moscú 1977.
- 82 J.P.Valleau y G.M.Torrie, J. Chem. Phys., 76, 4623(1982).
- 83 C.W.Outhwaite y L.B.Bhuiyan, J. Chem. Phys., 84, 3461(1986).
- 84 C.W.McClanahan y D.A.McQuarrie, J. Electrochem. Soc., 131, 534(1984).
- 85 M.Lozada-Cassou y D.Henderson, J. Phys. Chem., 87, 2821(1983).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

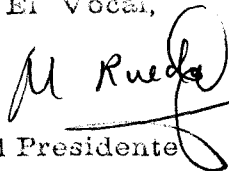
Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. MIGUEL MOLERO CASADO

titulada ESTUDIO DE LA INTERFASE ENTRE MERCURIO Y DISOLUCIONES
ACuosAS DE $LaCl_3$ y $AlCl_3$

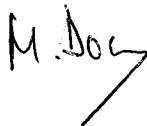
acordó otorgarle la calificación de
APTO CUM LAUDE

Sevilla, 12 de ABRIL 1988

El Vocá,



El Presidente



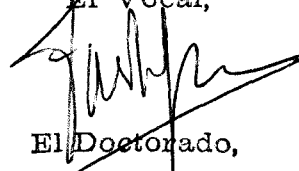
El Vocá,



El Secretario,



El Vocá,



El Doctorado,

