

Tesis de Posgrado

Estudio de la interfase mercurio - solución acuosa de ioduro de potasio y cloruro de potasio

Gordillo, Gabriel Jorge

1984

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Gordillo, Gabriel Jorge. (1984). Estudio de la interfase mercurio - solución acuosa de ioduro de potasio y cloruro de potasio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1854_Gordillo.pdf

Cita tipo Chicago:

Gordillo, Gabriel Jorge. "Estudio de la interfase mercurio - solución acuosa de ioduro de potasio y cloruro de potasio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1984. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1854_Gordillo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LA INTERFASE MERCURIO - SOLUCION ACUOSA DE
IODURO DE POTASIO Y CLORURO DE POTASIO

Gabriel Jorge Gordillo
1984

- 1854 -

21 2
(

Este trabajo fue realizado bajo la dirección del Dr. Dionisio Posadas en la División Electroquímica del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), y se pone a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires a fin de optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

Mi sincero agradecimiento al Prof. Dr. A. J. Arvía por brindarme la oportunidad de desarrollar el trabajo de tesis doctoral en el INIFTA; al Dr. D. Posadas por su permanente dirección y aliento en la labor emprendida; a mis compañeros de la División electroquímica y al personal técnico y administrativo del INIFTA por la valiosa ayuda recibida; y al CONICET y a la CIC por el apoyo económico otorgado a través de sus becas.

a Nuria,
a Luciana,
a Ana.

INDICE

INTRODUCCION.	1
1 INTERFASE METAL-SOLUCION.	3
1.a. INTERFASE.	3
1.a.1. Interfase eléctrica.	3
1.b. ADSORCION.	4
1.b.1. Tipos de adsorción.	4
1.b.2. Adsorción en la interfase electrodo-solución.	4
1.c. POLARIZABILIDAD DE LA INTERFASE.	5
1.d. TERMODINAMICA DE LA INTERFASE IDEALMENTE POLARIZABLE	6
1.d.1. Descripción de la interfase	6
1.d.2. Regla de las fases.	7
1.d.3. Ecuación de adsorción de Gibbs.	7
1.d.4. La ecuación electrocapilar.	8
1.d.5. Variables de concentración.	11
1.d.6. La ecuación electrocapilar y las distintas variables de concentración.	11
1.d.7. Ecuación electrocapilar y variable eléctrica	13
1.d.8. Párametros de la doble capa.	13
1.e. MODELO DE LA DOBLE CAPA	14
1.e.1. Capa compacta.	16
1.e.1.1. Capacidades de la capa compacta	18
1.e.1.2. Efecto discreto	19
1.e.2. Capa difusa.	21
1.e.2.1. Modelo de Stern-Gouy-Chapman.	21
1.e.2.2. Contribución de las distintas especies a la carga difusa.	25
1.e.3. Distribución de las cargas en las distintas zonas de la interfase	27
1.f. POTENCIAL DE CARGA CERO	28
1.f.1. Potencial de carga cero y concentración: Efecto de Esin y Markov.	30
1.g. ISOTERMAS DE ADSORCION.	35

2	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	39
	INTRODUCCION	39
	2.a. METODOS EXPERIMENTALES.	39
	2.b. INTERFASE MERCURIO SOLUCION	40
	2.c. MEDIDA DE LA CAPACIDAD DIFERENCIAL.	41
	2.c.1. Elección del método de medida.	42
	2.c.2. Fundamento del método de determinación de la capacidad	42
	2.d. INSTRUMENTAL.	45
	2.d.1. Descripción del circuito utilizado	45
	2.d.2. Puente de impedancias.	45
	2.d.3. Circuito de polarización	46
	2.d.4. Determinación del tiempo de equilibrio	48
	2.d.5. Celda.	48
	2.d.6. Electrodo	51
	2.d.6.1. Electrodo de trabajo.	51
	2.d.6.1.a. Características.	51
	2.d.6.1.b. Electrodo utilizado.	53
	2.d.6.1.c. Construcción y acondicionamiento	53
	2.d.6.2. Contraelectrodo	54
	2.d.6.3. Electrodo de referencia	54
	2.d.6.4. Electrodo de chorro de mercurio	56
	2.d.7. Celda para la determinación del PCC.	56
	2.d.8. Termostato	56
	2.e. DROGAS Y SOLUCIONES	58
	2.e.1. Soluciones	58
	2.e.2. Mercurio	58
	2.f. METODO DE TRABAJO	59
	2.g. TECNICA DE MEDIDA	60
	2.h. COMPORTAMIENTO DEL EQUIPO	61
	2.i. MEDIDA DEL POTENCIAL DE CARGA CERO.	61
	2.i.1. Método del electrodo de chorro de mercurio	61
	2.i.2. Método de operación.	62
3	RESULTADOS EXPERIMENTALES.	63
	INTRODUCCION	63

3.a.	SOLUCIONES UTILIZADAS.	63
3.a.1.	Cálculo de las composiciones.	68
3.a.1.1.	Coeficientes de actividad.	69
3.b.	CAPACIDADES DIFERENCIALES.	73
3.c.	POTENCIALES DE CARGA CERO.	73
3.d.	CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA	84
3.d.1.	Carga sobre el electrodo y tensión interfacial.	84
3.d.2.	Conversión del potencial medido al reversible	87
3.d.3.	Potenciales de unión líquida.	87
3.d.4.	Excesos superficiales relativos	88
4	ANALISIS DE LOS RESULTADOS.	92
	INTRODUCCION	92
4.a.	SOLUCIONES MEZCLA.	92
4.a.1.	Coeficientes de actividad de especies iónicas individuales.	94
4.a.2.	Elección de la variable de concentración.	95
4.b.	SOLUCIONES UTILIZADAS.	96
4.c.	RELACION ENTRE LAS VARIABLES DE CONCENTRACION.	98
4.d.	ELECCION DE LA VARIABLE ELECTRICA.	98
4.e.	POTENCIALES DE CARGA CERO.	99
4.f.	COEFICIENTES DE ESIN Y MARKOV	100
4.f.1.	Coeficientes de Esin y Markov y actividad de cloruro	100
4.f.2.	Coeficientes de Esin y Markov y actividad de yoduro.	108
4.f.3.	Coeficientes de Esin y Markov a distintas cargas sobre el metal	109
4.f.4.	Conclusiones	112
4.g.	CURVAS CAPACITIVAS	112
4.h.	SIGNIFICADO DE LOS EXCESOS SUPERFICIALES RELATIVOS.	117
4.h.1.	Comparación de los excesos superficiales de los sistemas binarios	124
4.h.2.	Cálculo de las cantidades adsorbidas en las distintas zonas de la interfase.	127
4.h.3.	Excesos superficiales y cantidades específicamente adsorbidas de yoduro	128
4.h.4.	Cantidades adsorbidas de cloruro	147

4.h.5. Cantidades adsorbidas de potasio.	151
4.h.6. Potencial en el plano externo de Helmholtz.	151
4.h.7. Conclusiones.	151
4.i. CAPA COMPACTA.	157
4.j. ISOTERMAS DE ADSORCION	167
4.j.1. Métodos de ajuste de las isothermas de adsorción	167
4.j.2. Cálculo de la presión superficial	168
4.j.3. Isotherma del virial	171
4.j.3.1. Cálculo de las isothermas	171
CONCLUSIONES.	178
APENDICE 1: COEFICIENTES DE ESIN Y MARKOV EN MEZCLAS.	179
APENDICE 2 : RELACION UTILIZADA ENTRE MOLALIDAD Y MOLARIDAD	181
APENDICE 3 : RELACION ENTRE LAS VARIABLES DE CONCENTRACIÓN.	182
BIBLIOGRAFIA.	183

LISTA DE SIMBOLOS

α	coeficiente de la ecuación electrocapilar, coeficiente de Harned.
β	término de la isoterma de adsorción que contiene al ΔG° .
β'	caída de potencial entre el metal y el PIH.
γ	tensión interfacial.
γ_i	coeficiente de actividad de la sal o especie i .
Γ	exceso superficial relativo.
Γ^*	exceso superficial.
δ_s	(o ρ_s) densidad de la solución.
δ°	densidad del agua a 25°C.
ϵ	constante dieléctrica.
η	viscosidad del mercurio.
λ_i	conductividad iónica de la especie i .
Λ	(o Λ) conductividad específica.
μ	(y $\tilde{\mu}$) potencial (electro) químico
ξ	función de Parsons.
ρ	densidad del mercurio.
ρ_s	(o δ_s) densidad de la solución.
σ^m	densidad de carga sobre el metal.
σ^l	densidad de carga específicamente adsorbida.
v	flujo de mercurio.
T	caída de potencial entre el PIH y el PEH.
ϕ	presión superficial bidimensional.
ϕ_M	función trabajo del metal M.
χ	fracción de moles de solutos, fracción molar.
ψ	potencial.
ω	frecuencia.
Ω	símbolo referente a la interfase.
A	constante de la relación carga potencial en la teoría de SGCh.
A	área de la gota de mercurio.
A	coeficiente de la ecuación de Guggenheim del coeficiente de actividad.
a_i	actividad de la sal o especie i .

- B coeficiente del virial.
- B coeficiente de la ecuación de Guggenheim del coeficiente de actividad.
- C capacidad.
- c concentración molar.
- D desplazamiento dieléctrico.
- E^m potencial medido respecto de un electrodo de referencia.
- E_z (o PCC) potencial de carga cero.
- E_r electrodo de referencia (o potencial del mismo).
- E_{\pm} potencial medido respecto del de un electrodo reversible a un catión o a un anión.
- E_U potencial de unión líquida.
- F constante de Faraday ($96486.7 \text{ C mol}^{-1}$).
- G entalpía libre.
- I fuerza iónica.
- K constante de la ecuación de Pouseuille.
- K capacidad integral. Constante.
- K^{02} capacidad integral de la capa compacta.
- K^{12} (o K^n) capacidad integral entre el PIH y el PEH.
- m molalidad.
- N_a número de Avogadro ($6.02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- n número de moléculas.
- P presión.
- P_i coeficiente de polinomio.
- PEH plano externo de Helmholtz.
- PIH plano interno de Helmholtz.
- R constante universal del gas ($8.31434 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- T temperatura en °K.
- t tiempo (t_m : medido; t_g : de goteo).
- V campo eléctrico.
- X conductividad específica.
- x_1 distancia entre la superficie metálica y el PIH.
- x_2 distancia entre la superficie metálica y el PEH.

INTRODUCCION

La importancia del conocimiento de la estructura interfacial reside en el hecho de que en ella se producen los fenómenos de transferencia electroquímica y adsorción. La comprensión de estos últimos es de relevancia en áreas tales como cinética electroquímica, coloides, corrosión, membranas biológicas, química física de componentes de suelos, etc.

En el presente trabajo se estudia el fenómeno de adsorción iónica sobre mercurio en contacto con soluciones acuosas mezcla de electrolitos. Los estudios sobre la adsorción se han realizado en su mayoría a partir de sistemas binarios¹²², comprobándose para ellos un cumplimiento satisfactorio del modelo aceptado (Grahame-Stern-Gouy-Chapman²⁸) para su interpretación^{52 53}. Los estudios, sobre este fenómeno, a partir de mezclas de electrolitos se han realizado bajo la suposición, no comprobada para estos sistemas, de que el anión fluoruro no se adsorbe específicamente. Sin embargo, existen evidencias de que dicho anión muestra un comportamiento inverso al indicado, tanto en sistemas binarios¹³⁴ como en mezclas de electrolitos acuosos^{79 156}, aunque en el último caso esto no ha sido determinado fehacientemente. Por otra parte, en general, las cantidades específicamente adsorbidas, a carga sobre el metal constante, muestran diferencias cuando se comparan sistemas binarios con mezclas.

En el estudio de la adsorción a partir de mezclas acuosas de electrolitos se presenta el problema de tener que regular dos variables de concentración independientes, y existe controversia a cerca de cual es el conjunto de estas más adecuado a utilizar en la isoterma de adsorción específica^{134 129 125}. Se han propuesto para estos casos la fuerza iónica y la molalidad de uno de los electrolitos⁸⁸, así como las actividades de las sales¹¹⁵. En el presente trabajo se propone también la utilización de las actividades individuales de los aniones, ya que estos son los que se adsorben específicamente.

Hasta el presente no ha sido publicado ningún estudio de la adsorción específica competitiva de aniones. El estudio de la adsorción a partir de mezclas de dos electrolitos acuosos en las que ambos aniones son capaces de adsorberse específicamente, permite investigar varios de los aspectos mencionados^{9 130}. Por esta razón, en el presente trabajo, se estudia la interfase mercurio-KCl(aq) + KI(aq). En este caso ambos aniones presentan una adsorción específica elevada (fuerte), aunque en distinto grado, sobre dicho metal a partir de sus

soluciones binarias individuales. También en las soluciones mezcla de estas sales es posible estimar los coeficientes de actividad iónica con bastante exactitud, lo cual permite analizar el sistema bajo distintas variables de concentración con el fin de intentar hallar la más adecuada.

En el capítulo I se desarrollan los puntos teóricos referentes al tema en cuestión, en el II se detalla la parte experimental, en el III se presentan los resultados obtenidos y los cálculos realizados. El análisis de aquellos se realiza en el capítulo IV.

CAPITULO I

INTERFASE METAL-SOLUCION

INTRODUCCION

En el presente capítulo se desarrollan los temas teóricos considerados necesarios para el análisis e interpretación del presente trabajo de tesis. En no pocos casos dicho desarrollo se orienta hacia las particularidades del tema en estudio: la adsorción sobre mercurio a partir de soluciones mezcla de electrolitos. Este criterio se toma en base a la extensa literatura existente referida a la doble capa eléctrica en libros^{15 28 99}, revisiones^{21 52 53 122} y en las tesis doctorales desarrolladas en el país^{46 48 140} en el área mencionada.

1.a. INTERFASE

La región que sirve de frontera entre dos fases se denomina interfase. Esta región no homogénea tiene un espesor mayor o igual al de un radio atómico. La inhomogeneidad se debe a que las fuerzas que actúan sobre una partícula situada en el límite de una fase no son isotropas. El ordenamiento de las partículas en dicha interfase (estructura) es un compromiso entre las estructuras que demandan ambas fases. La palabra interfase de ninguna manera implica que la región a la cual denomina sea una fase. Desde el punto de vista matemático es posible considerarla tanto una región tridimensional⁷⁰ como un plano⁴³, razón por la cual también se la llama interfaz.

1.a.1. Interfase eléctrica:

La formación de una interfase involucra la redistribución de la carga eléctrica asociada a las partículas presentes en las fases que la generan. Estas redistribuciones pueden deberse a¹⁰⁵:

- i-transferencia de carga a través de la interfase.
- ii-desigual adsorción de iones de carga opuesta.
- iii-adsorción y orientación de moléculas polares.
- iv-deformación de átomos, iones o moléculas polarizables debido al campo de fuerzas asimétrico presente en la interfase.

La presencia de alguno de estos efectos o combinación de los mismos origina zonas de distinta distribución de cargas, o capas. Debido a la interpretación original de la estructura de la interfase cargada, como un capacitor de caras

paralelas⁷⁷, se le da el nombre genérico de doble capa eléctrica.

1.b. ADSORCION

Se llama adsorción al fenómeno de variación de la concentración de una o más especies en la interfase, en equilibrio con las mismas en el seno de alguna o ambas fases. Un modo más amplio de definir este fenómeno surge de considerar que el mismo se presenta cuando las características de las partículas situadas en la interfase son distintas que las de sus compañeras de fase. Aquellas se originan debido a las distintas fuerzas a las que están sometidas dichas partículas, que tienden a unir las en algún grado a la superficie límite entre las dos fases.

1.b.1. Tipos de adsorción

Las características de la adsorción quedan determinadas por el tipo de fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. El parámetro que se utiliza para clasificarlos es la energía de adsorción. Se habla, entonces, de adsorción física si dicha energía es del orden, o menor, de 40 KJ mol^{-1} ; y de adsorción química o quimisorción si la anterior es del orden de 60 KJ.mol^{-1} o mayor.

La adsorción física se origina a causa de las fuerzas de dispersión, tipo London, y de las interacciones de tipo electrostático tales como las de dipolos permanentes o momentos dipolares superiores capaces de inducir distribuciones de carga en los átomos, iones o moléculas vecinas⁴⁹.

La naturaleza de las fuerzas involucradas en la adsorción química es diferente y su estudio se lleva a cabo mediante teorías de enlace químico. Debido al escaso conocimiento del estado energético de los electrones superficiales en el adsorbente, este caso es más complejo que el de la adsorción física.

Generalmente se considera para el estudio de la adsorción que una de las fases es pura, presentando una superficie químicamente inerte o no (adsorción física o química) que interacciona con las moléculas de la otra. En este caso el problema se reduce a conocer la distribución de especies aportada por la segunda fase, en lo que a estructura se refiere. A las últimas se las llama adsorbatos y a la primera adsorbente.

1.b.2. Adsorción en la interfase electrodo-solución

Se considera aquí al electrodo constituido por una sustancia pura

y a la solución electrolítica, pudiendo esta contener compuestos neutros.

La adsorción a partir de soluciones es naturalmente más compleja que la originada a partir de un gas ya que el número de posibles interacciones es mayor. La adsorción de un compuesto A a partir de una solución origina necesariamente el desplazamiento desde la superficie adsorbente de una o más moléculas de solvente preadsorbidas. Por lo tanto la adsorción en este caso no sólo depende de las interacciones metal-adsorbato, sino también de las interacciones solvente-metal, solvente-solvente y adsorbato-solvente¹⁴⁸. También, aún en el caso de que se considere que el electrodo es una superficie inerte que sólo contribuye con un potencial de interacción entre ella y las especies en solución, los electrodos sólidos tienen el problema de que presentan distintas caras cristalinas. El tener en cuenta esta situación puede modificar sensiblemente la interpretación de los resultados experimentales referidos a tales interfases^{5 91}. Este punto se simplifica en caso de utilizar como electrodo un metal líquido.

El panorama se complica si se tiene en cuenta que siempre existe un campo eléctrico entre el electrodo y la solución que determina el estado eléctrico de la interfase, y que este último puede modificarse externamente. Dicho campo eléctrico está asociado a una acumulación de cargas de signo opuesto en ambos lados de la interfase, de manera tal que el conjunto permanece neutro (condición de electroneutralidad). Los resultados experimentales muestran que un conjunto de iones se adsorben en una cantidad mayor que la determinada por la ley de Coulomb^{52 53}. Por tal causa este tipo de adsorción se denomina superequivalente. En este caso obviamente deben existir otros tipos de interacciones, además de la mencionada, que cause el efecto indicado. Es una evidencia experimental que la magnitud de esta no depende de la carga del ion sino de la naturaleza del mismo⁵², por lo cual también se la denomina adsorción específica. Otra forma de nombrar este fenómeno es el de adsorción por contacto. Esto se debe a que los iones que evidencian este tipo de adsorción llegan a estar en contacto con la superficie del metal, para lo cual pierden, necesariamente, en forma parcial su capa de hidratación. En general los aniones se adsorben de este modo. No ocurre lo mismo con los cationes monovalentes⁵² y con el fluoruro, al menos en un amplio rango de estados eléctricos de la interfase⁵².

1.c. POLARIZABILIDAD DE LA INTERFASE

El que se produzca o no el fenómeno puntualizado como i en la sec-

ción 1.a.1., transferencia de carga a través de la interfase, determina una importante característica de la interfase en cuestión. Una interfase a través de la cual no se produce la transferencia mencionada para cualquier estado eléctrico de la misma, se llama idealmente polarizable. Esto origina, entre otros efectos, la inexistencia de equilibrio electroquímico a través de la misma. el caso contrario es conocido como interfase idealmente no polarizable. En esta el proceso de transferencia de carga determina al estado eléctrico (por ej. el potencial) de la interfase (de acuerdo con la ec. de Nerst). Los procesos de transferencia de carga que obedecen a las leyes de Faraday se conocen con el nombre de procesos faradaicos. Los procesos de adsorción y desorción que tienen lugar en una interfase idealmente polarizable no obedecen las leyes mencionadas y se denominan no faradaicos. A través de este último tipo de interfase sólo circulan corrientes de desplazamiento.

Evidentemente estos son dos casos ideales extremos. En la práctica existen electrodos que se comportan aproximadamente como idealmente polarizables dentro de un cierto rango de potenciales. Esto se debe a que todos los procesos faradaicos que pueden ocurrir^{99 114} tienen una energía de activación tan grande que los mismos se desarrollan a una velocidad despreciable⁸⁵, o bien la constante de equilibrio para el proceso faradaico es tal que la concentración de los reactantes o de los productos es muy baja⁵² para que el mismo sea apreciable.

1.d. TERMODINAMICA DE LA INTERFASE IDEALMENTE POLARIZABLE

1.d.1. Descripción de la interfase

En una interfase idealmente polarizable el equilibrio alcanzado es electrostático, térmico y mecánico. El mismo se produce entre las fases que la generan, no habiendo equilibrio químico entre ellas (ni electroquímico). Esto se debe a que ambas fases no tienen componentes en común. Por el contrario el potencial electroquímico de cada especie i ($\tilde{\mu}_i$) es constante dentro de los límites alcanzables por la misma.

La interfase puede considerarse como un sistema macroscópico y en un estado termodinámico definido. La misma implica la existencia de un volumen donde el reordenamiento de los distintos componentes genera una estructura, campo del presente estudio, distinta a la de ambas fases. Resulta obvio, entonces, que la mayor anisotropía se observa en la dirección perpendicular al límite entre ambas fases. Las direcciones perpendiculares a la anterior son, para cada punto

de esta, equivalentes si la superficie metálica es plana. Existen límites más allá de los cuales las especies no se pueden desplazar. Esto origina los términos "del lado de la solución" y "sobre el metal".

La inexistencia de componentes en común en ambas fases, antes indicada, origina para este tipo de interfases la necesidad de definir otra variable termodinámica independiente: la variable eléctrica. Esta, potencial o carga sobre el metal (σ^m), expresa el grado de separación de cargas a través de la interfase, y su definición termodinámica surge claramente en el tratamiento posterior.

1.d.2. Regla de las fases

La regla de las fases no es aplicable directamente a la interfase ya que este sistema no cumple con la definición de fase. Para hallar el número de grados de libertad (V) ¹¹⁶ es necesario considerar las fases que la generan. Sean estas la fase 1 y la fase 2. Si la fase 1 tiene C_1 especies y la 2 C_2 , cuando están separadas pueden ser descritas por $C_1 + C_2 + 4$ variables intensivas, que en detalle son: composiciones químicas, presión y temperatura de cada una. Si se colocan en contacto formando una interfase perfectamente polarizable surgen cinco condiciones restrictivas: dos ecuaciones de Gibbs-Duhem, equilibrio térmico, equilibrio hidrostático y la condición de electroneutralidad para el conjunto. De lo dicho el número de grados de libertad es: $V = C_1 + C_2 - 1$. Cabe aclarar que cada especie iónica debe ser considerada como un componente ya que no se cumple la condición de electroneutralidad a cada lado de la interfase. Por ejemplo para el sistema Hg/KCl(aq.), KI(aq.) se consideran Hg^+ , e^- , K^+ , Cl^- , I^- y H_2O como componentes, con lo cual $C=6$ y $V=5$. A presión y temperatura constantes es $V=3$. En esas condiciones la ecuación que relaciona los distintos parámetros termodinámicos que caracterizan a esta interfase debe tener tres términos independientes.

1.d.3. Ecuación de adsorción de Gibbs

El análisis termodinámico se puede efectuar a partir de las diferencias entre un modelo de interfase "real" ⁷⁰, en el cual se considera un sistema tridimensional, y el modelo de Gibbs ⁴³ que la considera como un plano divisor de las fases que la generan. Así es posible hallar las contribuciones a la entalpía libre en exceso. A partir de la misma es posible derivar, mediante un desarrollo matemático simple ⁹⁹, la ecuación de adsorción de Gibbs, cuya ex-

presión a presión y temperatura constantes es:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i^* \cdot d\tilde{\mu}_i \quad 1.1$$

donde la sumatoria se extiende sobre todos los componentes i , γ es la tensión interfacial, $\tilde{\mu}_i$ el potencial electroquímico del componente i y Γ_i^* el exceso superficial del mismo. Este último se define como la diferencia entre el número de moles que hay, de la especie i , en la interfase (n) y el número que habría en la misma si la concentración de la especie en cuestión se mantuviera constante, e igual a la del seno de la fase, hasta la superficie de separación (sea esta última cantidad n_α), por unidad de superficie. Entonces es:

$$\Gamma_i^* = (n - n_\alpha) / A \quad 1.2$$

donde A es el área de la interfase.

1.d.4. La ecuación electrocapilar

Se analizará el sistema Hg/sal₁(aq), sal₂(aq) en el cual ambas sales son 1:1 y el catión es común. En este caso la ecuación de adsorción de Gibbs, a P y T constantes, es:

$$\begin{aligned} -d\gamma = & \Gamma_{1-}^* d\tilde{\mu}_{1-} + \Gamma_{2-}^* d\tilde{\mu}_{2-} + \Gamma_+^* d\tilde{\mu}_+ + \Gamma_{\text{Hg}^+}^* d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \\ & + \Gamma_{e^-}^* d\tilde{\mu}_{e^-} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* d\mu_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad 1.3$$

donde Γ_{1-}^* y Γ_{2-}^* son los excesos superficiales de los aniones de la sal₁ y la sal₂ respectivamente. Γ_+ es el correspondiente al catión.

Esta ecuación no es utilizable, con fines experimentales, en forma directa ya que existen variables dependientes. Como se ve de la sección 1.d.2. el número de grados de libertad es tres. Es necesario, entonces, reducir el lado derecho de la ec 1.3 a tres miembros.

La carga sobre el metal, σ^m , está dada por la diferencia entre los excesos superficiales de Hg^+ y los electrones, o sea:

$$\sigma^m = F (\Gamma_{\text{Hg}^+}^* - \Gamma_{e^-}^*) \quad 1.4$$

donde F es la constante de Faraday. De igual forma, la carga del lado de la solución, σ^s , es:

$$\sigma^s = F (\Gamma_+^* - \Gamma_{1-}^* - \Gamma_{2-}^*) \quad 1.5$$

Despejando Γ_+^* de la ecuación 1.5 y reemplazando en la ec. 1.3 resulta:

$$\begin{aligned}
 -d\gamma = & \Gamma_{1-}^* d\tilde{\mu}_{1-} + \Gamma_{2-}^* d\tilde{\mu}_{2-} + \left(\frac{\sigma^s}{F} + \Gamma_{1-}^* + \Gamma_{2-}^* \right) d\tilde{\mu}_+ \\
 & + \left(\frac{\sigma^m}{F} + \Gamma_{e-}^* \right) d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \Gamma_{e-}^* d\tilde{\mu}_{e-} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* d\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad 1.6
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que el potencial químico de una sal i (μ_{s_i}) es:

$$\mu_{s_i} = \tilde{\mu}_{i-} + \tilde{\mu}_+ \quad 1.7.a$$

entonces

$$d\mu_{s1} = d\tilde{\mu}_{1-} + d\tilde{\mu}_+ \quad 1.7.b$$

y

$$d\mu_{s2} = d\tilde{\mu}_{2-} + d\tilde{\mu}_+ \quad 1.7.c$$

También se cumple que

$$d\mu_{\text{Hg}} = d\tilde{\mu}_{e-} + d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} = 0 \quad 1.7.d$$

Con la ec. 1.6 y las ecs. 1.7 se obtiene:

$$-d\gamma = \Gamma_{1-}^* d\mu_{s1} + \Gamma_{2-}^* d\mu_{s2} + \frac{\sigma^s}{F} d\tilde{\mu}_+ - \frac{\sigma^m}{F} d\tilde{\mu}_{e-} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* d\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad 1.8$$

Considerando la ecuación de Gibbs-Duhem para la fase solución a P y T

$$x_{s1} d\mu_{s1} + x_{s2} d\mu_{s2} + x_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad 1.9$$

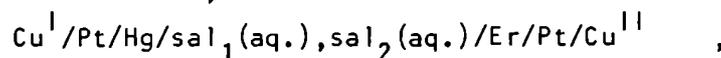
donde x_{s_i} es la fracción molar de la sal i en el seno de la solución, y utilizando la definición de exceso superficial relativo⁹⁹ respecto al solvente (en este caso agua)

$$\Gamma_i = \Gamma_i^* - \left(\frac{x_{s_i}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad 1.10$$

se llega a la siguiente ecuación:

$$-d\gamma = \Gamma_{1-} d\mu_{s1} + \Gamma_{2-} d\mu_{s2} + \frac{\sigma^s}{F} d\tilde{\mu}_+ - \frac{\sigma^m}{F} d\tilde{\mu}_{e-} \quad 1.11$$

Si al sistema anterior se le agrega un electrodo de referencia de potencial constante y reversible a algún ión de la solución, de manera de poder medir el potencial de la interfase, se tiene



donde Er es el electrodo mencionado. Es necesario analizar por separado la posibilidad de que el último sea reversible al catión, $i-$, o al anión, $ii-$:

$i-$ Electrodo de referencia reversible al catión

Considerando las siguientes igualdades

$$-d\tilde{\mu}_+^{Er} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{Er} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{Pt} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{Cu^{II}} \quad 1.12.a$$

$$y \quad d\tilde{\mu}_{e^-}^{Hg} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{Cu^I}, \quad 1.12.b$$

la condición de electroneutralidad

$$\sigma^m = -\sigma^s, \quad 1.13$$

y la ec. 1.11 se obtiene

$$-d\gamma = \Gamma_{1-} d\mu_{s1} + \Gamma_{2-} d\mu_{s2} - \frac{\sigma^m}{F} (d\tilde{\mu}_+ + d\tilde{\mu}_{e^-}^{Cu^I}) \quad 1.14$$

Sumándole y restándole a la anterior $(\sigma^m/F) d\mu_+^{Er}$ y recordando la ec. 1.12.a es

$$\begin{aligned} -d\gamma &= \Gamma_{1-} d\mu_{s1} + \Gamma_{2-} d\mu_{s2} + \frac{\sigma^m}{F} (d\tilde{\mu}_+^{Er} - d\tilde{\mu}_+ + \\ &+ \frac{\sigma^m}{F} (d\tilde{\mu}_{e^-}^{Cu^{II}} - d\tilde{\mu}_{e^-}^{Cu^I})) \end{aligned} \quad 1.15$$

Dado que el último miembro de la derecha de la ec. 1.15 contiene al potencial medido respecto del electrodo de referencia (E^m), lo cual es fácil ver de

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{Cu^{II}} - \tilde{\mu}_{e^-}^{Cu^I} = -F(\phi^{II} - \phi^I) = F(\phi^I - \phi^{II}) = F E^m \quad 1.16$$

donde ϕ^{II} y ϕ^I son los potenciales de Galvani de las terminales de Cu, la anterior se transforma en

$$-d\gamma = \Gamma_{1-} d\mu_{s1} + \Gamma_{2-} d\mu_{s2} + \sigma^m d\left(E^m + \frac{RT}{F} \ln\{a_+^{Er}/a_+\}\right) \quad 1.17.a$$

o

$$-d\gamma = \Gamma_{1-} d\mu_{s1} + \Gamma_{2-} d\mu_{s2} + \sigma^m dE_+ \quad 1.17.b$$

donde a_+^{Er} y a_+ son las actividades del catión en el electrodo de referencia y el seno de la solución respectivamente. Se ha considerado al potencial de unión líquida nulo o despreciable.

ii-Electrodo de referencia reversible a un anión

Siguiendo un razonamiento similar al anterior, y considerando que el electrodo indicado es reversible al anión de la sal 2, se obtiene:

$$-d\gamma = \Gamma_{1-} d\mu_{s1} + \left(\Gamma_{2-} - \frac{\sigma^m}{F}\right) d\mu_{s2} + \sigma^m d\left(E^m + \frac{RT}{F} \ln\{a_{2-}^{Er}/a_{2-}\}\right) \quad 1.18$$

con lo cual, y considerando al potencial de unión líquida como antes, es:

$$dE_- = d\left(E^m + \frac{RT}{F} \ln\{a_{2-}^{Er}/a_{2-}\}\right) \quad 1.19$$

donde a_{2-} y a_{2-}^{Er} son las actividades del anión en cuestión en la solución y en el electrodo de referencia respectivamente.

Las ecuaciones 1.17 y 1.18 son manejables en términos experimen-

tales. En ese sentido, las mismas muestran que las únicas magnitudes termodinámicas accesibles son la carga sobre el metal, σ^m , y los excesos superficiales relativos. Mohilner en ref. 99 da la expresión general de la ecuación electrocapilar.

En las ecuaciones 1.17.b y 1.19 aparecen E_+ y E_- respectivamente. Estos se conocen como potenciales reversibles respecto al catión o al anión. Los mismos corresponden al potencial que se mediría con un electrodo de referencia en el cual la actividad del ion en cuestión fuera igual a la del mismo en el seno de la solución de trabajo. Por esta razón la constante de integración de la ec. 1.19 es nula. Entonces

$$E_{\pm} = E^m \pm \frac{RT}{F} \ln(a_i^{Er}/a_i) \quad 1.20$$

donde i es el ion al cual es reversible el electrodo de referencia (E_r).

1.d.5. Variables de concentración

Como se ve en la sección anterior, para determinar los excesos superficiales relativos es necesario encontrar la variación de la tensión interfacial con alguna variable de concentración. Naturalmente surge la actividad de las sales, ya que de la ec. 1.17

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right|_{\mu_j, \dots, E_{\pm}} = \frac{1}{RT} \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_i} \right|_{a_j, \dots, E_{\pm}} = - \Gamma_i \quad 1.21$$

Sin embargo es posible encontrar otras variables de concentración. De hecho, en la mayoría de los estudios, en este tema, realizados a partir de mezclas de electrolitos se han utilizado las fracciones molares a fuerza iónica constante¹²². En este caso la determinación completa de los excesos superficiales relativos requiere, a su vez, la variación de la fuerza iónica⁸⁸. Otras variables de concentración que pueden considerarse son las actividades de las especies iónicas individuales, aunque desde un punto de vista termodinámico estricto estas no son magnitudes accesibles.

1.d.6. La ecuación electrocapilar y las distintas variables de concentración

La ecuación electrocapilar expresada en términos de las actividades de las sales está dada por las ecuaciones 1.17 y 1.18, ya que los $d\mu_{s_i}$ son

$$d\mu_{s_i} = RT d(\ln a_{s_i}) \quad , \quad 1.22$$

por lo tanto a continuación se dan las expresiones para las restantes varia-

bles de concentración mencionadas en la sección anterior:

i- Lakshmanan y Rangarajan ⁸⁸ consideran que la tensión interfacial se puede expresar, sin pérdida de generalidad, como $\gamma = f(\mu_1, I)$ a P, T y variable eléctrica constantes, y para dos sales 1 y 2. En la expresión anterior I es la fuerza iónica en escala molal. En tal situación llegan a:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln m_1} \Big|_{E_+, I} = -(\Gamma_{1-} - \frac{m_1}{1-m_1} \Gamma_{2-}) - 2 \sum_{i=1,2} \Gamma_i (\partial \ln \gamma_{i\pm} / \partial \ln m_1) \Big|_I \quad 1.23.a$$

y

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln I} \Big|_{E_+, m_1} = -(\Gamma_{1-} + \Gamma_{2-}) - \sum_{i=1,2} \Gamma_i (\partial \ln \gamma_{i\pm} / \partial \ln I) \Big|_{m_1} \quad 1.23.b$$

donde m_1 es la fracción molar de una de las sales y $\gamma_{i\pm}$ son los coeficientes de actividad molal medios de las mismas. La resolución de las ecuaciones 1.23 requiere el conocimiento de la variación de esos coeficientes con la molalidad de uno de las sales a I constante, así como la variación de los mismos con la I a una de las molalidades constante. Los autores mencionados dan un método ⁸⁸ para el cálculo de dichas derivadas basado en la relación extendida de Guggenheim para los coeficientes de actividad ⁶⁹ y la regla de Harned ⁷⁵.

ii- Cuando se consideran las actividades de las especies iónicas individuales para un sistema de dos sales con catión común, se ve que sólo dos de las tres actividades mencionadas pueden ser variadas en forma independiente. Se menciona, en la sección 1.d.6., la imposibilidad de calcularlas estrictamente. Sin embargo sí es posible aproximarlas; y considerando que los aniones son las especies superficialmente activas se llega a:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{1-}} \Big|_{E_-, a_{2-}} = -\Gamma_{1-} + \Gamma_+ \frac{\partial \ln a_+}{\partial \ln a_{1-}} \Big|_{a_{2-}} \quad 1.24.a$$

y

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{2-}} \Big|_{E_-, a_{1-}} = \frac{\sigma^m}{F} - \Gamma_{2-} + \Gamma_+ \frac{\partial \ln a_+}{\partial \ln a_{2-}} \Big|_{a_{1-}} \quad 1.24.b$$

en este caso la resolución del sistema se completa utilizando la condición de electroneutralidad, que de acuerdo con las ecuaciones 1.4, 1.5, 1.13 y 1.10, puede escribirse como:

$$-(\sigma^m/F) = \Gamma_+ - \Gamma_{1-} - \Gamma_{2-} \quad 1.25$$

1.d.7. Ecuación electrocapilar y variable eléctrica

Existe controversia a cerca de cual es la variable eléctrica, potencial o carga sobre el metal, más apropiada para interpretar el comportamiento de la interfase cargada^{22 111}. Para los sistemas generados a partir de soluciones eletrolíticas se utiliza en general la segunda, o sea σ^m . En las expresiones de la ecuación electrocapilar previamente presentadas aparece como tal el potencial reversible respecto de algún ión, E_+ o E_- . La transformación de una variable eléctrica en la otra se obtiene a través de la función de Parsons, ξ ¹⁰⁸. Esta se define como:

$$\xi_{\pm} = \gamma + \sigma^m E_{\pm} \quad 1.26$$

Dado que

$$-d\gamma = \sigma^m dE_{\pm} + f \quad 1.27$$

donde f es una función de la variable de concentración en la cual se expresa la ecuación electrocapilar, y teniendo en cuenta que, de 1.26, es:

$$d\xi_{\pm} = d\gamma + \sigma^m dE_{\pm} + E_{\pm} d\sigma^m \quad 1.28$$

se obtiene, con 1.27 :

$$-d\xi_{\pm} = E_{\pm} d\sigma^m + f \quad 1.29$$

Como se ve, este cambio de variable eléctrica no modifica los términos que involucran a la variable de concentración, f . Por esta razón es posible determinar los excesos superficiales relativos tanto a potencial (E_{\pm}) constante o carga sobre el metal (σ^m) constante.

1.d.8. Parámetros de la doble capa

De todas las expresiones de la ecuación electrocapilar se ve que, a P y T constantes, es:

$$-\left. \frac{\partial \gamma}{\partial E_{\pm}} \right|_{\mu} = -\left. \frac{\partial \gamma}{\partial E^m} \right|_{\mu} = \sigma^m \quad 1.30$$

Dado que a composición constante $dE_{\pm} = dE^m$, la variación de la tensión interfacial no es función del electrodo de referencia utilizado. Sí lo es la posición relativa de la curva de dicha tensión (γ) en función del potencial. Esta relación ($\gamma - E$) es conocida como curva electrocapilar. En la misma existe un potencial para el cual la carga del electrodo se anula. Este es conocido como potencial de carga cero (PCC.). Como en el mismo la relación $\gamma - E$ pasa por el máximo, también se lo llama potencial del máximo electrocapilar, E_z .

Como consecuencia de que la interfase se comporte como idealmente polarizable es posible la acumulación de carga eléctrica en cada lado de la misma. Esta lleva asociada una capacidad. Se definen dos tipos de capacidad por unidad de área:

$$i- \text{ la capacidad diferencial } C = \left. \frac{\partial \gamma}{\partial E} \right|_{\mu} = - \left. \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right) \right|_{\mu} \quad 1.31.a$$

y

$$ii- \text{ la capacidad integral } K = \frac{\sigma^m}{E - E_z} \quad 1.31.b$$

Las ecuaciones 1.21 , 1.23 , 1.24 y 1.29 muestran las relaciones que permiten determinar los excesos superficiales relativos a P y T, en función de la variable eléctrica deseada.

1.e. MODELO DE LA DOBLE CAPA

El modelo actualmente aceptado de la doble capa eléctrica divide a la misma en dos zonas: la capa compacta y la capa difusa. Ambas zonas se hallan separadas por un plano, determinado por los centros de los iones solvatados que más se pueden acercar al electrodo, conocido como plano externo de Helmholtz (P.H.E.). Las posiciones promedio de los iones en la zona o capa difusa resulta del balance entre las fuerzas "difusivas" y el campo eléctrico en esta región de la interfase. La capa compacta contiene a la superficie metálica, moléculas del solvente y, en el caso de que exista adsorción específica, iones. El centro de estos últimos iones determina un plano interno en la capa compacta conocido como plano interno de Helmholtz (P.I.H.).²⁸ En la figura 1.1.a se ve un esquema del modelo de doble capa indicado. En la figura 1.1.b se observan los potenciales en el metal (ψ^m), en el P.I.H. (ψ^1), en el P.E.H. (ψ^2) y en la solución ψ^s .

Al considerar la caída de potencial en la interfase (ψ^{m-s}) se ve que

$$\psi^{m-s} = \psi^{m-2} + \psi^{2-s} = \psi^m - \psi^2 + \psi^2 - \psi^s \quad 1.32$$

donde ψ^{m-2} y ψ^{2-s} son las caídas de potencial entre el metal y el P.E.H. , y entre este último y el seno de la solución respectivamente. Derivando respecto a la carga sobre el metal se tiene:

$$\left. \frac{\partial \psi^{m-s}}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu} = \left. \frac{\partial \psi^{m-2}}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu} + \left. \frac{\partial \psi^{2-s}}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu} \quad 1.33$$

donde el subíndice μ indica que la composición debe mantenerse constante en el seno de cada una de las fases. El término de la izquierda corresponde a la in-

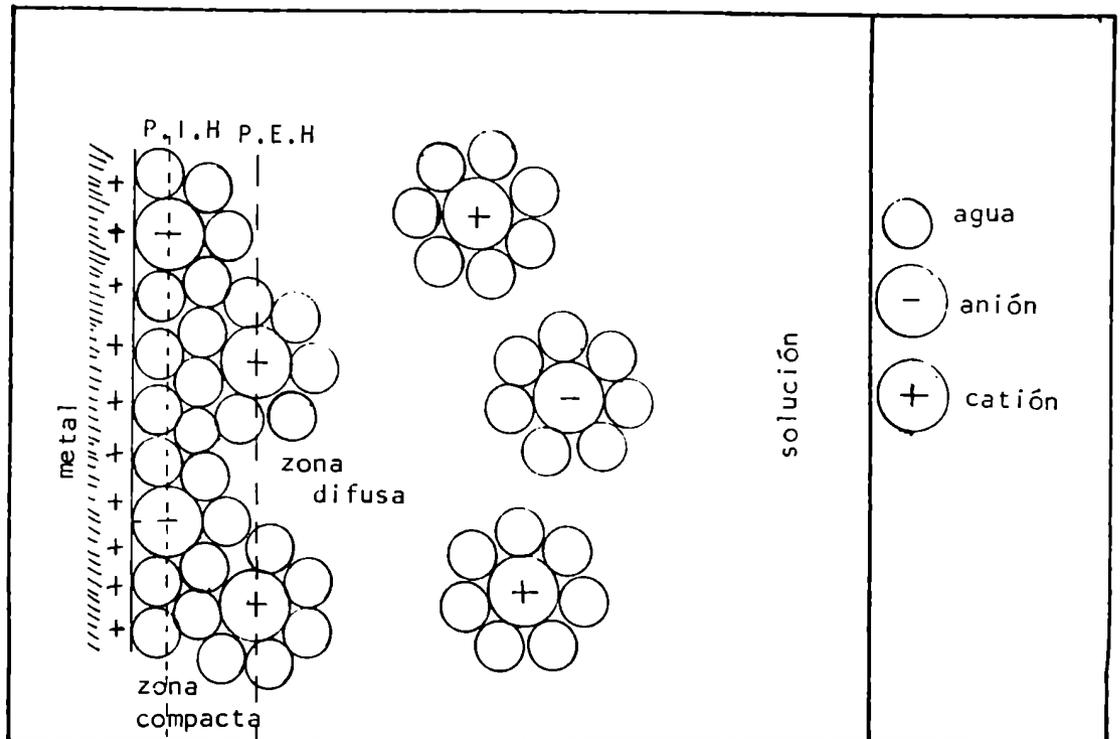


Figura 1.1.a : esquema de la interfase metal-solución electrolítica acuosa.

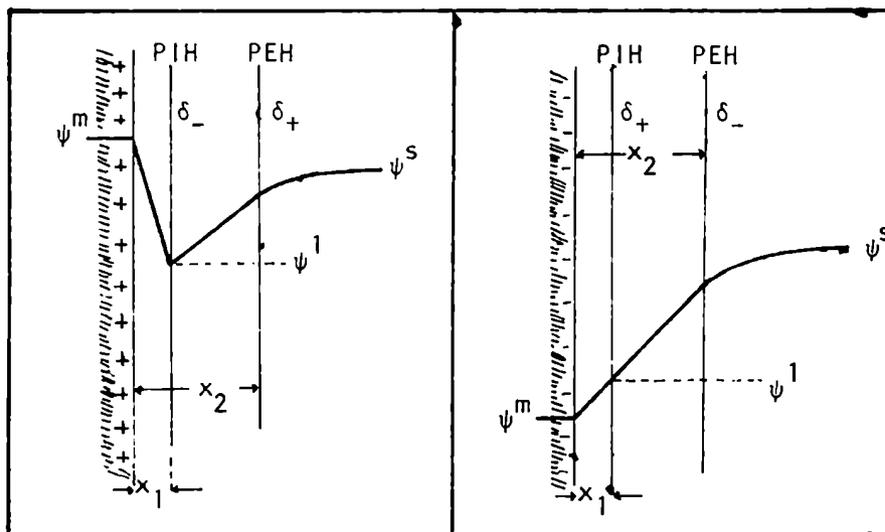


Figura 1.1.b : distancias y potenciales asignados a la interfase metal-solución electrolítica, para distintas densidades de carga sobre el metal y adsorbidas en los distintos planos indicados.

versa de la capacidad de la interfase. La ecuación 1.33 muestra que esta puede ser considerada como la suma de las inversas de dos capacidades: la correspondiente a la capa compacta, $\partial\sigma^m/\partial\psi^{m-2}|_{\mu}$, y la correspondiente a la capa difusa, $\partial\sigma^m/\partial\psi^{2-s}|_{\mu}$. Esto lleva a interpretar, por analogía, a la interfase como dos capacitores en serie. En ausencia de adsorción específica es lógico pensar que ψ^{m-2} es independiente de la concentración y sólo función de la carga σ^m . En este caso la capa compacta sólo está compuesta por moléculas de solvente y la superficie metálica. Por lo tanto la capacidad correspondiente a esta zona también es independiente de la concentración. Grahame⁵² obtuvo evidencias de un cumplimiento satisfactorio de este modelo en ausencia de adsorción específica. Sin embargo para el caso contrario se tiene que:

$$\sigma^1 = -(\sigma^m + \sigma^d) \quad 1.34$$

donde σ^1 y σ^d son las densidades de carga asociadas a la capa compacta y a la difusa respectivamente. Si C es la capacidad de la interfase, de acuerdo con la ecuación 1.33, se llega a:

$$(1/C) = (1/C^1) + (1/C^d) \left(1 + \frac{\partial\sigma^1}{\partial\sigma^m} \right), \quad 1.35$$

teniendo los índices 1 y d el mismo significado que en el caso anterior. Se ve que el modelo de dos capacitores en serie no es en general válido. También, en presencia de adsorción específica, ψ^{m-2} es función de σ^m y de σ^1 , y a través de esta última de la composición de la solución.

1.e.1 Capa compacta

Esta contiene a la superficie metálica y a la zona comprendida entre la misma y el plano externo de Helmholtz (P.E.H.). En la figura 1.1.b se observa, entre otras cosas, las distancias características de la misma: x_1 , la distancia entre el metal y el plano interno de Helmholtz (P.I.H.), y x_2 , la distancia entre aquel y el P.E.H..

El componente principal de la capa compacta, en sentido cuantitativo, es el solvente; al menos en el caso de adsorción de iones. En ausencia de adsorción específica este es el único de los componentes provenientes del lado de la solución. En el caso del agua se demuestra, a partir del estudio de la entropía de formación de la interfase⁷⁶, la existencia de una orientación preferencial de la misma en el potencial de carga cero (PCC.). En efecto, en dicho potencial el agua se encuentra con su átomo de oxígeno "apuntado" preferentemente hacia el metal, y los de hidrógeno hacia la solución. El grado de

esta orientación preferencial varía según la naturaleza del metal¹⁴⁹, y aún para un mismo metal según la cara cristalina en cuestión¹⁴⁹. Esto permite establecer una escala de hidrofiliidades¹⁵³ y muestra una de las conveniencias de trabajar con mercurio, ya que este es un metal líquido. La ruptura de la estructura del agua líquida en la interfase origina una disminución de la constante dieléctrica, ϵ , mayor cuanto más cerca del metal¹⁴⁹⁻¹⁵³. Esta, en la capa interna se la estima en aproximadamente 6¹⁵⁰, mientras que en el seno de la solución es próxima a 78. La constante dieléctrica tiene asignados dos valores en la capa interna a fin de explicar el efecto dieléctrico de una capa de solvatación, de un ión adsorbido por contacto, ubicada entre el P.I.H. y el P.E.H.¹⁰⁰ (ver figura 1.1.b).

Existen diferentes interpretaciones del comportamiento del solvente en la capa compacta o interna. En general estas se refieren al agua. Reeves ha publicado una revisión de las mismas¹³¹. Un punto común a todas ellas es el de proponer la existencia de dipolos orientados por el campo eléctrico de la interfase, pudiendo estar asociados, o no, en grupos de dos o más de ellas¹³¹. A su vez las moléculas del solvente se proponen adsorbidas sobre la superficie metálica química²³ o físicamente¹³¹. Así, por ejemplo, en el modelo de Bockris, Devanathan y Müller¹² las moléculas de agua se representan por dipolos que sólo pueden tomar dos posiciones de orientación: en el mismo sentido que el campo eléctrico, o en el contrario. Bockris y Habib¹⁴ introducen la posible existencia de dímeros adsorbidos y en equilibrio con las moléculas libres y asociadas, tanto de la capa compacta como de la difusa. Las moléculas de agua, en la capa interna, pueden orientarse como en el modelo anterior (BDM). Parsons¹¹³ supone la existencia de grupos de moléculas de agua, de número no especificado, que pueden tener un momento dipolar neto y así orientarse en el campo eléctrico de la interfase. Damaskin²³ introduce la posible existencia de adsorción química del agua. No existe hasta el presente un modelo que pueda considerarse completamente satisfactorio. Los que mejor se ajustan a los resultados experimentales necesitan de suposiciones extras a las obtenidas por aquella vía.

La existencia de adsorción específica implica la presencia de iones en contacto directo con la superficie del metal. Para ello, los mismos, deben perder parcialmente su capa de hidratación. Como se indica en la sección 1.b.2., este tipo de adsorción es presentada en general por los aniones. Sin

embargo Damaskin y colaboradores ^{24 25} postulan la co-adsorción específica de cationes, en la zona anódica ($\sigma^m > 0$), a partir de soluciones no acuosas de electrolitos. Diferentes autores describen el modelo de doble capa eléctrica bajo la consideración de la existencia de adsorción específica simultánea de aniones y cationes ^{24 25}.

Recientes análisis de la contribución del agua a la entropía de formación de la interfase muestran que los iones específicamente adsorbidos asocian a sí mismos un elevado porcentaje de las moléculas de agua pertenecientes a la doble capa compacta ¹²⁶, mientras que las moléculas libres de este solvente mantienen un comportamiento igual al que presentan en ausencia de este tipo de adsorción.

1.e.1.1. Capacidades de la capa compacta

Considerando el esquema de la figura 1.2 se ve que, de acuerdo con el teorema de Gauss, el desplazamiento dieléctrico generado por la carga sobre el metal, σ^m , es:

$$D_0 = \frac{x}{|x|} 2 \pi \sigma^m \quad 1.36.a$$

donde x es la distancia, tomada como positiva desde la superficie del metal hacia la solución. Los desplazamientos dieléctricos originados por el P.I.H. y el P.E.H. son:

$$D_1 = \frac{(x-x_1)}{|x-x_1|} 2 \pi \sigma^1 \quad 1.36.b$$

$$y \quad D_2 = \frac{(x-x_2)}{|x-x_2|} 2 \pi \sigma^2 \quad 1.36.c$$

respectivamente. El campo eléctrico, $V = D/\epsilon$, en la región comprendida entre la superficie sobre el metal y el P.I.H., de acuerdo con el principio de superposición de campos, será:

$$V_1 = (D_0 + D_1 + D_2) / \epsilon_1 = \quad 1.37$$

$$= \frac{x}{|x|} 2 \frac{\pi}{\epsilon_1} \sigma^m + \frac{(x-x_1)}{|x-x_1|} 2 \frac{\pi}{\epsilon_1} \sigma^1 + \frac{(x-x_2)}{|x-x_2|} 2 \frac{\pi}{\epsilon_1} \sigma^2$$

con $0 < x < x_1$, y donde ϵ_1 es la constante dieléctrica asignada a la región en cuestión. Considerando la condición de electroneutralidad, $\sigma^m + \sigma^1 + \sigma^2 = 0$, es

$$V_1 = \frac{2 \pi}{\epsilon_1} (\sigma^m - \sigma^1 - \sigma^2) = \frac{4 \pi}{\epsilon_1} \sigma^m \quad 1.38$$

Similarmente se obtiene para la región comprendida entre el P.I.H. y el P.E.H. la siguiente expresión del campo eléctrico en ella, V_2 ,

$$V_2 = \frac{4\pi}{\epsilon_2} (\sigma^m + \sigma^1) \quad 1.39$$

siendo ϵ_2 la constante dieléctrica asignada a la región comprendida entre los planos indicados.

Normalmente se denomina ψ^u a la caída de potencial en la capa interna, o sea:

$$\psi^u = \psi^{m-2} = \psi^m - \psi^1 + \psi^1 - \psi^2 \quad 1.40$$

Considerando que:

$$\int d\psi = -\int V dx + \text{cte.} \quad 1.41$$

es

$$\psi^m - \psi^1 = V_1 x_1 \quad 1.42.a$$

y

$$\psi^1 - \psi^2 = -V_2 (x_2 - x_1) \quad 1.42.b$$

Entonces, de acuerdo con las ecuaciones 1.38, 1.39, 1.40 y 1.42, se llega a la siguiente expresión para ψ^u

$$\psi^u = 4\pi \sigma^m \left(\frac{x_1}{\epsilon_1} + \frac{x_2 - x_1}{\epsilon_2} \right) + \frac{4\pi}{\epsilon_2} \sigma^1 (x_2 - x_1) \quad 1.43$$

o bien

$$\psi^u = \frac{\sigma^m}{K^{02}} + \frac{\sigma^1}{K^{12}} \quad .$$

Si se considera $\epsilon_1 \approx \epsilon_2 \approx \epsilon_1$, entonces es:

$$K^{02} = \epsilon_1 / 4\pi x_2 \quad 1.44.a$$

y

$$K^{12} = \epsilon_1 / 4\pi (x_2 - x_1) \quad 1.44.b$$

K^{02} es la capacidad integral de la capa compacta ⁵⁴, y K^{12} , también denominada K^n , la de la región comprendida entre el P.I.H y el P.E.H. .Grahame muestra que este modelo, dentro de ciertas limitaciones, concuerda con los resultados obtenidos para KI ⁵⁵ y para $KC1$ ⁶⁴. Lo mismo se observa para otros sistemas^{19,90,98}. Este punto se desarrolla con más detalle en el capítulo IV.

1.e.1.2. Efecto discreto

En el modelo anterior se considera para cada uno de los planos involucrados, la superficie metálica, el P.I.H. Y el P.E.H., que la carga a ellos

asignada se distribuye homogéneamente. Sin embargo las distancias sobre las cuales los campos y los potenciales varían en forma apreciable son de la misma magnitud que el tamaño y separación de los iones y de las moléculas del solvente. Como consecuencia de esta situación el potencial al cual está sometido un ión cuyo centro se halle en el P.I.H. no es ψ^1 , el obtenido considerando una distribución continua de cargas, y conocido como macropotencial. En este caso el potencial al cual está sometido dicho ión se denomina micropotencial^{33 35 60}. Esta situación está esquematizada en la figura 1.2.

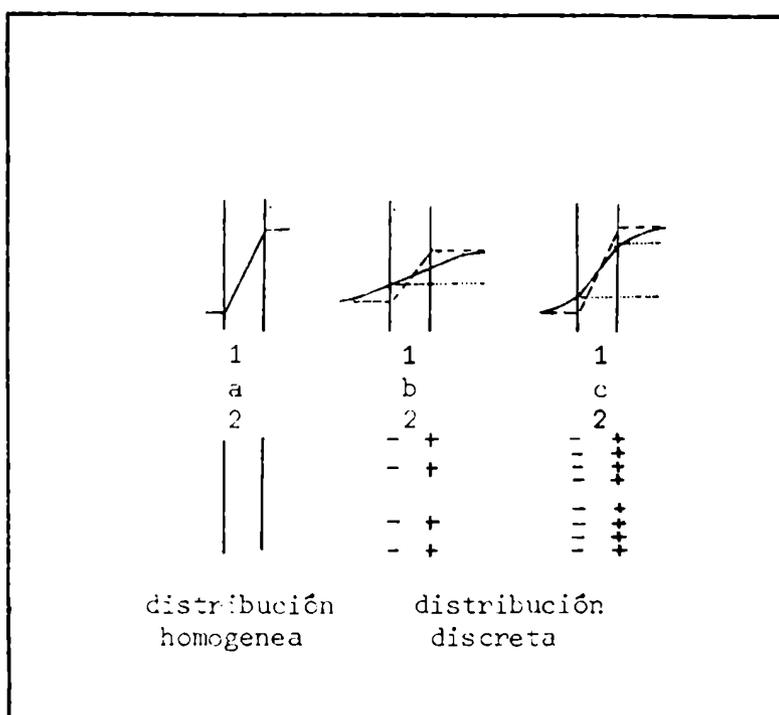


Figura 1.2 : influencia del efecto de carga discreta en la relación potencial-distancia¹⁴². Línea continua: micropotencial en función de la distancia. Línea de rayas: macropotencial en función de la distancia. a 1 2) superficie con la carga uniformemente distribuida. b 1 2) y c 1 2) superficies con cargas discretas, de baja y alta densidad respectivamente. Notese que a medida que aumenta la densidad de carga el micropotencial tiende al macropotencial

1.e.2 Capa difusa

La capa difusa se extiende desde el plano externo de Helmholtz, P.E.H., hasta el seno de la solución, siendo su espesor una función de la concentración ²⁸. El modelo que se aplica a esta región, en forma bastante satisfactoria ⁵², es el formulado por Gouy ⁵¹ y Chapman ¹⁸. Este modelo de la capa difusa considera a la misma en equilibrio electrostático, y a los iones ubicados en ella obedeciendo la ley de distribución de Boltzman. En ésta el único término de trabajo requerido es el del transporte de un ion desde el seno de la solución hasta la interfase. Por otra parte los iones en la capa difusa interactúan con el campo eléctrico como si fueran cargas puntuales y de acuerdo con las leyes de la electrostática clásica.

Stern ¹⁴³ introduce, históricamente, el plano de máxima aproximación al electrodo, como una manera de tener en cuenta el tamaño de los iones. Posteriormente la introducción de los conceptos vertidos a cerca de la capa compacta (en la sección 1.e.1) se llega al modelo actualmente aceptado, y conocido como modelo de Grahame-Stern-Gouy-Chapman (GSGCh), para la interfase cargada.

El modelo de la doble capa difusa de Stern-Gouy y Chapman (SGCh) es utilizado con éxito aún hasta con electrolitos relativamente concentrados ($c > 1M$). Sin embargo existen críticas al mismo basadas en defectos en sus postulados fundamentales. Estas se ven en la sección 1.e.2.1

1.e.2.1 Modelo de Stern-Gouy-Chapman

Los postulados de la teoría de SGCh, parcialmente mencionados ya, son:

- superficie metálica plana.
- existencia de plano de máxima aproximación (P.E.H.)
- distribución de iones según la ley de Boltzman.
- iones puntuales que no interaccionan con el solvente.
- constante dieléctrica invariante.

Por otra parte, la misma, no considera la posibilidad de que ocurra saturación dieléctrica, ni la de que se puedan formar pares iónicos.

Pasando al desarrollo de la teoría en cuestión, se ve que si la energía de los iones es sólo debida a la energía electrostática de la interacción autoconsistente campo-ion, estos están en equilibrio y cumplen con la distribución de Boltzman, entonces:

$$c_i(x) = c_i^S \exp\left\{-\frac{z_i F}{R T} (\psi(x) - \psi^S)\right\} \quad 1.45$$

donde $c_i(x)$ y c_i^S representan el número de partículas por unidad de volumen a una distancia x del plano de máxima aproximación, P.E.H., y en el seno de la solución respectivamente. La distancia desde la superficie metálica hasta el plano mencionado se indica como x_2 . $\psi(x)$ y ψ^S representan los potenciales en las ubicaciones señaladas por sus índices. El término en el exponencial representa RT veces el trabajo para transportar un mol de iones de la especie i desde el seno de la solución hasta una posición x en la capa difusa.

En x , la densidad de carga por unidad de volumen está dada por:

$$\rho(x) = \sum_i z_i F c_i(x) \quad , \quad 1.46$$

y, aplicando la ecuación de Poisson, dada la simetría del sistema, en forma unidimensional:

$$\frac{d}{dx}(\epsilon \frac{d\psi}{dx}) = -\rho(x) \quad , \quad 1.47$$

se llega, junto con las ecuaciones 1.45 y 1.46, a :

$$-V_2 = \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x_2} = \pm 4\pi (2RT/\epsilon)^{1/2} \left\{ \sum_i c_i^S \left| \exp\left(-\frac{z_i F}{R T} \psi^2\right) - 1 \right| \right\}^{1/2} \quad 1.48$$

donde V_2 es el campo eléctrico en el plano 2 (P.E.H.) y $\psi^2 \equiv \psi(x_2)$, el potencial en el mismo. En la deducción que lleva a la ecuación 1.48 se supone que la constante dieléctrica, ϵ , es la misma para cualquier distancia x , y que el potencial en el seno de la solución, ψ^S , es nulo.

Considerando que el P.E.H. es un equipotencial y aplicando la ley de Gauss se obtiene, para un sistema binario con electrolito 1:1 o para sistemas de mezclas de sales 1:1 con catión común, la siguiente expresión :

$$\sigma^{2-s} \equiv \sigma^d = -2(2RT\epsilon c)^{1/2} \sinh\left(\frac{F \psi^2}{2 RT}\right) \quad 1.49$$

donde σ^{2-s} es el exceso de carga en la capa difusa, o carga difusa σ^d , y c es la concentración del catión en el seno de la fase solución, o sea $c = c_+^S$. Definiendo a 1 atm. y 298.15 K :

$$A = \sqrt{(2RT\epsilon c)} = 5.86 c^{1/2} \mu\text{C}, \text{cm}^{-2} \quad , \quad 1.50$$

donde las unidades de micro culombio por cm^2 son válidas si c es la concentración en moles por litro, es:

$$\psi^2 = \frac{2RT}{F} \text{arcsenh}(-\sigma^d/2A) \quad 1.51$$

y teniendo en cuenta que

$$\operatorname{arcsenh}(u) = \ln(u + [u^2 + 1]^{1/2}) \quad , \quad 1.52$$

resulta:

$$\psi^2 = \frac{2RT}{F} \ln(v + [v^2 + 1]^{1/2}) \quad , \quad 1.53$$

donde

$$v = -\sigma^d / 2A \quad . \quad 1.54$$

Las ecuaciones 1.49 y 1.53 (o 1.51) expresan de distintas formas la relación entre el potencial en el plano externo de Helmholtz (P.E.H.) y la carga de la capa difusa σ^d . Esta carga surge de la existencia de adsorción, positiva o negativa, de especies iónicas en dicha región. De las ecuaciones anteriores se obtiene la capacidad diferencial de la capa difusa, C^d , que muestra una dependencia con el coseno hiperbólico del potencial en el P.E.H. :

$$C^d = \frac{\partial \sigma^m}{\partial \psi^2} = (2F^2 \epsilon c / RT)^{1/2} \cosh(F\psi^2 / 2RT) \quad . \quad 1.55$$

De acuerdo con la ec. 1.35 la C^d va a tener peso en la capacidad diferencial total en un entorno de $\psi^2=0$. En la figura 1.3.a se encuentra representada la capacidad así obtenida, y en la 1.3.b la capacidad diferencial total para soluciones de NaF⁵².

Para sistemas binarios se observa que las predicciones de la teoría de la doble capa difusa (SGCh.) son aceptables. Sin embargo existen puntos cuestionables. Entre otros:

i- La verdadera condición de equilibrio electroquímico de la interfase está dado por la constancia del potencial electroquímico de cada especie iónica a través de ella, o sea²⁸ :

$$\tilde{\mu}_i^S = \tilde{\mu}_i(x) \quad 1.56$$

y no la expresión de Boltzman. Más aún, ésta es simplificada, ya que el trabajo requerido para llevar un ión a una determinada posición en la capa difusa es sólo el trabajo electrostático entre la carga del ion y el campo eléctrico, y que los iones son cargas puntuales. Estos ocupan, en la realidad, un volumen finito y pueden ser distorsionados por el campo eléctrico (polarizados)^{11 67 141}. Sin embargo el tener en cuenta esta situación lleva a correcciones que son menores en un orden de magnitud. Por otra parte el término de la derecha de la ec. 1.56 no es fácil de evaluar⁸² ya que no puede ser expandida en la forma convencional.

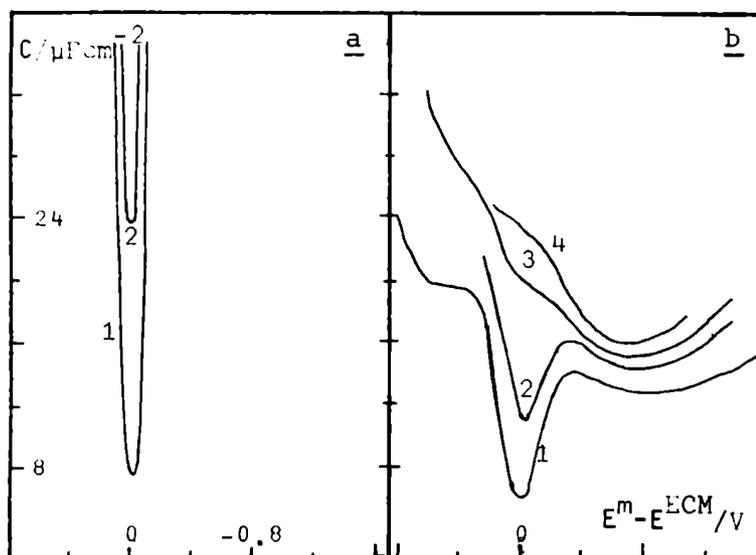


Figura 1.3 : capacidad diferencial de un electrodo en ausencia de adsorción específica. a) capacidad de la capa difusa según la teoría de Gouy-Chapman⁹⁹, b) capacidad total medida para soluciones de NaF^{52 53}. Curvas: (1) 0.001 F, (2) 0.01 F, (3) 0.1 F, (4) 1.0 F de NaF(aq).

ii- No se considera que la constante dieléctrica puede cambiar con la distancia al electrodo, ni que puede existir saturación dieléctrica. Cálculos realizados por Grahame ⁵⁶ muestran que ϵ depende fuertemente del campo eléctrico, que en la interfase puede llegar a ser del orden de varios millones de voltios por cm. Sin embargo el mismo autor ⁵⁷, Hurwitz ⁸² y otros ^{84 95} han llegado a la conclusión de que las modificaciones en la constante dieléctrica por estas causas no afectan seriamente la validez de los cálculos realizados utilizando la teoría de la doble capa difusa.

iii- Uno de los más obvios defectos de la teoría mencionada es el suponer el mismo P.E.H. para todos los iones. Parsons y Trasatti ¹¹⁵ llegan a la conclusión de que las correcciones a introducir por este motivo son poco importantes. Dichos autores a través del estudio del sistema $KCl+MgCl_2$, y de la comparación de los resultados obtenidos para el mismo con los de ambas sales puras, concluyen que la distribución de potenciales en la doble capa difusa es semejante al predicho por la teoría en cuestión. En la figura 1.4 se ven las desviaciones obtenidas para ese sistema y para cada una de las sales puras.

Existen otros puntos cuestionables, como la no consideración de la posible formación de pares iónicos, la consideración del P.E.H. como un equipotencial ¹⁵⁷, el no considerar el papel del solvente y la condición discreta de las cargas. Sin embargo el conjunto de estos efectos llevan a desviaciones como las observadas en la figura 1.4 .

1.e.2.2 Contribución de las distintas especies a la carga difusa

Dado que la adsorción, positiva o negativa, de cada una de las especies iónicas contribuye a la carga asignada a la zona difusa, es:

$$\sigma^d = \sum_i \sigma_i^d \quad 1.57$$

Considerando que:

$$\sigma_i^d = \int_{x_2}^{\infty} z_i c_i^S F \{ \exp[-z_i \frac{F}{RT} \psi(x)] - 1 \} dx \quad 1.58$$

y hallando la relación entre dx y $d\psi$ de la ec. 1.48, se obtiene la siguiente expresión para la carga aportada por cada especie :

$$\sigma_i^d = z_i A_i \left(\exp[-z_i \frac{F}{2RT} \psi^2] - 1 \right) \quad 1.59$$

donde

$$A_i = \sqrt{2RT\epsilon} \left(c_i^S / \sqrt{c} \right) \quad 1.60$$

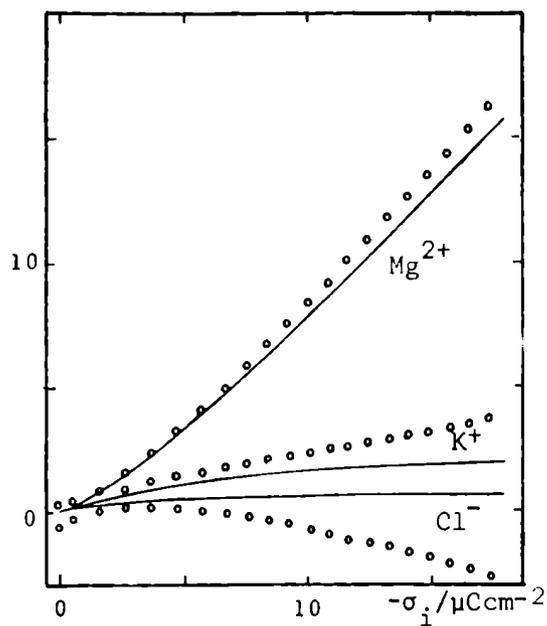


Figura 1.4.a

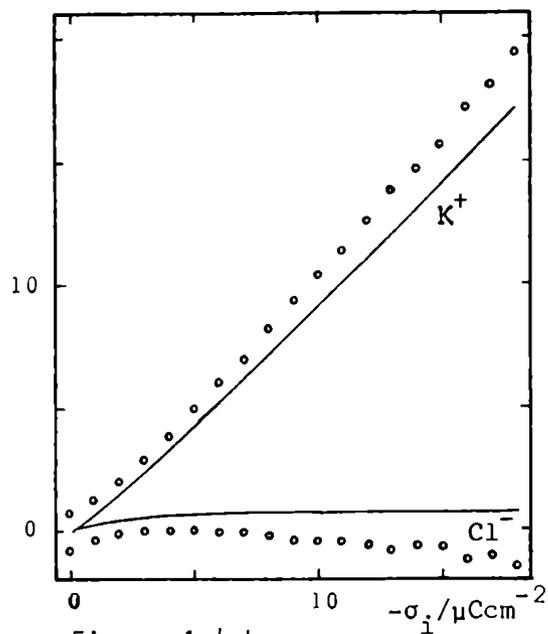


Figura 1.4.b

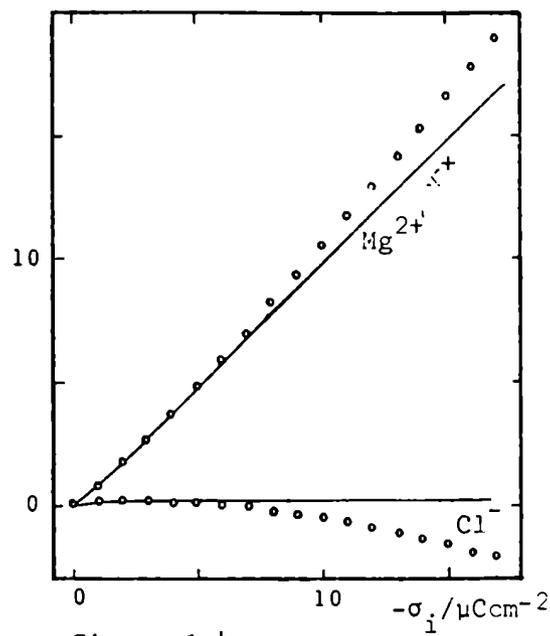


Figura 1.4.c

Figura 1.4 : concentraciones superficiales experimentales (\bullet) y calculadas (---)^{*} de Cl^- , Mg^{2+} y K^+ en: a) 20.8 mF KCl + 5.55 mF MgCl_2 , b) 30 mF KCl y c) 5 mF MgCl_2 ¹¹⁵.

* Cálculos realizados utilizando la teoría de GSGCh, y bajo la suposición de que el Cl^- no presenta adsorción específica en la región catódica.

Teniendo en cuenta las ecuaciones 1.59 y 1.53, se halla una expresión que permite obtener la carga aportada por cada especie iónica a la capa difusa en función de la carga total de esta, σ^d . Explicítamente:

$$\sigma_i^d = z_i A_i \{ (g(v)^{-z_i}) - 1 \} \quad 1.61$$

donde

$$g(v) = v + \{ v^2 + 1 \}^{1/2}, \quad 1.62$$

siendo $v = -\sigma^d/2A$ como lo indica la ec. 1.54.

1.e.3 Distribución de cargas en las distintas zonas de la interfase

El aporte de las distintas especies iónicas a las distintas zonas de la interfase, interpretada esta según el modelo presentado, se puede expresar como:

$$\sigma_i^d + \sigma_i^1 = \sigma_i, \quad 1.63$$

o sea que cada especie contribuye a la capa compacta con σ_i^1 y a la capa difusa con σ_i^d . Utilizando la ecuación 1.61 se halla la relación entre la carga difusa negativa total, σ_-^d , y la carga positiva total en la misma región, σ_+^d ,

$$\sigma_-^d = A \sigma_+^d / (A + \sigma_+^d), \quad 1.64$$

y también

$$\sigma_i^d / \sigma_j^d = A_i / A_j = c_i / c_j. \quad 1.65$$

Los conjuntos de ecuaciones 1.63, 1.65, la ec. 1.64 y la de electroneutralidad (ec. 1.34) permiten hallar la distribución de las distintas especies en la interfase.

De cualquiera de las expresiones de la ecuación electrocapilar es posible obtener la carga sobre el metal como lo indica la ec. 1.30, conocida como ecuación de Lippmann⁹³.

Para completar el conjunto de la información necesaria para resolver el sistema de ecuaciones antes indicado es necesario conocer los σ_i . Experimentalmente sólo son accesibles los excesos superficiales relativos, Γ_i , de cada especie i . Sin embargo estrictamente es:

$$\sigma_i = z_i F \Gamma_i^*, \quad 1.66$$

como se ve de la ec. 1.5. Pero dado que la relación x_{Si}/x_{H_2O} , que en la ec. 1.10 interviene en la relación entre Γ y Γ^* , es en general² pequeña (por ejemplo para una solución .1 molar de un electrolito esta resulta 1/555), se utili-

za normalmente:

$$\sigma_i = z_i F \Gamma_i \quad . \quad 1.67$$

Obviamente esto introduce un error debido a la adsorción del solvente, o una contribución a la carga de esa especie iónica dada por:

$$\sigma_{i,a} = z_i F (x_{Si}/x_{H_2O}) \Gamma_{H_2O} \quad , \quad 1.68$$

que para sistemas binarios es despreciable ⁹⁹ .

1.f. POTENCIAL DE CARGA CERO

El potencial de carga cero (PCC.) , como se define en la sección 1.d.8. , es el potencial para el cual la carga sobre el electrodo es nula, y corresponde siempre al máximo de la curva electrocapilar. El PCC. es una propiedad electroquímica importante del metal, y depende marcadamente del solvente y del electrolito de la solución en contacto con aquel. La posición de este (PCC. o E_z) depende de los siguientes parámetros:

- i- naturaleza del metal.
- ii- naturaleza del solvente.
- iii- naturaleza de las especies presentes en la solución.
- iv- concentración de las especies en solución.

En ausencia de actividad capilar, ausencia de electrolito, el PCC. coincide con el punto nulo, E_n . Este último, entonces, depende sólo de los puntos i y ii enunciados previamente. Frumkin ^{39 40 42} encuentra una correlación entre la función trabajo del metal, ϕ_m , y el PCC.. También Argade y Gileadi ² encuentran en base a cálculos teóricos que el E_n medido respecto a un electrodo de referencia depende de la función trabajo mencionada. La influencia de la naturaleza del metal y del solvente ha sido extensamente analizada por Trasatti ^{150 - 153} .

En cuanto a la influencia de la naturaleza de las especies presentes en solución se observa que el PCC se desplaza hacia potenciales más catódicos a medida que aumenta la capacidad de adsorberse específicamente de las mismas. La relación entre el grado de adsorbabilidad de los aniones ^{123/4} con el valor del E_z ¹⁴⁰ muestra que este es una medida de la magnitud de la adsorción de iones y , o, moléculas cargadas sobre la superficie del electrodo, para un mismo metal y solvente. En el gráfico de la figura 1.5 se observan los PCC en función de la carga específicamente adsorbida, σ^1 , de distintas especies anió-

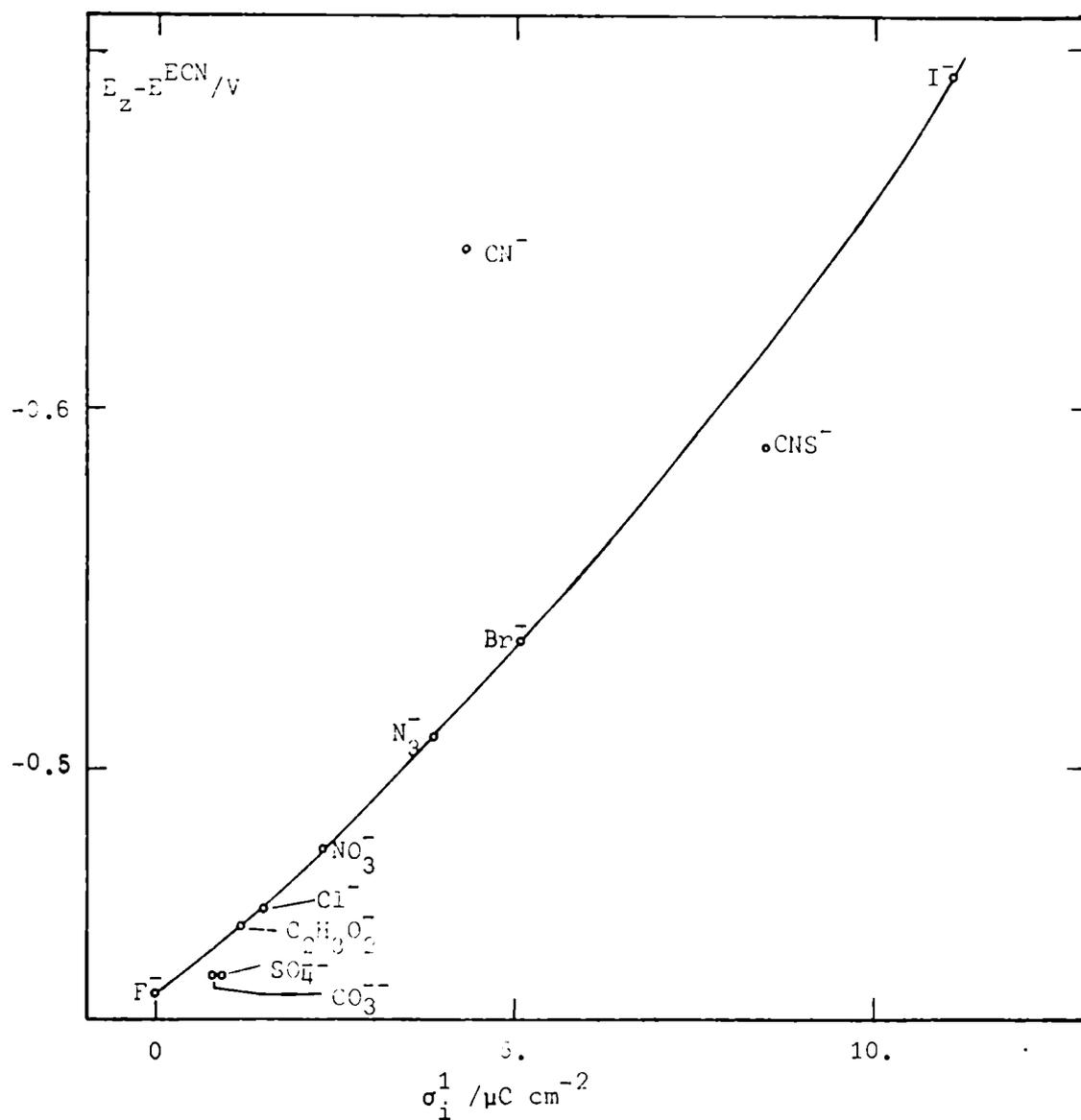


Figura 1.5 : PCC (E_z) en función de la carga específicamente adsorbida de distintos aniones, a partir de soluciones acuosas 1 F .

nicas.

El análisis de la dependencia del PCC con la concentración revela que en ausencia de adsorción específica el mismo, medido respecto de un electrodo de referencia de potencial constante, no se modifica. Por el contrario, en presencia de aquella, se produce un desplazamiento hacia potenciales catódicos que es en general, en el caso de sistemas binarios, proporcional al logaritmo de la actividad iónica media. Este fenómeno se conoce como efecto de Esin y Markov³⁴. Este se trata con mayor detalle en la sección siguiente.

1.f.1 Potencial de carga cero y concentración: Efecto de Esin y Markov

Este efecto, mencionado en la sección anterior, se utiliza como un criterio de adsorción específica¹⁰⁷. La expresión general para el coeficiente de Esin y Markov, respecto de una sal, s_i , y a una carga σ^m , es:

$$\left. \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \mu_{s_i}} \right|_{\sigma^m, \mu_j} = (1/RT) \left. \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \ln a_{s_i}} \right|_{\sigma^m, \mu_j} \quad 1.69$$

i- Sistemas binarios:

Parsons¹⁰⁷ analiza las tendencias generales del coeficiente mencionado (CEM), asumiendo válida la teoría de la capa difusa, en presencia y en ausencia de adsorción específica, para el PCC así como cargas sobre el metal positivas y negativas. Dicho autor muestra que para este tipo de sistemas, y en ausencia de adsorción por contacto, es:

$$\left. \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \ln a_{s_i}} \right|_{\sigma^m=0} = \pm \frac{RT}{2F}, \text{ o } \left. \frac{\partial E^m}{\partial \mu_{s_i}} \right|_{\sigma^m=0} = 0 \quad 1.70.a/b$$

donde E^m es el potencial medido respecto de un electrodo de referencia de potencial constante. Para $\sigma^d \ll -1$ y para $\sigma^d \gg 1$ obtiene que la derivada de la expresión 1.70.a tiende a -1 y a cero respectivamente. Esto se verifica para el caso de NaF como se observa en el gráfico de la figura 1.6.a. Sin embargo, como se ve en la figura 1.6.b, la relación entre el E_{\pm} y el potencial químico de la sal es lineal aún para cargas positivas; siendo las pendientes paralelas para distintas cargas sobre el metal. Esto se debe a la relación entre el CEM y $(\partial \sigma_i^1 / \partial \sigma)_{\mu}$. En efecto, a partir de la ec. electrocapilar, la ec. 1.67 y considerando la igualdad de las derivadas segundas cruzadas, es:

$$F \left. \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \mu_{s_i}} \right|_{\sigma^m} = \left. \frac{\partial \sigma^m}{\partial \sigma} \right|_{\mu} = \left(\frac{\partial \sigma^1}{\partial \sigma^m} + \frac{\partial \sigma^d}{\partial \sigma^m} \right) \Big|_{\mu_{s_i}} \quad 1.71$$

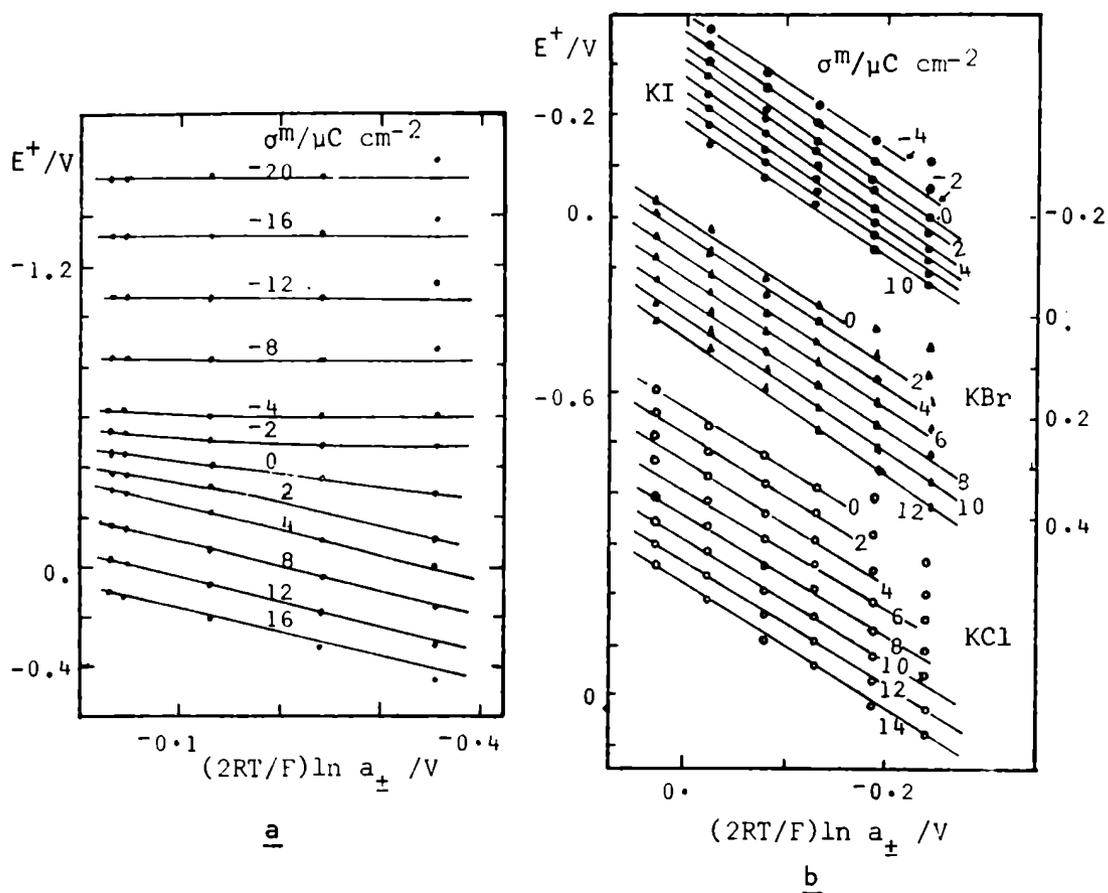


Figura 1.6 : efecto de Esin y Markov . a) en ausencia de adsorción específica (gráfico obtenido a partir de soluciones acuosas de NaF), b) en presencia de adsorción específica, para distintos electrolitos ¹⁰⁷.

La derivada de la carga difusa negativa respecto de la carga sobre el metal, indicada en la ecuación anterior, se puede obtener utilizando la teoría de la capa difusa. Queda entonces claro que el CEM evalúa el grado de variación de la carga adsorbida específicamente con la variación de σ^m . Sólo es índice de la existencia de ese tipo de adsorción el que esta última derivada no sea nula.

ii- Mezclas de electrolitos con catión común

En el caso de mezclas la situación es más compleja, incluso puede no existir adsorción específica de un ión i y ser su CEM distinto de cero, como se muestra más adelante. Seguidamente se analizan los coeficientes de Esin y Markov para las distintas variables de concentración:

- 1- actividades de las sales
- 2- actividades de los aniones.
- 3- fracciones molares y fuerza iónica.

1- La ecuación de adsorción de Gibbs modificada por Parsons (ec. 1.29) puede expresarse, considerando la ecuación 1.67, como:

$$F d\xi_{\pm} = F E_{r\pm} d\sigma^m + \sum_i (\alpha_i^{\pm} \sigma^m + \sigma_{i-}) d\mu_{si} \quad 1.72$$

En esta ecuación, válida para un sistema con catión común, $E_{r\pm}$ es el potencial reversible al ión de referencia r , y α_i^{\pm} toma los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \alpha_i^+ &= 0 \text{ para todo ión } i, \text{ y} \\ \alpha_i^- &= 1 \text{ para el ión de referencia } (i=r), \text{ y cero para los demás.} \end{aligned}$$

Igualando las derivadas segundas cruzadas de la ec. 1.72 se obtiene:

$$F \left. \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \mu_{si}} \right|_{\mu_{sj}, \sigma^m} = \alpha_i^{\pm} + \left. \frac{\partial \sigma_{i-}}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu_{si}, \mu_{sj}} \quad 1.73$$

Se ve que en un sistema mezcla con catión común cuando se utiliza un electrodo reversible al catión se obtiene la misma relación entre el CEM y $\partial \sigma_{i-} / \partial \sigma^m$ que en un sistema binario. No ocurre lo mismo cuando el electrodo es reversible a un anión.

Utilizando el formalismo de la teoría de la doble capa se obtiene (ver apéndice 1) :

$$\left. \frac{\partial \sigma_{i-}^d}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu} = (-c_i^s / 2c) \{ f(v) + 1 \} \left\{ 1 + \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \sum_j \sigma_j^1 \right\} \quad 1.74$$

donde

$$f(v) = v / (v^2 + 1)^{1/2} \quad . \quad 1.75$$

Entonces, de las ecuaciones 1.73 , 1.74 y 1.71 se halla la siguiente expresión para los coeficientes de Esin y Markov :

$$F \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \mu_{s_i}} \Big|_{\sigma^m, \mu_{s_j}} = \alpha_i^{\pm} + \frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma^m} \Big|_{\mu} - (c_i/2c) \{ f(v)+1 \} \left\{ 1 + \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \sum_j \sigma_j^1 \right\} . \quad 1.76$$

La variación del potencial medido respecto de un electrodo de referencia de potencial constante se obtiene considerando la relación entre este potencial (E^m) y el potencial reversible E_{\pm} (ecuación 1.20) :

$$E_{\pm} = E^m \mp (RT/F) \ln a_{r\pm} + \text{cte.} , \quad 1.20$$

donde $a_{r\pm}$ representa la actividad del ion de referencia (el reversible al electrodo utilizado). El paréntesis es utilizado en el subíndice de la actividad con el fin de que no se confunda a esta con la actividad iónica media, a_{\pm} . En sistemas mezcla la suposición habitual, que suele hacerse para electrolitos puros en solución, de que son aproximadamente iguales no es válida. Entonces, con la ecuación 1.20, se tiene:

$$F \left(\frac{\partial E_{\pm}}{\partial \mu_{s_i}} \right) \Big|_{\sigma^m, \mu_{s_j}} = F \left(\frac{\partial E^m}{\partial \mu_{s_i}} \right) \Big|_{\sigma^m, \mu_{s_j}} \mp (\partial \ln a_{r\pm} / \partial \ln a_{s_i})_{\mu_{s_j}} \quad 1.77$$

Resulta así una expresión compleja , ya que la segunda derivada del término de la derecha no es fácil de evaluar, entre los CEM obtenidos para los dos tipos de potenciales determinables.

2- Cuando se consideran como variables de concentración las actividades de las especies aniónicas individuales, con un desarrollo semejante al anterior (ver apéndice 1), se obtiene :

$$F \frac{\partial E_{-}}{\partial \tilde{\mu}_{i-}} \Big|_{\sigma^m, \tilde{\mu}_{j-}} = \alpha_i^{-} + \frac{\partial \sigma_{i-}}{\partial \sigma^m} \Big|_{\tilde{\mu}_{i-}, \tilde{\mu}_{j-}} - (c_i^s/c) f(v) \left\{ 1 + \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \sum_j \sigma_j^1 \Big|_{\tilde{\mu}_{-}} \right\} \quad 1.78$$

y

$$F \left(\frac{\partial E_{-}}{\partial \tilde{\mu}_{i-}} \right) \Big|_{\sigma^m, \tilde{\mu}_{j-}} = \alpha_i^{-} + F \left(\frac{\partial E^m}{\partial \tilde{\mu}_{i-}} \right) \Big|_{\sigma^m, \tilde{\mu}_{j-}} \quad 1.79$$

Como se ve, en este caso, los coeficientes referidos a ambos potenciales (E^m y E_{\pm}) coinciden, salvo para el ion de referencia. La ec. 1.78 está deducida bajo la suposición de que los coeficientes de actividad iónicos individuales de las distintas especies son aproximadamente iguales entre si.

3- Para sistemas mezcla de dos electrolitos con catión común, y a fuerza iónica constante, se obtiene, con consideraciones similares a las realizadas en el punto anterior, la siguiente expresión :

$$\frac{F}{RT} \left(\frac{\partial E_+}{\partial \ln m_{s_i}} \right) \Big|_{\sigma^m, l} = \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \left(\sigma_{i-}^1 - \frac{m_{s_i}}{1-m_{s_i}} \sigma_{j-}^1 \right) \quad 1.80$$

$$\approx \frac{F}{RT} \left(\frac{\partial E^m}{\partial \ln m_{s_i}} \right) \Big|_{\sigma^m, l},$$

donde m_{s_i} es la molalidad de la sal i , y l es la fuerza iónica. Estas igualdades son estrictamente válidas si el coeficiente de actividad del catión no se modifica con la composición a l constante.

Es posible, ahora, con el auxilio de las ecuaciones de los puntos 1,2 y 3, ver las tendencias esperables para las siguientes condiciones en el PCC, y para un sistema mezcla con catión común :

- a- ningún ión presenta adsorción específica.
- b- sólo un anión se adsorbe específicamente
- c- ambos aniones se adsorben específicamente

Dado que los PCC pueden medirse en forma independiente de las curvas capacitivas, el análisis de los CEM a $\sigma^m=0$ y la comparación de los mismos con los resultados obtenidos de aquellas, permite corroborar la consistencia de la información experimental. Considerando, entonces, los puntos enunciados es:

a- bajo la condición indicada se analizan los CEM para las distintas variables de concentración.

Al considerar las actividades de las sales, de la ec. 1.76 se ve que:

$$\frac{\partial E_+}{\partial \ln a_{s_i}} \Big|_{\mu_{s_j}, \sigma^m=0} = \frac{RT}{F} \left(\alpha_i^\pm - \frac{c_i^s}{2c} \right) \quad 1.81$$

ya que $\sum \sigma_{i-}^1 = 0$, la derivada de esta sumatoria también es nula, y para $\sigma^m=0$ es $f(v)=0$ según la ec.1.54. Como se ve, en ausencia de adsorción específica este coeficiente de Esin y Markov no tiende al valor obtenido para sistemas binarios, $\pm RT/2F$. Sin embargo en este caso, y bajo la suposición de que $\gamma_+ = \gamma_{i-} = \gamma_{j-}$, se halla que (ec. 1.77, ap. 3) el CEM determinado con respecto a E^m es nulo como ocurre con soluciones de sales puras. Esto mismo es observado, para ambos tipos de potenciales (E_\pm y E^m), cuando se consideran las otras variables de concentración posibles, como es posible ver de las ecuaciones 1.78, 1.79, 1.80

b- Considerando el caso de que el anión de referencia no se adsorbe, para las actividades de las sales, se halla de la ec. 1.76, considerando que $\sigma_{i-}^1 = 0$ y $\sigma_{r-}^1 = 0$, es:

$$\left. \frac{\partial E_-}{\partial \mu_{sr}} \right|_{\sigma^m, \mu_{si}} = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial E^m}{\partial \mu_{sr}} \right|_{\sigma^m, \mu_{si}} = 0 \quad 1.82$$

En este caso el valor del CEM está dado por el grado de adsorción específica de la otra especie aniónica. Lo mismo ocurre para las otras variables de concentración. Sin embargo, como se ve en el capítulo IV (sección 4.f.), el análisis de los términos correspondientes a cada una de las expresiones del CEM permite obtener conclusiones a cerca del comportamiento del sistema en estudio.

c- En esta situación se obtienen expresiones complicadas que no permiten relacionar en forma simple los CEM con el mayor o menor grado de adsorción específica, o su variación con la carga sobre el metal, de cada una de las especies iónicas en solución.

1.g. ISOTERMAS DE ADSORCION

El potencial electroquímico de una especie iónica i en la interfase se expresa de la siguiente manera:

$$\mu_i^{\Omega} = \mu_i^{0\Omega} + RT \ln f(\Gamma_i) \quad , \quad 1.83$$

donde $\mu_i^{0\Omega}$ representa el potencial electroquímico estándar de la misma en la región en cuestión. Dada la condición de constancia del potencial mencionado, es posible igualar el anterior al correspondiente al seno de la solución, o sea:

$$\mu_i^{0\Omega} + RT \ln f(\Gamma_i) = \mu_i^{0S} + RT \ln a_i \quad , \quad 1.84$$

siendo μ_i^{0S} el potencial electroquímico estándar de la especie mencionada en solución, y a_i y Γ_i su actividad en la solución y su exceso superficial relativo respectivamente. Se define el parámetro β_i como:

$$\beta_i = \exp(-\Delta G_i^0/RT) \quad , \quad 1.85$$

donde

$$\Delta G_i^0 = \mu_i^{0\Omega} - \mu_i^{0S} \quad 1.86$$

es la entalpía libre estándar de adsorción de la especie i . Teniendo en cuenta la ecuación 1.84 y la definición de β_i (ec. 1.85) es fácil ver que:

$$f(\Gamma_i) = a_i \beta_i \quad 1.87.a$$

o bien

$$\Gamma_i = \Gamma_i(\beta_i, a_i) \quad , \quad 1.87.b$$

que es la expresión general de una isoterma de adsorción. El exceso superficial relativo depende, entonces, de la actividad de la especie i en solución y del parámetro β_i . Este último a su vez depende del estado eléctrico de la interfase, de las demás especies iónicas y sustancias presentes en el sistema y de sus características químicas particulares. β_i se expresa en función de la variable eléctrica elegida para el análisis de la interfase.

Las distintas interacciones a las que se ve sometido un ión de la especie de interés en la interfase, son las que determinan el tipo de isoterma a la cual se ajusta la adsorción de la misma. En la tabla 1.1 se muestran las isotermas más comunmente utilizadas ^{28 99}.

A cada isoterma de adsorción le corresponde una ecuación de estado bidimensional. Esta relaciona la presión bidimensional, ϕ , con los excesos superficiales relativos ¹⁰⁹:

$$\phi_i = \phi_i(\Gamma_i) \quad . \quad 1.88$$

La presión bidimensional se calcula, para sistemas binarios, como la diferencia entre la función de Parsons, ξ (ec. 1.26), de aquellos y la misma para un sistema que no presente adsorción específica, ξ^0 . ¹⁰⁶:

$$\phi = \xi^0 - \xi = - \int_{\infty}^{\mu_i} \Gamma_i d\mu_i \quad 1.89$$

Dado que $d\phi = d(\xi^0 - \xi)$, la combinación de una forma explícita de la presión bidimensional con la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 1.29) lleva a una expresión explícita de la isoterma de adsorción (ec. 1.87). Lo anterior implica suponer un modelo en la interpretación del comportamiento de adsorción en la interfase en estudio.

Cuando existe adsorción específica, su contribución a la presión bidimensional, ϕ , es ϕ^1 , y para un sistema multicomponente es:

$$\phi^1 = - \sum_j \int_{\infty}^{\mu_j} \Gamma_j^1 d\mu_j \quad , \quad 1.90$$

a carga sobre el metal constante. Γ_j^1 representa la cantidad específicamente adsorbida, también denominada n_j^1 . Su relación con la carga de la especie j de esa manera adsorbida es:

$$\Gamma_j^1 = n_j^1 = (z_j F)^{-1} \sigma_j^1 \quad 1.91$$

La determinación de ϕ^1 a σ^m constante, a partir de ξ , se logra considerando que, en forma general, es:

$$\xi^0 - \xi_+ = \int d\xi = -\sum_i \int_{\infty}^{\mu_i} n_i^1 d\mu_i - \sum_i \int_{\infty}^{\mu_i} \Gamma_i^d d\mu_i, \quad 1.92$$

donde Γ_i^d es la cantidad adsorbida, de la especie i , en la capa difusa. De la ecuación anterior y de la 1.90 es:

$$\xi^0 - \xi = \phi^1 + I, \quad 1.93$$

donde I es igual al segundo término del lado de la derecha de la igualdad de la ecuación 1.92, y se calcula utilizando el formalismo de la teoría de la capa difusa (SGCh).

En los estudios realizados con sistemas mezcla de electrolitos a fuerza iónica constante y con fluoruro, bajo la suposición de que este no se adsorbe específicamente, se calcula la presión bidimensional originada por los iones presentes en la capa compacta como:

$$\phi_i^1 = \xi_b - \xi, \quad 1.94$$

donde ξ_b es la función de Parsons correspondiente a una solución del electrolito que no se adsorbe en forma específica, y de la misma fuerza iónica que las de las mezclas. En este caso ξ_b (ξ del electrolito base) contiene los términos con que contribuye la capa difusa, o sea la integral I (ec. 1.93) y a ξ^0 . En efecto, de la ecuación electrocapilar (ec. 1.29) es para el electrolito base:

$$d\xi_{b+} = \Gamma_b^d d\mu_{sb}, \quad 1.95$$

ya que $n_b^1 = 0$. Integrando la ecuación anterior:

$$\xi_{b+} - \xi^0 = \int_{\infty}^{\mu_{sb}} \Gamma_b^d d\mu_{sb} = -I_b \quad 1.96$$

La condición de fuerza iónica constante permite suponer que los parámetros de la capa difusa se mantienen constantes al pasar de la solución base a la mezcla. Así la integral I_b es aproximadamente igual a la de la última, I . En este caso la combinación de las ecuaciones 1.96 y 1.94 llevan a la 1.93, la cual define ϕ^1 .

En el caso de existencia de adsorción específica competitiva este planteo debe ser modificado. También deben ser tenidas en cuanta las distintas variables de concentración.

Nombre	Ecuación de estado	Isoterma
Henry	$p = RT \Gamma^i$	$\beta a^S = RT \Gamma^i$
Freundlich	$p = \chi RT \Gamma^i$	$\beta a^S = (\chi RT \Gamma^i)^\chi$
Volmer	$p = RT \Gamma^i / (1 - b \Gamma^i)$	$\beta a^S = RT \Gamma^i \exp(b \Gamma^i / (1 - b \Gamma^i)) / (1 - b \Gamma^i)$
Virial	$p = RT \Gamma^i + g(\Gamma^i)^2$	$\beta a^S = \Gamma^i \exp(2g \Gamma^i / RT)$
Langmuir	$p = -RT \Gamma_S \ln(1 - \frac{\Gamma^i}{\Gamma_S})$	$\beta a^S = \Gamma^i / (\Gamma_S - \Gamma^i)$
Temkin logarítmica	$p = \varepsilon (\Gamma^i)^2$	$\beta a^S = \exp(2g \Gamma^i / RT)$
Frumkin	$p = -RT \Gamma_S (1 - \frac{\Gamma^i}{\Gamma_S})$	$\beta a^S = \Gamma^i \exp(2g \Gamma^i / RT) / (\Gamma_S - \Gamma^i)$

Tabla 1.1 : ecuaciones bidimensionales de estado y sus correspondientes isotermas de adsorción.
 Γ^i : exceso superficial de la especie i. Γ_S : valor de saturación de Γ^i . g: parámetro de interacción.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCION

La determinación de los parámetros termodinámicos necesarios para el estudio de la interfase metal-solución se realiza, clásicamente, a partir de la medición de la tensión interfacial, γ , o bien de la correspondiente a la variación de esta con el potencial en primero o segundo grado, la carga sobre el metal σ^m (ec. 1.30) y la capacidad diferencial C (ec. 1.31.a) respectivamente.

Es importante utilizar un metal que presente un relativamente amplio rango de potenciales en el cual se comporte aproximadamente como idealmente polarizable. Las causas por las cuales dicho metal puede presentar ese comportamiento están indicadas en el capítulo 1, sección 1.c. La amplitud de dicho rango de potenciales depende de la naturaleza química del metal en cuestión, aunque en líneas generales se observa que para metales sólidos el mismo es pequeño⁷², presentando fuera de él una suma de procesos faradaicos y no faradaicos. Esto hace imposible determinar la capacidad diferencial, generada por la carga libre, en forma estricta ya que en este caso es necesario introducir, para ello, un modelo de la interfase con transferencia de carga.

También es conveniente, a fin de simplificar el análisis del sistema, que la superficie metálica sea plana. La teoría de SGCh (sección 1.e.2) está desarrollada bajo dicha suposición. Como se indica en el capítulo 1 (sección 1.b.2) la consideración de la existencia de distintos planos cristalinos^{5 91} y morfología superficiales complica la interpretación del comportamiento del sistema.

El mercurio resulta el metal más apropiado ya que no sólo presenta condiciones óptimas respecto de los puntos observados previamente, sino también respecto a problemas experimentales enunciados más adelante (sección 2. b.) .

2.a. METODOS EXPERIMENTALES

En esta sección se mencionan los métodos experimentales que permiten determinar la tensión interfacial, la carga sobre el metal o la capacidad diferencial de una interfase metal(electrodo)-solución que se comporta

como idealmente polarizable.

Los métodos de medida de la tensión interfacial están basados en principio electrocapilar (electrómetro capilar, peso de la gota y medida del tiempo de goteo) o en el análisis de la forma de la gota del metal líquido.

El método del electrómetro capilar^{93 121} es de muy alta precisión, mejor que el 0.01%, pero su reproducibilidad bajo condiciones óptimas no es mejor que 0.025%, lo que equivale a 0.1 dina cm^{-1} ⁹⁰. Dado que las cantidades derivadas, σ^m y C , dependen de las diferencias de la tensión interfacial, su pequeño error en la medida experimental puede significar un alto porcentaje en el error de aquellas.

Los métodos del tiempo de goteo⁷³ y del peso de la gota²⁷ tienen una precisión del 1%¹⁷, y los valores obtenidos mediante su utilización discrepan con los reportados por otros métodos⁹⁰.

El método de la forma de la gota^{6 121} es de gran exactitud, pero la máxima precisión alcanzada es de 0.2 dina cm^{-1} ¹³⁹.

El método de medida de la carga sobre el electrodo¹⁶ es poco utilizado en la práctica ya que requiere una preparación cuidadosa de las soluciones y del mercurio para evitar corrientes faradaicas. La existencia de las mismas invalida la ecuación básica de dicho método.

Existen métodos de pulso¹²¹ y de corriente alterna^{32 44 121} para la medida directa de la capacidad de la doble capa eléctrica. Entre los primeros se encuentran el de pulso corriente¹²¹, el de potencial⁴⁴ y el culostático. Entre los segundos los más utilizados son el de puente de impedancias y el de detección de variación de fase⁹². De estos últimos, el de puente de impedancias es el más preciso, aproximadamente 0.3%. La precisión con la cual se derivan la tensión interfacial y la carga sobre el metal son del mismo orden ya que las mismas se obtienen por integración. La medida de la capacidad diferencial está basada en el hecho de que la analogía eléctrica de una celda electroquímica, en ausencia de reacción faradaica, está compuesta por elementos puramente resistivos, la resistencia de la solución y la de los electrodos, y por elementos puramente capacitivos, las capacidades de las interfases. Basta el hacer una de ellas muy grande para obtener la restante, como se muestra en la sección 2.c.2.

2.b. INTERFASE MERCURIO SOLUCION

El metal más utilizado para el estudio de la estructura de la in-

terfase metal solución es el mercurio por presentar este una serie de ventajas que se enuncian a continuación ¹⁰⁵:

- i- Presenta una superficie definida desde el punto de vista microscópico, y a los efectos prácticos se la define como plana. Es posible entonces utilizar el modelo de la capa difusa de SGCh ya que él mismo no tiene en cuenta las contribuciones estructurales debidas a las distintas caras cristalinas, granos, bordes, etc., que presenta un metal sólido.
- ii- Tiene un alto sobrepotencial para la descarga de hidrógeno ⁸⁵.
- iii- Disuelve gran parte de los metales en forma de amalgamas, las que siendo diluidas no provocan modificaciones de la superficie metálica. Debido a esta propiedad es posible estudiar la adsorción en la interfase de compuestos provenientes del lado del metal.
- iv- Se comporta como un electrodo idealmente polarizable en un rango de potenciales que se extiende desde 0.4 volts hasta -1.5 volts en soluciones ácidas, y -2.6 volts en soluciones alcalinas y respecto del potencial del electrodo de calomel saturado (ECS). El lado anódico está limitado por la disolución del mercurio ⁵². Sin embargo la amplitud de este rango de potenciales depende de la naturaleza del electrolito, por ejemplo el mismo para el ioduro de potasio es de aproximadamente 1.5 volts mientras que para el cloruro del mismo catión este es de alrededor de 2. volts. Dicho rango también varía con la composición de la solución.
- v- Posee un bajo coeficiente de volatilidad que permite utilizarlo en un amplio rango de temperaturas.
- vi- Dada su condición de líquido puede generar superficies renovables (lo cual es de suma importancia para disminuir la contaminación superficial) y reproducibles ^{78 86}, por ejemplo utilizando un electrodo gotero de mercurio (EGM), o superficies estáticas, como ser charco ¹²⁷ o electrodo de gota colgante ¹⁰³. Las primeras, como se señala arriba, atenúan las interferencias debidas a la adsorción de impurezas, y tienen una geometría conocida que permite determinar su área en función del tiempo y del flujo de mercurio.

2.c. MEDIDA DE LA CAPACIDAD DIFERENCIAL

2.c.1. Elección del método de medida

El método de medida elegido es el de la determinación de la capacidad diferencial de la interfase $\text{Hg}/\text{KI}(\text{aq.})+\text{KCl}(\text{aq.})$ mediante un puente de corriente alterna, utilizando como electrodo de trabajo uno gotero de mercurio (EGM). La obtención de la carga sobre el metal requiere el conocimiento de los potenciales de carga cero (PCC). Los últimos han sido determinados por el método del electrodo de chorro de mercurio⁶³ modificado por Schiffrin¹³⁴. El tratamiento posterior de los datos experimentales requiere del conocimiento de la tensión interfacial en función del potencial. Para ello es necesario conocer el valor de la misma correspondiente a un valor de potencial dado. En general se utiliza el correspondiente al máximo electrocapilar, γ_z . También es posible utilizar el hecho experimental que indica que a potenciales muy catódicos y a igualdad de concentración existe igualdad de tensiones interfaciales (obviamente al mismo potencial) cuando la especie catiónica es la misma¹²¹. Esto se explica sobre la base del cumplimiento de la teoría de la doble capa difusa en dicha zona de potenciales, ya que en la misma no se presenta adsorción específica. De la explicación previa se concluye que es posible ajustar el comportamiento del sistema a las predicciones de dicha teoría en la zona correspondiente¹²¹. La ventaja de este procedimiento radica en que no es necesario conocer el valor absoluto de la tensión interfacial, sino su variación relativa (sección 3.d). En el presente trabajo se han seguido los lineamientos indicados en el último párrafo.

2.c.2. Fundamento del método de determinación de la capacidad

La celda electroquímica utilizada está formada por un EGM sumergido en la solución de trabajo, mezcla acuosa de $\text{KI}+\text{KCl}$, y rodeado por un cilindro hueco de platino platinado. El potencial del EGM se fija respecto de un electrodo de calomel 0.1 normal (EC 0.1N) mediante un potencióstato alimentado externamente. El sistema $\text{Pt}(\text{Pt})/\text{solución}/\text{Hg}$ se asocia, en una analogía eléctrica, a una resistencia y dos capacidades en serie⁵⁹ como se ve en la figura 2.1. Una de estas últimas corresponde a la interfase platino platinado, $\text{Pt}(\text{Pt})$, solución y la otra a la interfase en estudio, $\text{Hg}/\text{solución}$. Dado que el área del $\text{Pt}(\text{Pt})$ es muy grande comparada con la de la gota de Hg, y que la capacidad de cada interfase es proporcional al área de la misma, la capacidad medida es la correspondiente a la segunda de aquellas. En otras palabras, la capacidad to-

tal está dada por:

$$C_T = C_{Pt/sol.} C_{Hg/sol.} / (C_{Pt/sol.} + C_{Hg/sol.}), \quad 11.1$$

donde C_T es la capacidad total medida, y las del lado derecho de la ecuación corresponden a las indicadas en sus subíndices. Si $C_{Pt/sol.}$ es mucho mayor, como ocurre en la experiencia, que $C_{Hg/sol.}$, entonces es $C_T = C_{Hg/sol.}$.

El método de medida consiste en la determinación simultánea de la capacidad de la interfase y del área de la gota, para un tiempo de vida de la misma en el cual aquella pueda conocerse con un error mínimo. Para ello se utiliza un puente de impedancias simétrico en una de cuyas ramas se coloca la celda. La caída de una gota reduce la capacidad al mínimo desequilibrando el puente. En el transcurso del tiempo de vida de la gota (t_g) la señal de desequilibrio pasa por un mínimo. Este se anula a un tiempo t_m de crecimiento de la gota, cuando la impedancia de la rama de compensación se iguala a la de la celda de trabajo. Es posible, entonces, medir la C_T para distintos t_m y para distintos potenciales con una dada composición de la solución. El área correspondiente a un t_m (tiempo de medida) está determinada, suponiendo que la gota de Hg es esférica, por:

$$A = A(t_m) = (6 \sqrt{\pi} / \rho)^{2/3} v^{2/3} t_m^{2/3}, \quad 11.2$$

donde v es el flujo promedio de mercurio a través del capilar y ρ es la densidad del mismo. De esta manera se determina la capacidad diferencial, que no es función del tiempo, como el cociente:

$$C = C_T(t_m) / A(t_m) \quad . \quad 11.3$$

La capacidad así determinada sólo es función de la presión, la temperatura, la composición de la solución y el potencial aplicado. Para soluciones de electrolitos la misma no es función de la frecuencia. Un criterio experimental acerca de la calidad de la medida de la capacidad es que esta no dependa de la anterior. La existencia de procesos faradaicos provocan que la interfase estudiada no se halle en equilibrio, y los mismos son dependientes de la frecuencia. En medidas muy cuidadosas se observa una dependencia de la capacidad con aquella, que algunos autores¹³ la interpretan como debida a efectos de relajación cerca de la superficie del electrodo.

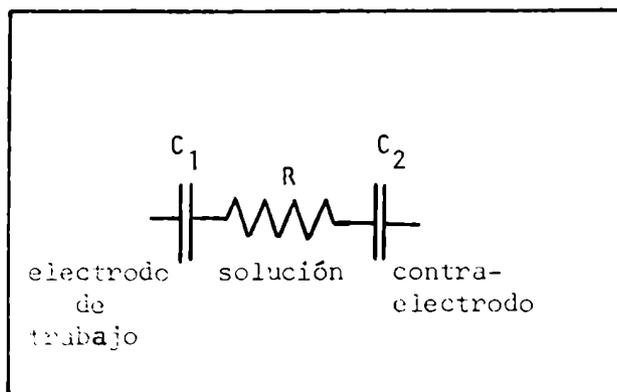


Figura 2.1 : análogo eléctrico de la celda de trabajo. C_1 corresponde a la capacidad de la interfase en estudio, lig-solución, C_2 a la de la interfase solución-Pt(Pt) del contraelectrodo, y R a la resistencia de la solución.

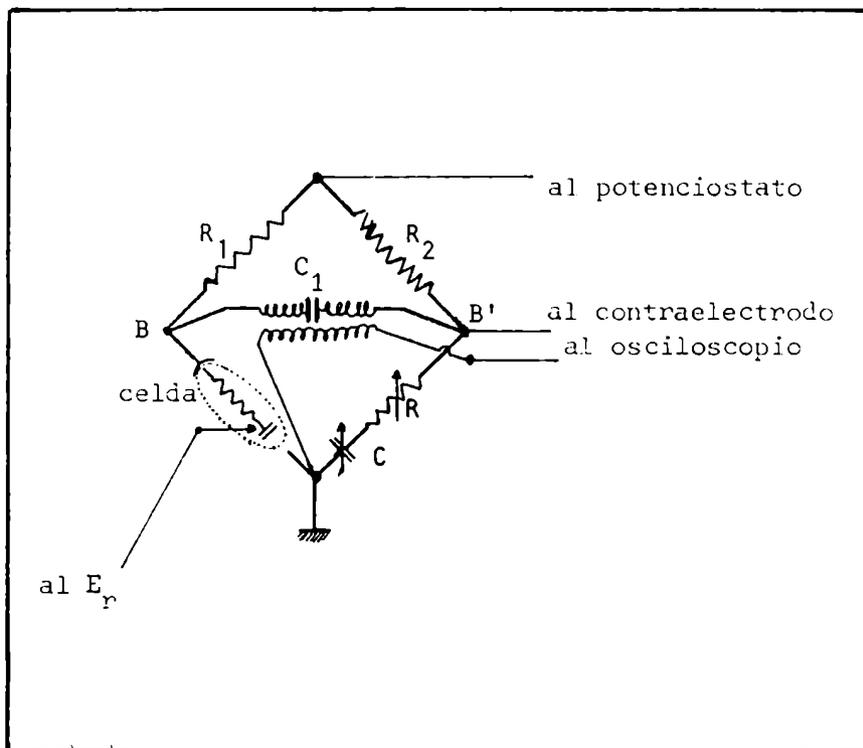


Figura 2.2 : puente de impedancias.

2.d. INSTRUMENTAL

2.d.1. Descripción del circuito utilizado

El circuito de medida es el desarrollado por Paus y Posadas¹¹⁸ y utilizado y descrito por Sosa¹⁴⁰. Consiste de un puente de capacidad y resistencia en serie, alimentado por un oscilador de audiofrecuencias. La salida del puente está conectada a un amplificador selectivo que permite operar a frecuencias de 1KHz o 2KHz, y mejora la relación señal ruido. La brusca variación de la impedancia que produce la caída de la gota (nacimiento de la siguiente) es utilizada para accionar un circuito retardador desde el amplificador selectivo. Este circuito retardador produce un pulso a un tiempo que se regula exteriormente mediante un potenciómetro variable. Este es el tiempo para el cual se establece el equilibrio en el puente, o sea el tiempo de medida t_m . La misma señal que acciona al circuito anterior también lo hace con un contador de tiempo. Este se detiene con el segundo pulso (el generado por el circuito retardador). De esta manera el contador de tiempo registra t_m , que es el que transcurre desde el nacimiento de la gota hasta el punto de equilibrio del puente. La señal de desequilibrio se visualiza en un osciloscopio. La misma es amplificada y enviada a un canal x-t de aquel. Simultáneamente la señal del circuito retardador ingresa en otro canal del osciloscopio. La superposición de ambas señales permite equilibrar el puente al tiempo deseado t_m .

2.d.2 Puente de impedancias

Se utilizó un puente tipo de Sauty serie⁷¹. Este es uno de Wheastone convencional modificado para la medida de la capacidad y la resistencia en serie con corriente alterna. En la figura 2.2 se observa un esquema del mismo. Las condiciones de balance de dicho puente son (ver fig. 2.2) :

$$R = R_C \left(R_1/R_2 \right) \quad 11.4.a$$

y

$$C_T = C_C \left(R_1/R_2 \right) \quad , \quad 11.4.b$$

donde R y C_T son la resistencia y la capacidad medidas, y R_C y C_C son las correspondientes a la celda de trabajo. Como se utilizó $R_1 = R_2$, la capacidad medida coincidió con la de aquella. La máxima sensibilidad del puente se obtiene cuando se cumple que⁷¹ :

$$R_1 = R_2 = (R_C^2 + 1/\{\omega^2 C_C^2\})^2, \quad 11.5$$

siendo ω la frecuencia de medida. Esto lleva a una R_{1-2} óptima de 1000 ohms para ω entre 1 y 2 KHz. De acuerdo con lo indicado se utilizaron para las ramas fijas del puente dos resistencias no inductivas, R_1 y R_2 , de 1000 ohms cada una, y de una precisión de $\pm 0.1\%$. Para la rama de medida del puente se utilizó una resistencia marca Sullivan, no inductiva y variable en pasos de 0.1 ohm hasta un máximo de 1Kohm (la precisión de la misma es de 0.05%), y un capacitor marca Sullivan, de mica, variable en pasos de 10^{-4} microfaradios hasta un máximo de 1.1 micro faradios, y con una precisión de 0.1%. Para la determinación de valores mayores de capacidad se adicionaron, en su oportunidad, y en paralelo al anterior capacitores previamente calibrados, permitiendo estos alcanzar un máximo de 6 micro faradios. La rama restante corresponde a la celda (electrodo de trabajo y contraelectrodo).

El oscilador de audiofrecuencia suministra la señal de medida. Esta se reguló en amplitud a fin de asegurar que la capacidad medida fuera la diferencial, evitando la saturación de dicha señal. La amplitud utilizada fue de alrededor de 25 milivoltios pico a pico. A la salida del oscilador se coloca un capacitor ($0.33 \mu\text{F}$) para evitar la intruducción de corriente continua en el puente. Sosa ¹⁴⁰ en su descripción indica: " la señal de desequilibrio se recoge en un transformador balanceado apantallado (relación 1:1) marca Sullivan (Type AC 300/A). Esto permite mantener las simetrías de las admitancias residuales agregadas en los nodos B y B' ", ver figura 2.2. "El capacitor C_1 ($0.47 \mu\text{F}$) evita la circulación de corriente continua en el primario del transformador. El devanado secundario alimenta en forma simétrica a la entrada del amplificador selectivo. Este amplificador sintonizado asegura la eliminación de señales extrañas de frecuencia distinta a la utilizada en la medición". La disposición de las tierras en el circuito es también la indicada por Sosa ¹⁴⁰.

2.d.3. Circuito de polarización

Para polarizar al electrodo de trabajo respecto del de referencia se utilizó un potencióstato. Esto asegura la no circulación de corriente por el electrodo de referencia, y permite fijar y medir la tensión entre este y el electrodo de trabajo. En la figura 2.3 se ve un esquema del mismo. Basicamente consta de un seguidor de tensión y un comparador. Para el primero se utilizó un amplificador operacional de alta impedancia de entrada (Phillibrick 1020 y Lf

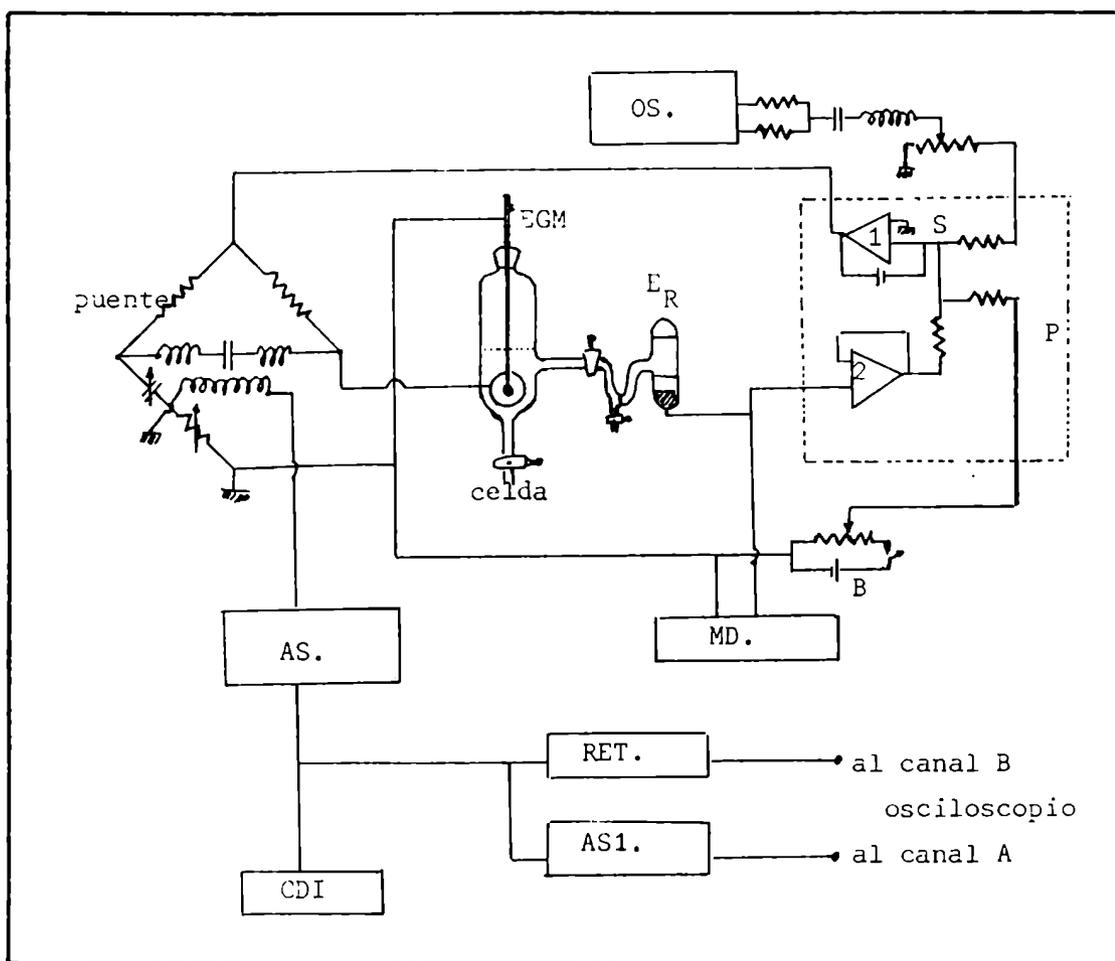


Figura 2.3 : circuito de medida. P: potenciostato, en el 1 indica el comparador y 2 el seguidor de tensión. OS; oscilador de audiofrecuencia. B: batería de 3 V. AS: amplificador selectivo. MD: multímetro digital. CDI: contador digital de intervalos. RET: retardador. AS1: amplificador sepeador.

356). Este se conecta al electrodo de referencia. Para el segundo se utiliza un amplificador operacional 741 . En el punto de suma S (ver fig. 2.3) del comparador entra la señal alterna, la proveniente del seguidor de tensión continua de referencia (tensión de polarización). Esta última se genera con una batería de 3 voltios y un divisor de tensión. Las lecturas del potencial respecto del electrodo de referencia se realizaron con un multímetro digital marca Keithley (modelo 162) con una impedancia de entrada de 10Mohms y que permite lecturas de 0.1 milivoltios.

2.d.4. Determinación del tiempo de equilibrio

Para determinar el tiempo de equilibrio del puente de impedancias (t_m) es necesario hacerlo a partir del nacimiento de la gota (caída de la anterior) . Para este fin se utiliza el pulso originado por la brusca variación de impedancia producida en ese instante. Con este , convenientemente rectificado y conformado, se alimenta un circuito monoestable el cual a su vez dispara el conteo en un medidor digital de intervalos. Después de un tiempo elegido a voluntad el anterior vuelve a su nivel original, emitiendo un pulso que detiene al contador antes mencionado. Desde el punto de vista electrónico esto se realiza de la siguiente manera: la salida del monoestable se conecta mediante un inversor a una compuerta Y , a la misma también se conecta la salida de un oscilador de cristal de cuarzo de 100Kc seg^{-1} , y la salida de dicha compuerta se aplica al contador digital de intervalos. Esto está esquematizado en la figura 2.4.a , y la variación de la señal de salida en cada etapa en función del tiempo en la figura 2.4.b . De esa manera el contador mencionado realiza el conteo mientras el monoestable está accionado. El segundo pulso, indicado en la parte 3 del grafico de la figura 2.4.b , se superpone a la señal de equilibrio, en el osciloscopio, de manera que este corresponda al tiempo deseado. Obviamente es equivalente fijar R y C en la rama variable del puente y determinar y determinar al tiempo para el cual se alcanza el punto de equilibrio, que realizar el proceso inverso, es decir, para un dado valor de t_m determinar los valores de C y R que equilibran el puente.

2.d.5. Celda

Se utilizó una celda de vidrio Pyrex cuyo esquema se observa en la figura 2.5 . El compartimiento central tiene una capacidad de 70 cm^3 . En él se colocan a través del esmeril superior (e_1) el electrodo gotero de mercurio

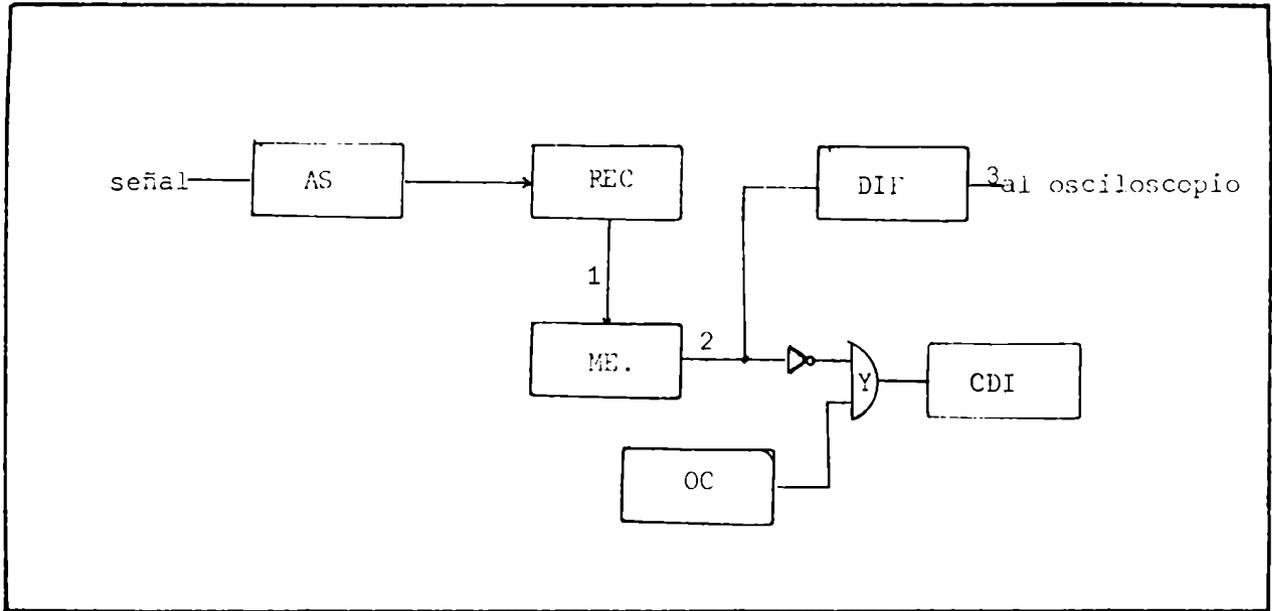


Figura 2.4.a.: circuito para la determinación del tiempo de equilibrio del puente de impedancias. AS: amplificador selectivo, REC: rectificador, ME: monoestable, DIF: diferenciador, OC: oscilador de cristal de cuarzo, Y: compuerta, CDI: contador digital de intervalos.

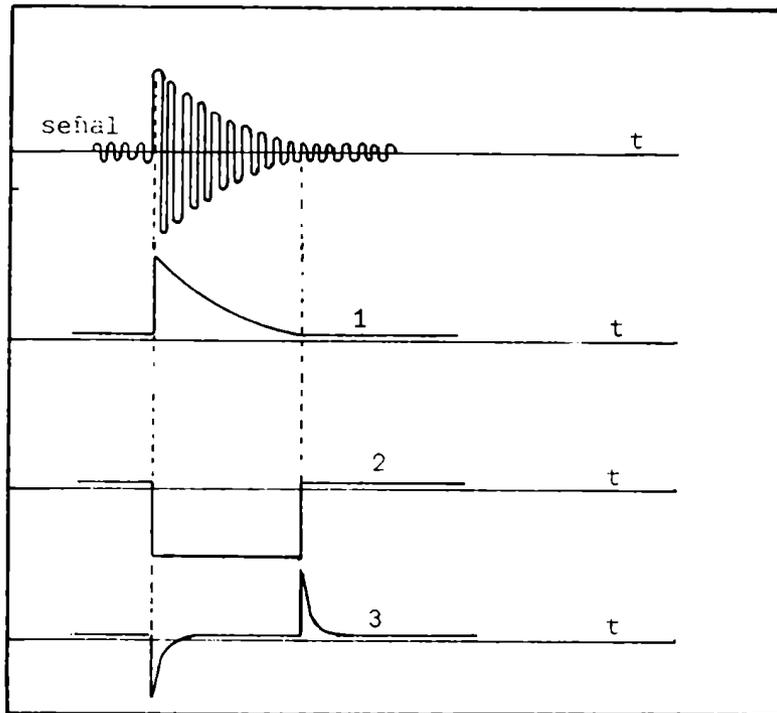


Figura 2.4.b : señal en cada punto, 1, 2 y 3, del circuito de la figura 2.4.a, en función del tiempo.

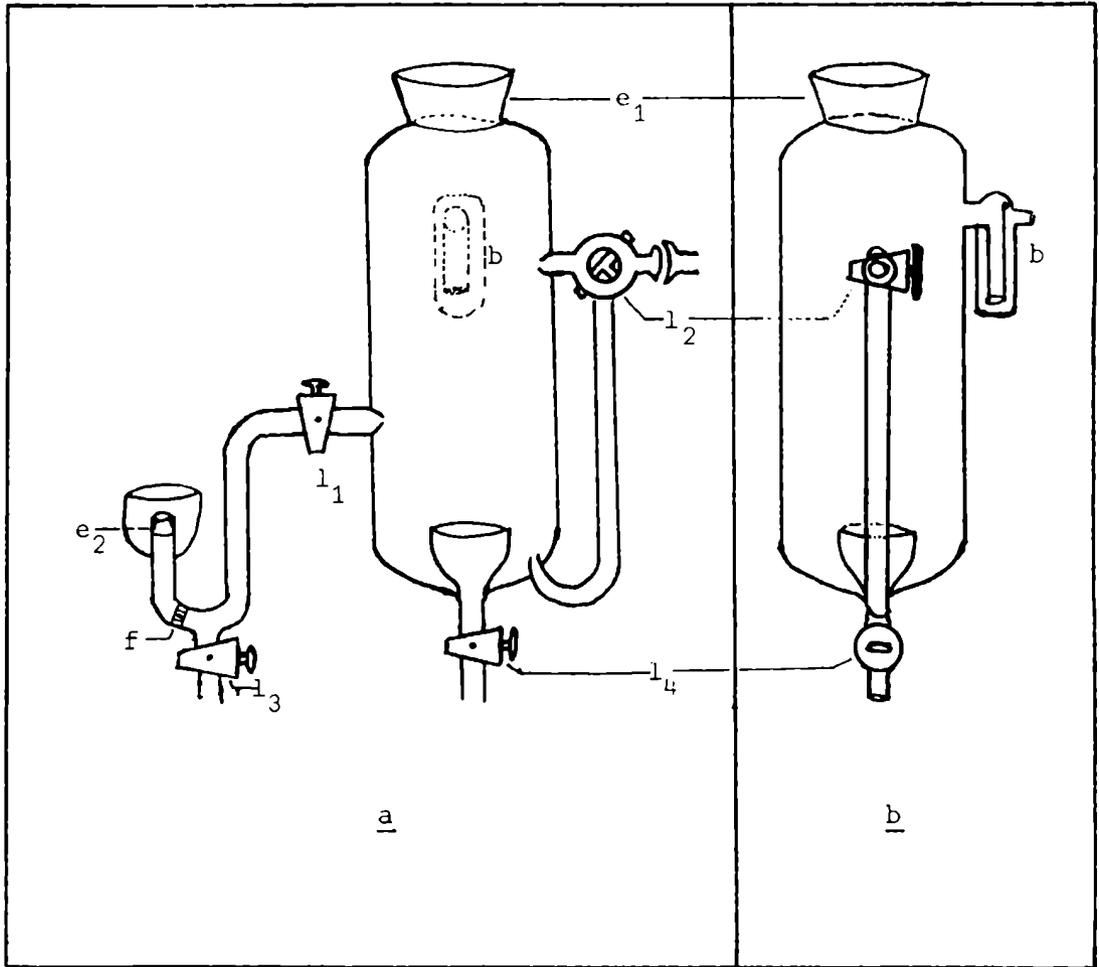


Figura 2.5 : esquema de la celda. a) frente, b) perfil

(EGM) y el contraelectrodo. En la parte inferior de este compartimiento se encuentra un reservorio, en forma de copa, cuya función es la de recoger el mercurio proveniente del EGM. Este está conectado con el exterior mediante una llave (l_4) de teflón, para poder retirar dicho mercurio. Esa operación es necesaria para poder determinar el flujo a través del EGM. La llave l_2 de tres vías permite la entrada y direccionamiento del nitrógeno para desairear la solución. En líneas punteadas está indicada la trampa (b) cuyo fin es el de impedir la penetración de aire a la celda cuando se deja de burbujear N_2 en la misma. La llave l_1 comunica con el electrodo de referencia a través de la placa fritada (f). La llave l_3 es necesaria para poder realizar las operaciones de llenado y vaciado de esta zona. La placa f fue colocada con el fin de minimizar la contaminación del electrodo de referencia por la solución de trabajo y obtener un potencial de unión líquida reproducible. Sobre el esmeril e_2 se coloca el electrodo de referencia.

2.d.6. Electrodos

2.d.6.1. Electrodo de trabajo

2.d.6.1.a. Características

Como electrodo de trabajo se utilizó un gotero de mercurio (EGM), como se indica previamente (sección 2.e.5). Este presenta una superficie renovable de manera tal que la medida se realiza siempre en una superficie nueva, reduciendo la contaminación⁵⁹. Las ventajas de la utilización de mercurio están enunciadas en la sección 2.b.. El EGM, detalladamente estudiado para su uso en polarografía^{78 86}, consiste en un capilar por el cual fluye Hg. En su extremo libre se forman gotas las cuales son el electrodo de trabajo. Los parámetros del mismo son el flujo y el tiempo de goteo. Suponiendo que el primero es laminar resulta, según la ecuación de Pouseuille, que el mismo es proporcional a la diferencia de presión hidrostática entre los extremos del capilar (o presión efectiva, P_{ef}):

$$v = k P_{ef} \quad , \quad 11.6$$

siendo v el flujo y

$$k = \pi r_c^4 \rho / (8 l \eta) \quad , \quad 11.7$$

donde ρ y η son la densidad y viscosidad del mercurio respectivamente, y r_c y

l , el radio del capilar y su longitud respectivamente. La tensión interfacial genera una presión opuesta a la de la columna de mercurio. Esta es conocida como presión inversa, y su expresión es:

$$P_b = 2 \gamma / r_g \quad , \quad 11.8$$

siendo r_g el radio de la gota. Como este último varía constantemente durante el tiempo de vida de la gota, ya que esta crece hasta caer, la presión inversa no es constante. Tampoco lo es la presión efectiva y por ende tampoco el flujo es constante. Para un tiempo de goteo reproducible el flujo promedio es constante. Dicho tiempo es función del potencial aplicado al electrodo. Un cambio de dicho potencial produce una variación en la tensión interfacial, razón por la cual el flujo varía. Esto se deduce al analizar las ecuaciones 11.6 y 11.8. Los intentos de corregir este efecto^{102 137} muestran que este es un problema "difícil de resolver debido a la dinámica del sistema"¹²¹. Es necesario entonces, calcular valores promedio. El error introducido por esta causa se minimiza aumentando la altura de la columna de Hg.

Por otra parte, si se considera a la gota esférica debe tenerse en cuenta que la parte unida al capilar disminuye al área de la misma, siendo la real:

$$A = 2 \pi r_g^2 (1 + \{1 - (r_c/r_g)^2\}^{1/2}) \quad , \quad 11.9$$

donde

$$r_g = r_g(t) = (3 v t / 4 \pi \rho)^{1/3} \quad . \quad 11.10$$

Experimentalmente se obtuvo, para un tiempo t_m que osciló entre el 65% y el 75% del tiempo de vida de la gota (t_g), una relación $r_c/r_g \approx 0.05$. Estudios a cerca de la forma de la gota muestran que la misma no es esférica. Sin embargo "la falta de esfericidad de la misma no es muy importante"⁹⁶. Experimentalmente se encuentra que al área de una gota de volumen V es prácticamente igual al de una esfera del mismo volumen¹³⁸. El error debido a este efecto se minimiza utilizando gotas pequeñas.

Otras fuentes de error son:

i- La posición y, o terminación (corte) del capilar. Debe cortarse y mantenerse en ángulo recto respecto a la dirección del mismo, para que las gotas caigan libremente y sin deformarse¹⁰¹.

ii- Existencia de apantallamiento. Este se produce si el radio externo del capilar es mucho mayor que el interno. En este caso se observa dependencia de la

capacidad medida con la frecuencia ⁵⁹. Sin embargo el error es pequeño para frecuencias menores que 10 KHz¹⁴⁴. La disminución del error introducido por este efecto se logra utilizando capilares de paredes delgadas.

iii- Penetración de solución entre las paredes del capilar y el mercurio. Provoca formación errática de las gotas y hasta ruptura de la columna. Este efecto puede causar dependencia de la capacidad medida con la frecuencia¹²¹ y se minimiza tratando al interior del capilar con compuestos siliconados^{114 119}

2.d.6.1.b. Electrodo utilizado

Teniendo en cuenta las observaciones realizadas en la sección anterior se construyeron electrodos goteros como los indicados en la figura 2.6. Cada uno consta de tres partes. La superior, con un esmeril (e_1) permite la conexión para hacer llegar mercurio desde un reservorio, con otro esmeril (e_2) se coloca dentro del soporte del contra electrodo, y con una conexión lateral de platino se coloca el mismo a tierra. Se realizó parte en vidrio pyrex y parte en vidrio soda, ambas de 5 mm de radio externo, conectadas mediante una junta de vidrio. La parte central es un capilar de vidrio soda (Plowden y Thompson, Inglaterra) de 0.06 mm de radio interno. Este cumple la función de regular el flujo. La parte inferior, de vidrio soda, de 5 mm de radio externo, que se estiró para formar un capilar de paredes delgadas que minimizan el efecto de apantallamiento, regula el volumen de la gota.

Este electrodo se unió, como se indica antes, a un reservorio, el cual contenía mercurio, mediante un tubo de polietileno previamente lavado con agua destilada y secado a 80°C con el pasaje de una corriente de N_2 . De esta forma se pudo regular el tiempo de goteo (t_g) variando la altura de dicho reservorio. Este último siendo de gran volumen, aproximadamente unos 100 cm³, evitó una variación apreciable del nivel de mercurio durante cada experiencia

2.d.6.1.c. Construcción y acondicionamiento

Para la construcción de cada electrodo se tomó un capilar de aproximadamente 0.06 mm de radio interno, como se indica en la sección anterior. Se cerró un extremo con la llama de un soplete alimentado a gas natural y oxígeno. Por el extremo contrario se inyectó N_2 a presión mientras se calentó en forma suave el ya cerrado. De esta forma se logró una burbuja, la cual una vez abierta permitió la unión con el tubo de soda de 5 mm de radio externo (y de paredes delgadas). Se invirtió el capilar y se procedió de la misma manera con el

extremo opuesto al anterior. Luego uno de aquellos se soldó a la parte superior del capilar mediante la unión de vidrio soda-pyrex, y el otro se estiró para formar la parte inferior (ver figura 2.6). Dada la necesidad de lograr diámetros pequeños en el capilar inferior del electrodo, a fin de minimizar los posibles errores indicados en la sección 2.e.6.1.a., se construyeron una cantidad apreciable de los mismos.

Para evitar la penetración de la solución entre las paredes del capilar y el mercurio, se trataron los mismo con una solución de dimetil dicloro silano en tetracloruro de carbono, haciendo penetrar y salir dicha solución mediante el calentamiento y enfriamiento del bulbo que queda entre los capilares de la parte media e inferior del electrodo (b en la fig. 2.6). Luego se secaron en una estufa a 80° - 100° C durante un día o más. Esta operación se realizó tres veces con cada capilar para asegurar un buen cubrimiento de las paredes internas del capilar con ese compuesto hidrófobo.

Posteriormente el extremo del capilar fue cortado de manera que el mismo presentase bordes homogéneos y rectos.

2.d.6.2. Contraelectrodo

Como tal se utilizó un cilindro de platino espectroscópicamente puro, de 0.05mm de espesor, 1 cm de diámetro y 1.5 cm de alto. Para su instalación dentro de la celda se lo colocó en un soporte como se ve en la figura 2.7. Dicho soporte es un tubo de vidrio pyrex con un esmeril en cada extremo, uno para unirlo a la celda y otro para colocar el electrodo de trabajo (e_1 y e_2). Desde el tubo anterior parte otro tubo de diámetro pequeño que su extremo inferior, cerrado, contiene un alambre de platino. A este, que sirve de contacto, está soldado el cilindro de platino. Para aumentar el área del contraelectrodo este se platino siguiendo los métodos habituales¹²¹.

2.d.6.3. Electrodo de referencia

Como electrodo de referencia se utilizó el de calomel 0.1N. Se prepararon electrodos de ese tipo utilizando para ello cloruro de potasio recristalizado, Hg purificado según se indica en la sección 2.f.2, y agua tri-distilada, y siguiendo las técnicas normales⁸³. Un esquema del mismo se ve en la figura 2.8. A pesar de estar protegido por la placa de vidrio fritado, indicado en la sección 2.e.5., se renovó periódicamente la solución de KCl del mismo y se constató el potencial contra electrodos de calomel saturado.

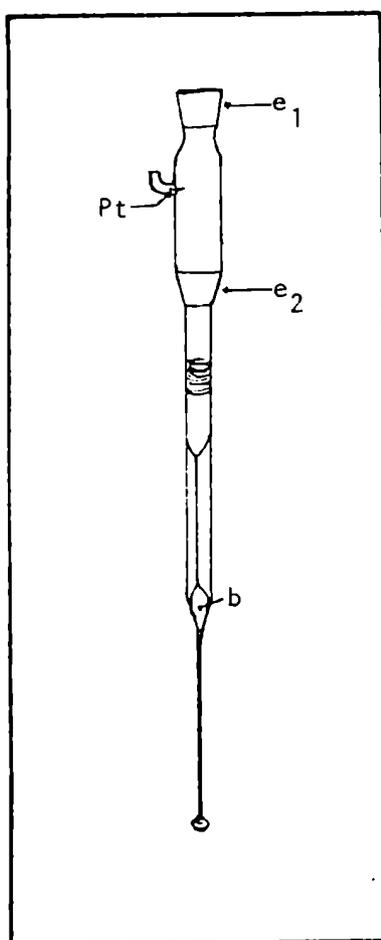


Figura 2.6 : electrodo gotero de mercurio.

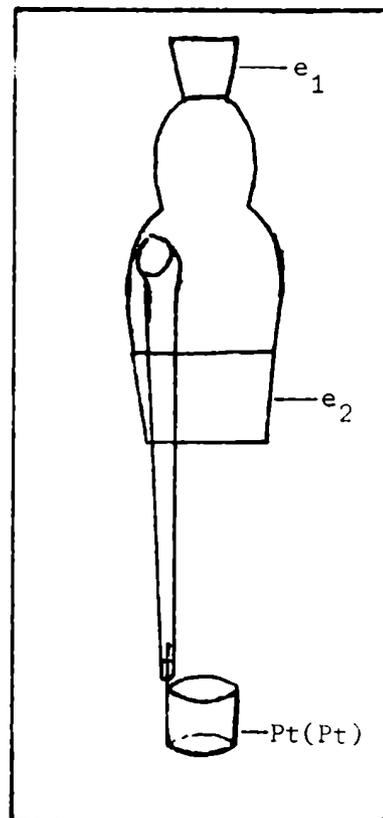


Figura 2.7 : contraelectrodo.

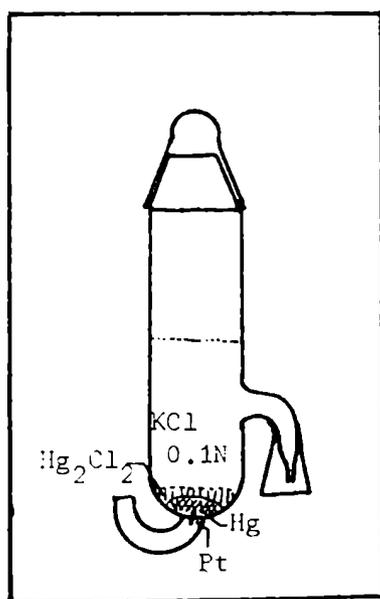


Figura 2.8 : electrodo de referencia (calomel 0.1N).

2.d.6.4. Electrodo de chorro de mercurio

El electrodo de chorro de mercurio se utilizó en la determinación de los potenciales de carga cero (PCC). Dicho potencial se define y describe en la sección 1.f. . La construcción de este tipo de electrodo se realizó como se indica a continuación. Se estiró la punta de un tubo de vidrio pyrex de paredes finas y de un diámetro relativamente pequeño, aproximadamente 3 mm, de manera que por la misma sólo pudieran fluir finisimas gotas de mercurio. En la figura 2.9 se ve un esquema del mismo. El extremo opuesto del tubo antes mencionado se unió a un juego de esmeriles. El e_1 se conectó con el tubo de PVC que se une al reservorio de mercurio, y el e_2 se utilizó para soportarlo sobre la celda. Se utilizó la modificación introducida por Schiffrin¹³⁴, sobre el diseño original⁶³, que consiste en colocar en la punta una pequeña espiral de platino de modo que al salir el Hg tenga mayor dispersión. La conexión se realizó a través de un alambre de Pt, que en la figura 2.9 se indica con c.

2.d.7. Celda para la determinación del PCC

Para la determinación de los PCC se utilizó una celda de pequeña capacidad, alrededor de 20 cm³. Un esquema de la misma se ve en la figura 2.10. Dicha celda consta de un burbujeador, b_1 , un esmeril, e_1 , en el cual se ubica un adaptador, A, que soporta al electrodo de chorro, y otro esmeril, e_2 , separado por una placa de vidrio fritado, f, sobre el cual se ubica el electrodo de referencia.

2.d.8. Termostato

Con el objeto de mantener la temperatura constante durante la experiencia la celda se colocó en un termostato de aire. El mismo¹⁴⁰ consiste en una caja de madera con una puerta de vidrio. Sus dimensiones son 50 cm de lado en la base y 75 cm de alto. Sus paredes internas fueron revestidas con tergopol, cumpliendo este una función de aislante, y luego revestido con una malla de aluminio desplegado a modo de jaula de Faraday para disminuir la influencia de campos eléctricos externos sobre las medidas (ruidos). Un termómetro de contacto conectado a un circuito electrónico regulador (LYP) permite fijar la temperatura deseada. Dicho circuito regula el pasaje de corriente por el calefactor. La homogeneización de la temperatura se logró mediante un ventilador como agitador, alcanzándose una variación máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$.

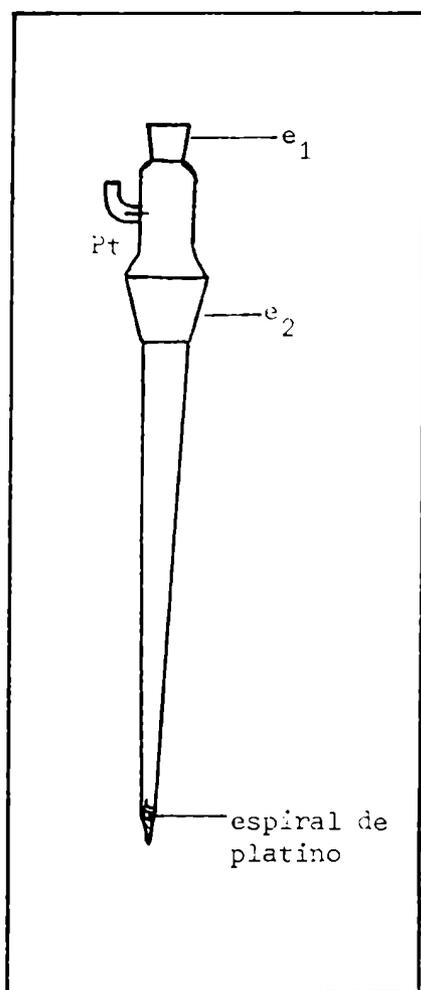


Figura 2.9 : electrodo de chorro de mercurio.

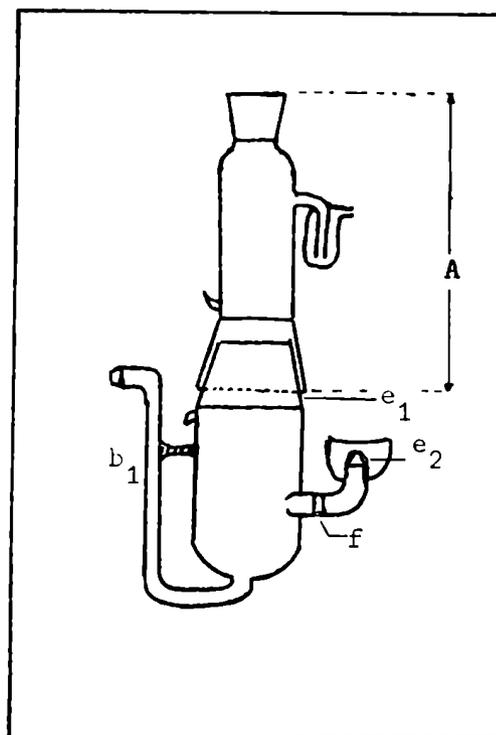


Figura 2.10 : celda para la determinación del potencial de carga cero.

2.e. DROGAS Y SOLUCIONES

2.e.1. Soluciones

Es importante evitar la contaminación de la interfase con impurezas. Estas pueden provocar tanto un proceso de transferencia de carga, haciendo que el electrodo no se comporte como idealmente polarizable, o bien pueden adsorberse haciendo que las propiedades medidas no sean las correspondientes al sistema en estudio. Es necesario entonces contar con drogas la más puras posible. A continuación se indica la calidad de las drogas utilizadas en la preparación de las soluciones de trabajo. Estas, como ya se indicó, son mezclas acuosas de KCl y KI.

El agua utilizada en la preparación de las soluciones fue bidestilada en presencia de permanganato de potasio y en medio básico, con el objeto de destruir la materia orgánica. La tercera destilación se realizó en medio levemente ácido.

El cloruro de potasio, marca Barker, calidad P.A., fue birecristalizado el agua tri-distilada y secado en estufa de vacío a 120°C.

El yoduro de potasio, de la misma marca y calidad que el anterior, se utilizó sin más tratamiento que un secado en estufa de vacío.

Ambas sales fueron mantenidas en un desecador con silicagel.

Las soluciones se prepararon por pesada y en escala molal. Una vez colocadas en la celda, las mismas fueron desoxigenadas ya que el oxígeno puede ser reducido electroquímicamente, sin embargo su presencia no modifica la capacidad medida^{59 118}. Para esto se burbujeó nitrógeno, calidad N-4:99.998%, en forma prolongada antes de comenzar las mediciones. El N₂ se saturó con vapor de agua antes de pasarlo por las soluciones, para evitar la evaporación en ellas.

2.e.2. Mercurio

El mercurio es una droga relativamente fácil de purificar. Los sólidos no disueltos se separan por filtración a través de placas de vidrio fritado o por un papel de filtro al cual se le ha practicado un pequeño orificio. El procedimiento que se utilizó para purificar este metal es el recomendado por Wilkinson¹⁵⁸, y por otros autores⁵⁰.

2.f. METODO DE TRABAJO

Para cada composición del sistema estudiado se realizaron las siguientes operaciones :

i- Lavado de celda: la misma se lavaba sucesivamente con nítrico diluido , solución básica de permanganato de potasio, agua destilada y agua oxigenada en medio ácido. Luego se lavaba con agua destilada y bidestilada repetidas veces. El primer paso permite eliminar posibles residuos de Hg. Los siguientes eliminan los compuestos orgánicos. Posteriormente la celda se enjuagaba con la solución a estudiar. Cumplido esto se procedía al llenado.

ii- acondicionamiento de electrodos: El EGM se hacía gotear en aire previamente a su instalación en la celda para evitar un goteo errático ²⁸ . El mismo y el contraelectrodo eran repetidamente enjuagados con agua bidestilada y, luego con la solución de trabajo.

iii- Desaireado de la solución: con este fin se burbujeaba N_2 en la solución durante aproximadamente una hora. En ese tiempo, además, el sistema alcanzaba el equilibrio térmico.

iv- Determinación del flujo de Hg : el mercurio que se acumulaba en la copa de la celda (ver sección 2.e.5) se extraía por la llave inferior de la celda (l_4 en la figura 2.5). En forma simultánea se ingresaba N_2 sobre la solución para evitar la entrada de aire. Para la obtención del flujo medio se determinaba varias veces el mismo, y en general tratando de abarcar el tiempo de duración de la experiencia. El mercurio extraído se lavaba repetidas veces con agua destilada para asegurar la eliminación de las sales, y luego se hacía lo mismo con etanol para eliminar el agua. Posteriormente se lo secaba con corriente de aire a $60^\circ C$. Se lo llevaba a temperatura ambiente y se obtenía su masa por diferencia de peso. Conocido el tiempo durante el cual se acumulaba el mercurio extraído se determinaba el flujo.

v- Determinación de la capacidad y resistencia totales: se realizaba con la técnica de medida descrita en la sección 2.h .

vi- Concluida la experiencia se enjuagaba con agua bidestilada el EGM aún goteando. En esta situación se lo dejaba secar al aire y, posteriormente, se detenía el goteo de manera tal que no se produjese retroceso del Hg a fin de que no se obstruyese el capilar. La celda y el contraelectrodo eran enjuagados y dejados en agua bidestilada.

2.9. TECNICA DE MEDIDA

La técnica de medida que se utilizó, ampliamente descrita en la literatura^{59 118 121 140}, se describe a continuación.

Primero se sintoniza la frecuencia, según el valor dado al amplificador selectivo, y se calibra la amplitud. Para ello se conecta el oscilador de audiofrecuencia a la base de tiempo del osciloscopio. Para el primer paso se varía la frecuencia hasta que la señal sea máxima. La amplitud se modifica de manera tal que se obtenga la mínima que dispare el circuito de retardo (del orden de 25 mv. pico a pico). Esto se debe a que si la amplitud es muy pequeña el pulso generado por la señal de desbalance, y rectificada, de la caída de la gota no es suficiente para activar a aquel circuito. Una amplitud muy grande provoca distorsiones armónicas¹²¹ que se originan en el hecho de que la capacidad varía con el potencial. La salida de la señal del amplificador selectivo se conecta al canal B del osciloscopio. La señal del monoestable del sistema de medida de tiempo es diferenciada e invertida; luego se la envía al canal A del osciloscopio y al contador de tiempo.

Dadas una R y C en la rama variable (patrón) del puente se observa por el canal B del osciloscopio, para una escala amplia en tiempo y potencial, dos triángulos opuestos por el vértice si para un tiempo dado se alcanza el equilibrio de aquel. Esto se muestra en la figura 2.11. De no ser así se varían R y C hasta obtener los triángulos mencionados. Para observar la señal en un punto estable de la pantalla del osciloscopio es necesario sincronizar el disparo de la misma con el comienzo del barrido por parte de este último. Para determinar el punto de equilibrio con mayor precisión es necesario amplificar la imagen. A medida que se achica la escala de tiempo del osciloscopio se hacen necesarios varios barridos para poder observar la señal de equilibrio. Este inconveniente se soluciona sincronizando el canal A con el B (B retardado por A) de manera tal que sólo aparece la señal en un entorno del pulso de detención del contador, que debe coincidir con el punto de equilibrio. Se trabaja así con escalas de 10 a 20 mv/cm y 5 a 10 ms/cm. Los tiempos de equilibrio se determinan de manera tal que oscilen entre el 65 % y 75% del tiempo de vida de la gota. En esa zona el área crece más lentamente que al principio y la desviación de la esfericidad no es tan grande como a tiempos mayores. Esto permite obtener medidas de mayor calidad.

Para cada composición de la solución se barrió el potencial desde

-1.8 voltios hasta aproximadamente -0.4 voltios (dependiendo de la composición del sistema) variándolo en intervalos de 25 mv. El tiempo de goteo de los EGM osciló entre 9 y 11 segundos, y el retardo entre 6.5 y 8 s. La frecuencia utilizada fue de 1KHz.

2.h. COMPORTAMIENTO DEL EQUIPO

Para comprobar el buen comportamiento del equipo se midieron las capacidades diferenciales de los sistemas Hg/ KCl(aq.) 0.1N y Hg/ KI(aq.) 0.1N a 25°C. Los resultados obtenidos se compararon con los reportados por Grahame⁵⁸ ⁶¹, observándose una discrepancia máxima de un .5%. Esta operación se realizó para cada cambio de EGM. También se verificó la invariancia del punto de equilibrio con la frecuencia midiendo a 2KHz.

2.i. MEDIDA DEL POTENCIAL DE CARGA CERO

Para el posterior análisis de las curvas de capacidad es necesario conocer la constante de integración de la ecuación de Lippmann (ec. 1.30), o sea un valor de coordenadas ($\sigma^m \{E\}, E$). Un punto relativamente fácil de conocer es el correspondiente al par (0, E_z). Se han desarrollado distintos métodos para la obtención del PCC (E_z)⁶³ ¹²¹. Sin embargo los de mayor aplicación son los del electrodo de chorro de mercurio, descrito en la sección 2.e.6.4., y el de integración inversa. Este último se analiza en la sección 3.

2.i.1. Método del electrodo de chorro de mercurio

Este método se basa⁶³ ⁷⁷ ¹¹⁷ en el principio por el cual en un electrodo que se comporta como idealmente polarizable la carga permanece constante para un valor fijo de potencial. Si el electrodo está eléctricamente aislado el mismo debe alcanzar el potencial de carga cero cuando su área se incrementa enormemente. La medida a circuito abierto determina el máximo electrocapilar si la adsorción de las especies estudiadas alcanza el equilibrio, y las reacciones faradaicas son lentas comparadas con la carga de la doble capa. La purificación escrupulosa de las soluciones es esencial para obtener medidas precisas¹²¹. El valor medido varía en función del flujo de mercurio, aumentando al aumentar este hasta alcanzar una meseta. Esta variación inicial se debe a trazas residuales de oxígeno que son difíciles de remover completamente. El O₂ es reducido a un potencial más anódico que el PCC, y el potencial del electrodo se desplaza gradualmente hacia el anterior a medida que el flujo es incrementado.

La ventaja de este método es la fácil operación y la renovación constante de la superficie del electrodo que minimiza la contaminación. Sin embargo surgen inconvenientes al utilizarlo para soluciones muy diluidas conteniendo especies fuertemente adsorbibles. Esto se debe a que el equilibrio de adsorción no alcanza a establecerse en la superficie del electrodo que se expande rápidamente¹²¹.

2.i.2. Método de operación

El electrodo de chorro y la celda utilizada para esta determinación se describen en la sección 2.e.6.4. y 2.e.7. respectivamente. Los mismos se limpiaban como la celda de trabajo y demás electrodos.

Para obtener una variación de la presión de mercurio, que generó un aumento de flujo, se recurrió a aumentar la altura del bulbo y, o a aplicarle N_2 al mismo. Así en cada caso el potencial aumento hasta alcanzar un valor constante o meseta. Esta corresponde al PCC¹²¹.

Las medidas se realizaron con un potenciómetro marca PH-meter 4, y un electrómetro marca Keithley 160; ambos de alta impedancia de entrada, 10^{12} y 10^{14} ohms respectivamente.

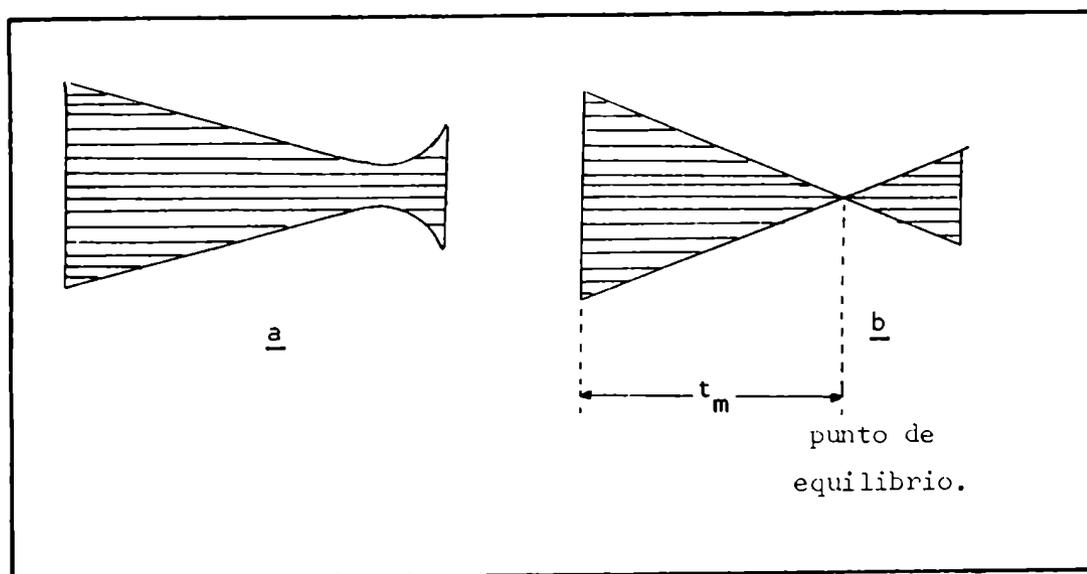


Figura 2.11: señal en el osciloscopio, a) cerca de la condición de equilibrio del puente y b) en equilibrio. t_m : tiempo medido desde el nacimiento de la gota hasta el punto de equilibrio.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

INTRODUCCION

Experimentalmente se midieron las capacidades diferenciales de la interfase mercurio/soluciones mezcla de ioduro y cloruro de potasio acuosas, a 25°C y 1 atmósfera de presión, en función del potencial medido respecto de él del electrodo de calomel 0.1N ; y los potenciales de carga cero bajo las mismas condiciones de P y T , y referidos al mismo electrodo de referencia. Se trabajó con soluciones de distintas composiciones, del sistema anteriormente mencionado, a fin de determinar los excesos superficiales relativos. Esto se amplía en la sección siguiente. Se utilizaron las técnicas experimentales indicadas en el capítulo II. Las condiciones experimentales se resumen en la tabla 3.1 . Posteriormente se indican los cálculos realizados para la obtención de la carga sobre el metal y los excesos superficiales relativos de cada especie iónica.

3.a. SOLUCIONES UTILIZADAS

Las soluciones de trabajo se las puede dividir en dos conjuntos caracterizados por el tipo de variables de concentración utilizada. El primero, conjunto A , utiliza como tal la de las actividades de las sales; mientras que el segundo, conjunto B, las actividades de los aniones ..

En el primer caso, conjunto A, se trabajó sobre tres series de soluciones cada una de actividad de KCl constante y actividad de KI incrementándose en pasos constante de su logaritmo. Este incremento es de 0.4814 . La actividad de KCl en cada serie es , expresadas como actividades iónicas medias, 0.98412 , 0.77360 y 0.06081 . Las anteriores se denominan superior (AS), media (AM) e inferior (AI) respectivamente. En la tabla 3.2 se muestran, entre otros parámetros, las composiciones y las actividades de las mismas.

En el segundo caso, conjunto B, se trabajó sobre tres series de soluciones de actividad de cloruro constante, denominadas en forma similar a las anteriores BS , BM y BI, y actividad de ioduro incrementándose en pasos constantes de su logaritmo. Este incremento es de 0.450 . Las actividades de cloruro de cada una son 0.12067 , 0.770 y 0.04906 respectivamente. En la tabla 3.3 se muestran, entre otros parámetros, las composiciones y actividades

Temperatura : 298.16 °K
Presión : 1 atm.
Flujo medio de mercurio (\bar{v}) : $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$
Tiempo de goteo medio (\bar{t}_g) : 10 s
Electrodo de referencia : calomel 0.1 N.
Límite catódico : -1.8V respecto del electrodo indicado.
Límite anódico : entre -0.375V y -0.475V /Ec0.1N.
Incremento de potencial : -0.025V
Frecuencia de la señal de entrada al puente: 1 KHz
Amplitud de la señal de entrada al puente : 25 mV(p.a p.)
Escala de actividades y concentraciones : molal

Tabla 3.1 : condiciones experimentales del trabajo realizado.

SERIE AI

Sol.	$m_{KCl} 10^2$	$m_{KI} 10^2$	$\gamma_{KCl} 10$	$\gamma_{KI} 10$	$\sqrt{a_{KCl}} 10^2$	$\sqrt{a_{KI}} 10^2$	$-\alpha_{ij} 10^2$
AI1	7.6144	0.2606	7.8531	7.8823	6.0811	1.1291	2.0436
AI2	7.5434	0.4177	7.8472	7.8768	6.0811	1.4364	2.0560
AI3	7.4329	0.6659	7.8378	7.8682	6.0811	1.8272	2.0732
AI4	7.2647	1.0530	7.8230	7.8545	6.0811	2.3245	2.0999
AI5	7.0169	1.6451	7.8001	7.8335	6.0811	2.9571	2.1375
AI6	6.6683	2.5282	7.7654	7.8015	6.0811	3.7618	2.1871
AI7	6.2070	3.8042	7.7144	7.7544	6.0811	4.7855	2.2451
AI8	5.6403	5.5856	7.6423	7.6879	6.0811	6.0877	2.3016
AI9	4.9990	7.9947	7.5454	7.5983	6.0811	7.7444	2.3389

Tabla 3.2.a

SERIE AM

Sol.	$m_{KCl} 10^2$	$m_{KI} 10^2$	$\gamma_{KCl} 10$	$\gamma_{KI} 10$	$\sqrt{a_{KCl}} 10^2$	$\sqrt{a_{KI}} 10^2$	$-\alpha_{ij} 10^2$
AM1	9.9559	0.2099	7.6897	7.7304	7.7360	1.1291	2.2541
AM2	9.8983	0.3376	7.6855	7.7265	7.7360	1.4364	2.2580
AM3	9.8075	0.5413	7.6787	7.7599	7.7360	1.8272	2.2640
AM4	9.6661	0.8632	7.6682	7.7105	7.7360	2.3245	2.2730
AM5	9.4509	1.3653	7.6515	7.6951	7.7360	2.9571	2.2859
AM6	9.1336	2.1340	7.6257	7.6714	7.7360	3.7618	2.3030
AM7	8.6868	3.2818	7.5869	7.6356	7.7360	4.7855	2.3226
AM8	8.0945	4.9428	7.5304	7.5835	7.7360	6.0877	2.3393
AM9	7.3655	7.2659	7.4520	7.5111	7.7360	7.7444	2.3419

Tabla 3.2.b

SERIE AS

Sol.	$m_{KCl} 10^2$	$m_{KI} 10^2$	$\gamma_{KCl} 10$	$\gamma_{KI} 10$	$\sqrt{a_{KCl}} 10^2$	$\sqrt{a_{KI}} 10^2$	$-\alpha_{ij} 10^2$
AS1	13.034	0.1692	7.5016	7.5552	9.8412	1.1291	2.3407
AS2	12.988	0.2728	7.4988	7.5526	9.8412	1.4264	2.3411
AS3	12.914	0.4388	7.4942	7.5484	9.8412	1.8272	2.3417
AS4	12.797	0.7036	7.4870	7.5417	9.8412	2.3245	2.3424
AS5	12.615	1.1222	7.4755	7.5312	9.8412	2.9571	2.3432
AS6	12.338	1.7755	7.4576	7.5146	9.8412	3.7618	2.3435
AS7	11.929	2.7764	7.4301	7.5648	9.8412	4.7855	2.3415
AS8	11.353	4.2619	7.3891	7.4514	9.8412	6.0877	2.3336
AS9	10.587	6.4381	7.3305	7.4514	9.8412	7.7444	2.3126

Tabla 3.2.c: composiciones, coeficientes de actividad (γ_{si}), actividades y coeficientes de Harned (α_{ij}) correspondientes a las soluciones del conjunto A.

SERIE BI

Sol.	$m_{KCl} 10^2$	$m_{KI} 10^2$	$\gamma_{KCl} 10$	$\gamma_{KI} 10$	$a_{Cl^-} 10^2$	$a_{I^-} 10^2$	$-\alpha_{ij} 10^2$
BI6	6.1380	0.4560	7.934	8.050	4.9059	0.3662	2.140
BI8	6.1900	1.1320	7.925	7.959	4.9059	0.9010	2.160
BI10	6.3090	2.8350	7.779	7.816	4.9059	2.2161	2.222
BI12	6.5440	7.2160	7.498	7.551	4.9059	5.4490	2.320

Tabla 3.3.a

SERIE BM

Sol.	$m_{\text{KCl}} 10^2$	$m_{\text{KI}} 10^2$	$\gamma_{\text{KCl}} 10$	$\gamma_{\text{KI}} 10$	$a_{\text{Cl}^-} 10^2$	$a_{\text{I}^-} 10^2$	$-\alpha_{ij} 10^2$
BM1	10.00	0.049	7.697	7.737	7.6940	0.0386	2.244
BM2	10.00	0.078	7.695	7.734	7.6940	0.0605	2.244
BM3	10.00	0.123	7.692	7.733	7.6940	0.0950	2.244
BM4	10.00	0.193	7.687	7.728	7.6940	0.1490	2.244
BM5	10.01	0.302	7.679	7.721	7.6940	0.234	2.244
BM6	10.02	0.475	7.677	7.720	7.694	0.367	2.243
BM7	10.04	0.747	7.662	7.705	7.694	0.576	2.243
BM8	10.07	1.171	7.641	7.686	7.694	0.903	2.241
BM9	10.12	1.850	7.605	7.653	7.694	1.416	2.237
BM10	10.19	2.920	7.539	7.640	7.694	2.221	2.230
BM11	10.31	4.630	7.460	7.519	7.694	3.483	2.221
BM12	10.52	7.400	7.315	7.385	7.694	5.462	2.249

Tabla 3.3.b

SERIE BS

Sol.	$m_{\text{KCl}} 10^2$	$m_{\text{KI}} 10^2$	$\gamma_{\text{KCl}} 10$	$\gamma_{\text{KI}} 10$	$a_{\text{Cl}^-} 10^2$	$a_{\text{I}^-} 10^2$	$-\alpha_{ij}$
BS6	16.510	0.497	7.331	7.396	12.067	0.367	2.310
BS8	16.590	1.229	7.291	7.359	12.067	0.901	2.300
BS10	16.762	3.047	7.200	7.274	12.067	2.216	2.250
BS12	17.130	7.654	7.062	7.146	12.067	4.451	2.110

Tabla 3.3.c

de las mismas . Las concentraciones y las actividades estan dadas en escala molal.

Para ambos conjuntos y para cada una de las series se numeran las soluciones con números enteros comenzando desde la más diluida en IK . De esta manera las soluciones de igual serie, es decir de igual actividad en la variable que depende de cloruro, tienen igual letra y distinto número, y las soluciones de igual actividad en la variable que depende de yoduro tienen igual número y distinta letra. Por ejemplo las soluciones indicadas como AS4 , AM4 y AI4 , pertenecen al conjunto en el cual se consideran las actividades de las sales y las tres tienen igual actividad de KI . Y las indicadas como AS4, AS5, etc., tienen todas igual actividad de KCl.

En resumen, en un plano formado por los potenciales químicos (o electroquímicos) de las sales o de los aniones, según la variables de concentración que se considera, las composiciones elegidas determinan puntos equiespaciados en las direcciones paralelas a sus ejes.

3.a.1. Cálculo de las composiciones

El cálculo de las molalidades de las sales para un par de actividades de las mismas, (a_{KI}, a_{KCl}) , previamente determinado no es inmediato. Para ello es necesario conocer los coeficientes de actividad, γ_{Si} , de cada sal i . Ellos son función de la fuerza iónica, I , que en este caso es la suma de las molalidades, m_{Si} , de ambas sales, y de la composición de la solución⁷⁵ . Dado que la fuerza iónica no es constante, para cada valor de la misma se obtienen los coeficientes de actividad de las sales puras en solución, γ_{Si}° , y se aplica la regla de Harned⁷⁵ para obtener los γ_{Si} . La regla mencionada, si bien es válida para I constante , también lo es para cada uno de los distintos valores de I que se consideren. Dados un par de molalidades, y determinados los coeficientes de actividad en la mezcla, se calculan las actividades correspondientes según:

$$a_{KI} = m_{I^-} m_{K^+} \gamma_{I^-} \gamma_{K^+} = m_{I^-} I \gamma_{KI} \quad \text{III.1.a}$$

y

$$a_{KCl} = m_{Cl^-} m_{K^+} \gamma_{Cl^-} \gamma_{K^+} = m_{Cl^-} I \gamma_{KCl} \quad , \quad \text{III.1.b}$$

donde

$$I = m_{Cl^-} + m_{I^-} = m_{KCl} + m_{KI} \quad , \quad \text{III.2}$$

siendo a las actividades, y m las molalidades de las distintas especies . γ_{I^-} , γ_{Cl^-} y γ_{K^+} representan los coeficientes de actividad de las especies iónicas

individuales. Se repite el proceso hasta hallar el par (m_{KI}, m_{KCl}) que corresponda a las actividades inicialmente propuestas.

A los efectos de obtener las molalidades correspondientes a cada uno de los pares (a_{KI}, a_{KCl}) planificados, se realizó un programa que para un dado par de molalidades determina por interpolación los γ_i^0 , a partir de ellos y aplicando la regla de Harned calcula los coeficientes de actividad en la mezcla. Con esto, y utilizando las ecuaciones III.1, obtiene el par de actividades correspondiente a las molalidades propuestas. Analizando la diferencia entre las actividades así calculadas y las planificadas propone un nuevo par de molalidades y repite el proceso. De esta manera itera el número de veces necesario como para hacer mínima esa diferencia. Los coeficientes de Harned, α_{ij} , los calcula según lo propuesto por Rosseinsky y Hill¹³³. La obtención de estos coeficientes, así como los de actividad, se detalla en la sección siguiente.

3.a.1.1. Coefficientes de actividad

Al coeficiente de actividad de una sal en una mezcla se puede acceder mediante la relación de Guggenheim^{69 89} :

$$\ln \gamma_{si} = -A \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + \sum_a B_{ca} m_a + B_{ca} m_c, \quad \text{III.3}$$

siendo a y c los índices correspondientes a los aniones y a los cationes respectivamente, y B_{ca} los parámetros de interacción específica de Guggenheim para soluciones de electrolitos puros, o bien utilizando la regla de Harned

$$\ln \gamma_{si} = \ln \gamma_{si}^0 - \alpha_{ij} m_{sj}, \quad \text{III.4}$$

donde el significado de cada símbolo ya ha sido indicado. La ecuación III.3 está desarrollada para mezclas con catión común. También se puede utilizar una ecuación tipo Debye Huckel extendida de formulación semejante a la III.3, salvo que el denominador del primer término de la derecha toma la forma $(1 + B\delta\sqrt{I})$, siendo δ un parámetro que considera los radios iónicos. En mezclas de dos electrolitos el significado de δ es cuestionable. Por otro lado los parámetros B_{ca} no siempre son accesibles y son fuertemente dependientes de la fuerza iónica.

Los coeficientes de actividad de las sales puras en solución difieren en menos de un 3 % en el rango de fuerzas iónicas utilizadas. Por esta razón se estimó aceptable aproximar los coeficientes de actividad de las sales mediante la regla de Harned⁷⁵ (ec. III.4), y en su forma lineal.

Para el cálculo de los coeficientes de Harned, α_{ij} , se utilizó

expresión :

$$\alpha_{ij} = (2 I)^{-1} (\ln \gamma_{si}^{\circ} - \ln \gamma_{sj}^{\circ}) \quad . \quad \text{III.5}$$

Termodinámicamente los coeficientes de Harned se relacionan según ⁷⁵

$$\alpha_{ij} - \alpha_{ji} = (2/I^2) \int_0^{\gamma_{si}^{\circ}/\gamma_{sj}^{\circ}} I \, d \ln(\gamma_{si}^{\circ}/\gamma_{sj}^{\circ}) \quad , \quad \text{III.6}$$

lo cual permite calcular uno de ambos si el restante es conocido. En el presente trabajo se ha hecho la suposición, implícita en la ecuación III.5, de que

$$\alpha_{ij} = -\alpha_{ji} \quad . \quad \text{III.7}$$

Sin embargo la misma, por sí sola, origina un error relativo menor que un 0.5% en el coeficiente de actividad. En efecto, según lo informado ^{75 89 133} es

$$|\alpha_{ij} - \alpha_{ji}| > |\alpha_{ij}| \quad \text{o} \quad |\alpha_{ij} - \alpha_{ji}| > |\alpha_{ji}| \quad , \quad \text{III.8}$$

con lo cual el error máximo que se comete, en α_{ij} , al considerar la igualdad III.7 es $|\alpha_{ij} - \alpha_{ji}| / 2$. Considerando la ecuación III.4 el error porcentual en el coeficiente de actividad es $100 m_{sj} |\alpha_{ij} - \alpha_{ji}| / 2$. Como la molalidad máxima de cualquiera de las sales es aproximadamente 0.1, y para el rango de fuerzas iónicas utilizadas (0.1 - 0.2 molal) se halló (ver más adelante) $|\alpha_{ij} - \alpha_{ji}| \approx 0.045$, el error buscado es menor que 0.5%. Por lo tanto las desviaciones de los γ_{si} de sus valores reales son atribuibles a la aplicabilidad de la regla utilizada.

En el cálculo de los coeficientes de actividad de las sales en las mezclas, ya descrito en la sección anterior, se utilizó la ecuación III.5 y no la ecuación III.6 a fin de no aumentar la complejidad de los cálculos. Sin embargo, una vez obtenidas las distintas fuerzas iónicas de trabajo, se compararon los coeficientes de Harned obtenidos mediante ambas fórmulas observándose una excelente concordancia (tabla 3.4). Los valores utilizados para el cálculo de la diferencia entre dichos coeficientes, mediante la ecuación III.6, se indican en la tabla 3.5 .

Los valores de los coeficientes de actividad de las sales puras en solución para distintas fuerzas iónicas se obtubieron de los datos aportados por Parsons ¹¹⁰, y se ajustaron según:

$$\gamma_{si}^{\circ} = P_0 + P_1 \ln(I) + P_2 \ln(I^2) + P_3 \ln(I^3) \quad , \quad \text{III.9}$$

con un error máximo menor que el 0.1 % . Los coeficientes P_i se dan en la tabla 3.6 . Los valores de los coeficientes de actividad en las mezclas se informan

Sol.	$I \cdot 10^2$	γ_1^0/γ_2^0	$-\alpha_{ij} \cdot 10^2$ *	$-\alpha_{ij} \cdot 10^2$ **
BM1	10.05	0.989631	2.252	2.244
BM2	10.08	0.989578	2.257	2.244
BM3	10.12	0.989508	2.263	2.244
BM4	10.19	0.989386	2.274	2.244
BM5	10.30	0.989197	2.290	2.244
BM6	10.50	0.988859	2.317	2.243
BM7	10.80	0.988363	2.352	2.243
BM8	11.24	0.987683	2.394	2.241
BM9	11.97	0.986631	2.442	2.237
BM10	13.11	0.985179	2.474	2.230
BM11	14.49	0.983261	2.454	2.221
BM12	17.92	0.980900	2.337	2.249

Tabla 3.4 : coeficientes de Harned obtenidos mediante la ecuación III.6 (*), bajo la suposición de que $\alpha_{ij} = -\alpha_{ji}$, comparados con los obtenidos mediante la ecuación III.5 (**).

I : fuerza iónica en mol Kg⁻¹. α_{ij} está dado en Kg mol⁻¹.

γ_1^0 y γ_2^0 son los coeficientes de actividad de KCl y KI puros en sus respectivas soluciones acuosas binarias.

$l \text{ mol Kg}^{-1}$	$\gamma_1^\circ/\gamma_2^\circ$	$l \text{ mol Kg}^{-1}$	$\gamma_1^\circ/\gamma_2^\circ$
0.001	1.01366	0.200	0.97954
0.005	0.99892	0.300	0.97313
0.010	0.99890	0.400	0.96662
0.020	0.99660	0.500	0.96006
0.050	0.99512	0.600	0.95500
0.100	0.98972		

Tabla 3.5 : relación entre los coeficientes de actividad de KCl puro (γ_1°) y KI puro (γ_2°) en soluciones acuosas.

	$P_0 \cdot 10^2$	$P_1 \cdot 10^3$	$P_2 \cdot 10^4$	$P_3 \cdot 10^4$
KCl	59.407	-78.231	6.280	6.740
KI	63.508	-54.644	55.20	10.31

Tabla 3.6 : coeficientes de la ecuación III.9, válidos para fuerzas iónicas comprendidas entre 0.05 y 0.3 mol Kg^{-1} .

en la tabla 3.2 y 3.3 .

Los coeficientes de actividad individuales de las especies iónicas intervienen en el cálculo de los potenciales reversibles (ec. 1.20), y en la aplicación de la ecuación electrocapilar para la cual se consideran dichas actividades como variables de concentración (ec. 1.24). Esto muestra la necesidad de aproximarlos para cada composición estudiada. Distintos autores muestran que, bajo consideraciones modelísticas, es $\gamma_{K^+} \approx \gamma_{Cl^-}$ y $\gamma_{K^+} = \gamma_{I^-}$ ^{7 81 146} ; suposición común en sistemas binarios. En las mezclas utilizadas se cumple que:

$$\gamma_{KI}^2 / \gamma_{KCl}^2 = \gamma_{I^-} / \gamma_{Cl^-} \approx 1 \quad , \quad III.10$$

y por similitud a lo que ocurre en soluciones de electrolitos puros se tomó:

$$\gamma_{K^+} = \sqrt{\gamma_{KI} \gamma_{KCl}} \quad . \quad III.11$$

En el capítulo IV se discuten otros aspectos relacionados con estos coeficientes (sección 4.a.1).

Obtenido γ_{K^+} los coeficientes de actividad de los aniones se obtienen de la siguiente relación:

$$\gamma_{i^-} = \gamma_{si}^2 / \gamma_{K^+} \quad , \quad III.12$$

los que se ven en la tabla 3.3 .

3.b. CAPACIDADES DIFERENCIALES

Se determinaron las capacidades diferenciales para cada coordenada (E^m , a_{KI} , a_{KCl}), donde E^m es el potencial medido, para el conjunto de soluciones A. Las mismas se hallan tabuladas en la tabla 3.7 , y graficadas en la figura 4.7/9. En forma similar, las mismas se determinaron en cada punto (E^m , a_{I^-} , a_{Cl^-}) para el conjunto de soluciones B , hallandose en este caso tabuladas en la tabla 3.8 , y graficadas en la figura 4.11 .

3.c. POTENCIALES DE CARGA CERO

Se determinaron los PCC por el método y la técnica descripta en el capítulo II (sección 2.j.) . Los mismos también se hallaron por el método de integración inversa ¹²¹ de las curvas capacitivas. Este método se basa en el hecho experimental de que para un mismo potencial catódico, lo suficientemente negativo como para asegurar la ausencia de adsorción específica de aniones, y para un mismo catión, la carga sobre el metal es sólo función de la concentración. Por ejemplo para las sales de potasio a -1.6 voltios respecto del electrodo de calomel normal Grahame ⁶⁵ los datos que figuran en la tabla

$-E^m/V$	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19
0.375	191.76	244.43							
0.400	150.08	188.44							
0.425	121.04	148.77	179.62	214.02	250.61	276.11	314.25		
0.450	102.36	122.04	144.00	167.26	187.54	210.44	239.14		
0.475	89.11	103.77	119.82	137.15	151.15	165.83	185.53	201.80	223.13
0.500	78.97	90.32	102.55	115.72	126.24	137.09	150.75	161.36	175.55
0.525	71.29	30.16	89.72	99.86	108.07	116.64	127.19	135.05	144.83
0.550	65.83	72.67	80.03	88.20	94.55	101.20	109.70	115.82	123.70
0.575	61.51	67.19	72.94	79.35	84.28	89.62	96.22	101.37	107.65
0.600	57.98	62.82	67.68	72.93	76.65	80.75	86.12	90.24	94.96
0.625	54.60	59.14	63.67	68.07	71.22	74.17	78.33	81.59	85.29
0.650	50.97	55.52	59.96	64.19	66.87	69.35	72.65	75.04	77.89
0.675	46.72	51.42	56.18	60.49	63.10	65.40	68.25	70.17	72.63
0.700	41.87	46.65	51.83	56.51	59.37	61.93	64.71	66.41	68.45
0.725	36.82	41.51	46.86	51.92	55.28	58.28	61.33	63.19	65.17
0.750	32.20	36.21	41.38	46.70	50.56	54.11	57.75	60.01	62.24
0.775	28.15	31.46	35.98	41.10	45.26	49.49	53.69	56.44	59.10
0.800	24.71	27.47	31.15	35.59	39.73	44.20	48.90	52.25	55.60
0.825	22.44	24.33	27.06	30.80	34.50	38.73	43.77	47.72	51.44
0.850	20.75	22.04	23.96	26.80	29.86	33.48	38.25	42.37	46.70
0.875	19.54	20.41	21.71	23.77	26.06	28.94	33.18	37.06	41.44
0.900	18.68	19.24	20.10	21.53	23.18	25.33	28.79	32.14	36.44
0.925	18.05	18.41	18.97	19.96	21.01	22.57	25.24	27.95	31.63
0.950	17.57	17.79	18.16	18.84	19.49	20.56	22.41	24.55	27.64
0.975	17.18	17.33	17.58	18.06	18.44	19.13	20.42	22.00	24.36
1.000	16.89	16.98	17.15	17.48	17.66	18.13	19.03	20.14	21.84
1.025	16.66	16.71	16.82	17.05	17.12	17.43	18.06	18.82	20.09
1.050	16.55	16.48	16.57	16.74	16.74	16.93	17.34	17.88	18.76
1.075	16.45	16.33	16.39	16.52	16.47	16.60	16.89	17.23	17.90
1.100	16.17	16.21	16.23	16.35	16.28	16.35	16.55	16.78	17.27
1.125	16.09	16.09	16.13	16.24	16.14	16.18	16.32	16.48	16.84
1.150	16.03	16.03	16.06	16.15	16.06	16.06	16.18	16.27	16.54
1.175	16.00	16.00	16.02	16.10	16.00	16.01	16.10	16.14	16.36
1.200	15.99	15.99	16.01	16.08	15.98	15.98	16.04	16.09	16.25
1.225	16.01	15.99	16.02	16.08	15.98	15.98	16.04	16.06	16.20
1.250	16.04	16.06	16.04	16.10	16.00	16.01	16.06	16.06	16.19
1.275	16.10	16.08	16.09	16.16	16.06	16.05	16.10	16.10	16.21
1.300	16.16	16.15	16.16	16.23	16.09	16.12	16.16	16.16	16.27
1.325	16.26	16.24	16.25	16.32	16.18	16.22	16.24	16.24	16.35
1.350	16.37	16.35	16.36	16.42	16.28	16.32	16.35	16.35	16.45
1.375	16.49	16.47	16.47	16.54	16.39	16.44	16.47	16.46	16.56
1.400	16.63	16.61	16.60	16.66	16.53	16.57	16.59	16.59	16.69
1.425	16.78	16.76	16.76	16.81	16.70	16.72	16.74	16.73	16.85
1.450	16.92	16.89	16.92	16.97	16.87	16.90	16.90	16.91	17.02
1.475	17.09	17.07	17.09	17.15	17.04	17.09	17.07	17.08	17.16
1.500	17.28	17.26	17.26	17.34	17.23	17.28	17.27	17.26	17.35

Tabla 3.7.a : capacidad diferencial para distintos potenciales, respecto del electrodo de calomel 0.1N, y cada una de las composiciones del conjunto A . (continúa)

$- E^m/V$	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9
0.425	105.29	128.88		197.34	225.79	261.42	300.72		
0.450	90.75	108.26		156.76	175.96	200.03	228.51		
0.475	79.86	93.07	108.09	129.63	143.34	159.25	178.45	194.30	215.38
0.500	71.58	82.22	98.83	110.24	120.71	132.59	146.02	156.88	170.90
0.525	65.31	73.76	82.78	95.93	104.11	113.32	123.76	132.00	141.61
0.550	60.82	67.65	74.75	85.12	91.41	98.73	107.08	113.76	122.36
0.575	57.21	63.03	68.86	77.10	81.92	87.93	94.18	106.43	107.52
0.600	54.16	59.30	64.33	71.11	74.87	79.52	84.60	89.22	92.78
0.625	51.12	55.87	60.57	66.61	69.59	73.33	77.10	80.87	83.61
0.650	47.58	52.31	56.98	62.95	65.66	68.59	71.72	74.49	76.82
0.675	43.40	48.19	52.92	59.22	62.01	64.81	67.62	69.87	71.60
0.700	38.78	43.40	48.52	55.14	58.24	61.30	64.21	66.09	67.62
0.725	34.09	38.39	43.60	50.47	54.03	57.00	60.81	62.87	64.46
0.750	29.87	33.51	38.32	45.16	49.16	53.39	57.17	59.62	61.53
0.775	26.36	29.20	33.40	39.69	43.87	48.61	52.92	55.95	58.40
0.800	23.61	25.70	28.95	34.46	38.36	43.24	48.01	51.42	54.71
0.825	21.60	23.17	25.46	29.84	33.26	37.85	42.83	46.60	50.46
0.850	20.16	21.17	22.83	26.11	28.82	32.76	37.43	41.35	45.82
0.875	19.13	19.80	20.90	23.27	25.27	28.39	32.41	36.18	40.56
0.900	18.38	18.81	19.53	21.23	22.60	24.92	28.10	31.39	35.54
0.925	17.82	18.10	18.55	19.77	20.64	22.25	24.70	27.39	30.92
0.950	17.37	17.57	17.85	18.73	19.25	20.37	22.13	24.22	27.00
0.975	17.03	17.16	17.34	18.00	18.27	19.01	20.26	21.80	23.88
1.000	16.77	16.85	16.96	17.46	17.58	18.05	18.94	20.03	21.51
1.025	16.55	16.60	16.67	17.08	17.09	17.38	18.01	18.77	19.82
1.050	16.37	16.41	16.45	16.80	16.73	16.90	17.31	17.89	18.59
1.075	16.24	16.25	16.28	16.58	16.48	16.56	16.90	17.21	17.73
1.100	16.13	16.14	16.15	16.43	16.28	16.33	16.59	16.78	17.18
1.125	16.05	16.06	16.06	16.31	16.15	16.17	16.37	16.51	16.76
1.150	15.97	16.01	16.00	16.24	16.07	16.07	16.23	16.32	16.49
1.175	15.94	15.99	15.98	16.20	16.02	16.02	16.15	16.19	16.31
1.200	15.94	15.98	15.97	16.13	16.01	15.98	16.11	16.13	16.22
1.225	15.96	15.99	15.99	16.14	16.01	16.00	16.10	16.11	16.15
1.250	16.00	16.03	16.02	16.19	16.05	16.03	16.11	16.12	16.15
1.275	16.04	16.09	16.08	16.24	16.10	16.09	16.11	16.16	16.19
1.300	16.11	16.15	16.16	16.32	16.18	16.16	16.17	16.17	16.25
1.325	16.20	16.26	16.25	16.41	16.26	16.25	16.28	16.25	16.33
1.350	16.31	16.36	16.36	16.52	16.37	16.36	16.39	16.36	16.44
1.375	16.44	16.47	16.48	16.64	16.49	16.68	16.52	16.49	16.53
1.400	16.57	16.60	16.62	16.78	16.61	16.63	16.65	16.62	16.66
1.425	16.72	16.76	16.77	16.93	16.75	16.78	16.81	16.78	16.71
1.450	16.88	16.93	16.94	17.10	16.92	16.96	16.94	16.95	16.97
1.475	17.07	17.11	17.12	17.28	17.09	17.13	17.13	17.11	17.15
1.500	17.26	17.31	17.30	17.47	17.29	17.33	17.33	17.32	17.35

Tabla 3.7.b : capacidad diferencial para distintos potenciales, respecto del electrodo de calomel 0.1N, y cada una de las composiciones del conjunto A . (continúa).

$-E^m/V$	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	AS6	AS7	AS8	AS9
0.375	145.51	193.06	245.26						
0.400	117.58	151.42	189.92						
0.425	98.93	123.31	150.37	179.84	212.00	244.98	279.89		
0.450	85.72	104.15	123.88	145.02	166.81	188.97	213.94		
0.475	75.81	90.31	105.33	121.15	137.23	152.38	168.68	187.65	207.63
0.500	68.49	79.69	91.64	103.92	116.11	128.02	139.55	152.61	166.25
0.525	62.95	71.81	81.19	90.99	100.72	109.82	118.86	128.85	138.38
0.550	58.89	66.20	73.52	81.24	88.88	96.18	103.23	110.97	121.01
0.575	55.68	61.86	67.98	74.02	79.98	85.65	91.42	97.45	107.40
0.600	52.82	58.37	63.69	68.66	73.37	77.90	82.26	87.06	98.48
0.625	49.85	55.12	60.05	64.59	68.50	72.07	75.45	79.15	83.07
0.650	46.47	51.63	56.52	60.93	64.57	67.11	70.35	73.26	76.21
0.675	42.48	47.63	52.68	57.25	60.99	63.94	66.40	68.77	71.08
0.700	38.06	43.07	48.20	53.14	57.23	60.45	63.04	65.25	67.38
0.725	33.69	38.15	43.22	48.40	52.95	56.69	59.66	62.02	64.22
0.750	29.65	33.47	37.97	43.16	48.05	52.27	55.88	58.63	61.27
0.775	26.25	29.24	33.13	37.79	42.65	47.46	51.50	54.83	58.12
0.800	23.62	25.80	28.84	32.86	37.23	42.09	46.67	50.56	54.44
0.825	21.66	23.16	25.41	28.51	32.31	36.67	41.32	45.61	50.14
0.850	20.24	21.25	22.78	25.11	28.05	31.77	36.00	40.34	45.30
0.875	19.23	19.87	20.92	22.55	24.71	27.59	31.20	35.24	40.18
0.900	18.46	18.88	19.59	20.69	22.21	24.32	27.17	30.62	35.09
0.925	17.90	18.15	18.62	19.36	20.39	21.87	23.98	26.77	30.55
0.950	17.46	17.61	17.92	18.42	19.07	20.08	21.58	23.78	26.66
0.975	17.11	17.21	17.42	17.74	18.17	18.83	19.89	21.47	23.65
1.000	16.83	16.90	17.07	17.25	17.52	17.94	18.68	19.80	21.38
1.025	16.58	16.65	16.79	16.88	17.04	17.35	17.79	18.62	19.72
1.050	16.40	16.46	16.57	16.62	16.71	16.90	17.18	17.80	18.55
1.075	16.26	16.31	16.39	16.42	16.47	16.59	16.77	17.22	17.72
1.100	16.15	16.18	16.25	16.25	16.29	16.37	16.48	16.81	17.16
1.125	16.08	16.09	16.16	16.15	16.16	16.24	16.28	16.54	16.77
1.150	16.02	16.05	16.10	16.08	16.09	16.14	16.13	16.35	16.51
1.175	16.00	16.03	16.06	16.05	16.05	16.08	16.06	16.24	16.35
1.200	16.00	16.03	16.05	16.03	16.03	16.06	16.03	16.13	16.25
1.225	16.02	16.05	16.06	16.05	16.04	16.07	16.04	16.10	16.21
1.250	16.06	16.09	16.10	16.09	16.07	16.12	16.07	16.11	16.21
1.275	16.12	16.15	16.14	16.16	16.13	16.17	16.12	16.17	16.24
1.300	16.20	16.23	16.24	16.23	16.19	16.25	16.19	16.23	16.30
1.325	16.29	16.33	16.34	16.32	16.28	16.25	16.28	16.32	16.38
1.350	16.41	16.44	16.45	16.42	16.39	16.45	16.39	16.42	16.48
1.375	16.53	16.57	16.57	16.55	16.52	16.58	16.52	16.54	16.60
1.400	16.67	16.71	16.84	16.69	16.66	16.73	16.66	16.68	16.74
1.425	16.82	16.87	16.86	16.84	16.81	16.86	16.81	16.85	16.90
1.450	17.00	17.04	17.03	17.01	16.98	17.02	16.98	17.02	17.04
1.475	17.25	17.23	17.22	17.18	17.16	17.21	17.18	17.20	17.23
1.500	17.47	17.40	17.42	17.37	17.36	17.40	17.36	17.39	17.43

Tabla 3.7.c : capacidad diferencial para distintos potenciales, respecto del electrodo de calomel 0.1N, y cada una de las composiciones del conjunto A . (continúa)

$-E^m/V$	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9
1.525	17.46	17.51	17.49	17.66	17.49	17.53	17.53	17.52	17.56
1.550	17.69	17.63	17.72	17.88	17.71	17.75	17.76	17.74	17.78
1.575	17.93	17.97	17.94	18.12	17.96	17.99	18.01	17.97	18.03
1.600	18.16	18.20	18.19	18.37	18.18	18.25	18.22	18.23	18.28
1.625	18.42	18.45	18.45	18.64	18.46	18.49	18.48	18.50	18.55
1.650	18.70	18.74	18.73	18.91	18.73	18.77	18.77	18.78	18.83
1.675	18.99	19.04	19.03	19.21	19.03	19.06	19.07	19.08	19.13
1.700	19.31	19.35	19.34	19.53	19.35	19.39	19.39	19.40	19.45
1.725	19.63	19.67	19.67	19.86	19.69	19.72	19.72	19.74	19.79
1.750	20.00	20.03	20.02	20.22	20.04	20.10	20.09	20.11	20.14
1.775	20.37	20.41	20.40	20.80	20.43	20.49	20.48	20.50	20.54
1.800	20.79	20.82	20.80	21.01	20.84	20.88	20.89	20.91	20.92

Tabla 3.7.b : continuación.

$-E^m/V$	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19
1.525	17.48	17.47	17.46	17.54	17.43	17.49	17.47	17.47	17.56
1.550	17.70	17.69	17.68	17.77	17.65	17.71	17.70	17.69	17.78
1.575	17.93	17.92	17.91	18.00	17.88	17.94	17.92	17.93	18.02
1.600	18.18	18.17	18.16	18.25	18.09	18.19	18.17	18.20	18.27
1.625	18.44	18.42	18.42	18.48	18.34	18.46	18.43	18.46	18.54
1.650	18.72	18.70	18.69	18.75	18.62	18.72	18.71	18.75	18.83
1.675	19.02	19.00	18.98	19.06	18.91	19.04	19.02	19.05	19.14
1.700	19.32	19.31	19.29	19.37	19.23	19.35	19.32	19.36	19.45
1.725	19.65	19.64	19.62	19.69	19.56	19.70	19.65	19.69	19.80
1.750	20.01	19.98	19.97	20.04	19.92	20.05	20.01	20.05	20.16
1.775	20.39	20.36	20.34	20.41	20.29	20.41	20.35	20.45	20.54
1.800	20.78	20.77	20.74	20.83	20.71	20.85	20.77	20.75	20.95

Tabla 3.7.a : continuación.

$-E^m/V$	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	AS6	AS7	AS8	AS9
1.525	17.67	17.62	17.61	17.58	17.57	17.61	17.58	17.55	17.65
1.550	17.89	17.84	17.83	17.80	17.80	17.84	17.78	17.77	17.86
1.575	18.14	18.09	18.07	18.04	18.04	18.08	18.03	18.01	18.10
1.600	18.40	18.33	18.32	18.29	18.28	18.33	18.27	18.26	18.27
1.625	18.67	18.60	18.59	18.54	18.53	18.59	18.54	18.55	18.63
1.650	18.94	18.89	18.86	18.82	18.80	18.89	18.83	18.82	18.91
1.675	19.25	19.19	19.17	19.12	19.10	19.19	19.12	19.14	19.22
1.700	19.57	19.51	19.54	19.44	19.41	19.42	19.45	19.45	19.55
1.725	19.91	19.84	19.84	19.77	19.76	19.85	19.80	19.80	19.90
1.750	20.29	20.21	20.19	20.13	20.11	20.23	20.14	20.16	20.26
1.775	20.67	20.59	20.58	20.51	20.49	20.61	20.55	20.56	20.66
1.800	21.09	21.01	21.00	20.92	20.90	21.02	20.97	20.99	21.07

Tabla 3.7.c : continuación.

$-E^m/V$	B16	B18	B110	B112	$-E^m/V$	B16	B18	B110	B112
0.425	189.59				1.525	17.41	17.46	17.47	17.61
0.450	126.50				1.550	17.62	17.68	17.68	17.83
0.475	106.92	138.05	173.44	212.89	1.575	17.92	17.92	17.92	18.07
0.500	92.50	116.60	142.39	168.83	1.600	18.09	18.17	18.17	18.32
0.525	81.88	100.49	120.68	140.26	1.625	18.36	18.43	18.43	18.60
0.550	74.06	88.44	104.50	120.26	1.650	18.64	18.65	18.72	18.88
0.575	68.25	79.54	91.99	104.98	1.675	18.93	18.93	19.01	19.18
0.600	63.80	73.06	82.68	93.06	1.700	19.22	19.26	19.32	19.49
0.625	59.98	68.16	75.85	83.84	1.725	19.55	19.60	19.65	19.83
0.650	56.28	64.20	70.72	76.82	1.750	19.90	19.95	20.01	20.19
0.675	52.25	60.52	66.71	71.64	1.775	20.28	20.33	20.39	20.58
0.700	47.52	56.63	63.21	67.75	1.800	20.71	20.75	20.79	21.01
0.725	42.32	52.11	59.66	64.59					
0.750	36.94	47.01	55.68	61.66					
0.775	32.02	41.43	51.03	58.45					
0.800	27.83	35.97	45.82	54.82					
0.825	24.60	31.00	40.20	50.46					
0.850	22.17	26.93	34.96	45.64					
0.875	20.50	23.82	30.22	40.42					
0.900	19.29	21.55	26.31	35.35					
0.925	18.43	19.94	23.35	30.65					
0.950	17.77	18.80	21.18	26.77					
0.975	17.28	17.94	19.57	23.71					
1.000	16.92	17.33	18.44	21.40					
1.025	16.64	16.92	17.66	19.72					
1.050	16.43	16.62	17.01	18.54					
1.075	16.27	16.39	16.72	17.71					
1.100	16.15	16.23	16.45	17.14					
1.125	16.05	16.11	16.26	16.76					
1.150	15.99	16.03	16.15	16.49					
1.175	15.95	15.98	16.07	16.33					
1.200	15.94	15.96	16.03	16.23					
1.225	15.95	15.96	16.03	16.19					
1.250	15.89	15.99	16.05	16.19					
1.275	16.03	16.04	16.10	16.22					
1.300	16.11	16.11	16.16	16.26					
1.325	16.19	16.27	16.24	16.34					
1.350	16.29	16.36	16.34	16.44					
1.375	16.41	16.47	16.46	16.56					
1.400	16.54	16.60	16.60	16.70					
1.425	16.68	16.74	16.75	16.85					
1.450	16.83	16.88	16.90	17.02					
1.475	17.00	17.05	17.08	17.21					
1.500	17.20	17.24	17.26	17.40					

Tabla 3.8.a : capacidad diferencial para distintos potenciales, respecto del electrodo de calomel 0.1N, y cada una de las composiciones del conjunto B.

$-E^m/V$	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8	BM9	BM10	BM11	BM12
0.325	82.79	147.02										
0.350	71.13	107.17										
0.375	62.40	89.44	119.05									
0.400	56.40	77.07	99.12									
0.425	51.70	68.30	85.13	105.29	128.88		206.74					
0.450	48.21	61.66	75.00	90.75	108.26		150.56					
0.475	45.53	56.54	67.21	79.86	93.07	108.05	126.04	139.70	153.30	172.08	191.40	213.73
0.500	43.63	52.83	61.49	71.58	82.22	98.83	105.26	118.38	128.81	142.32	155.12	169.84
0.525	42.10	50.07	57.18	65.31	73.76	82.78	91.96	102.12	110.78	121.13	130.73	141.25
0.550	40.83	47.87	53.98	60.82	67.65	74.75	81.73	89.84	96.98	105.06	112.70	120.97
0.575	39.42	45.94	51.28	57.21	63.03	68.86	74.36	80.74	86.22	92.74	98.82	105.25
0.600	37.69	43.79	48.76	54.16	59.30	64.33	69.14	74.03	78.14	83.19	87.88	93.17
0.625	35.58	41.26	45.95	51.12	55.87	60.57	64.94	68.97	72.23	75.93	79.79	83.94
0.650	32.97	38.16	42.50	47.58	52.31	56.98	61.06	65.02	67.70	71.02	73.79	76.89
0.675	30.07	34.69	38.65	43.40	48.19	52.93	57.94	61.37	63.98	67.01	69.10	71.76
0.700	27.37	31.07	34.37	38.78	43.40	48.52	52.95	57.61	60.55	63.65	65.55	67.84
0.725	24.92	27.67	30.38	34.09	38.39	43.60	48.25	53.35	56.74	60.35	62.35	64.70
0.750	23.01	24.86	26.93	29.87	33.51	38.32	42.86	48.55	52.45	56.57	59.20	61.85
0.775	21.46	22.75	24.15	26.36	29.20	33.40	37.48	43.20	47.47	52.22	55.56	58.68
0.800	20.31	21.12	22.06	23.61	25.70	28.95	32.40	37.69	42.12	47.22	51.28	55.36
0.825	19.40	19.96	20.58	21.60	23.17	25.46	28.08	32.59	36.69	41.83	46.44	51.19
0.850	18.81	19.16	19.50	20.16	21.17	22.83	24.69	28.22	31.75	36.29	41.20	46.47
0.875	18.27	18.44	18.68	19.13	19.80	20.90	22.17	24.81	27.55	31.37	36.01	41.34
0.900	17.85	17.93	18.08	18.38	18.81	19.53	20.38	22.22	24.27	27.29	31.28	36.35
0.925	17.50	17.51	17.62	17.82	18.10	18.55	19.11	20.41	21.83	24.04	27.24	31.65
0.950	17.20	17.18	17.25	17.37	17.57	17.85	17.92	19.05	20.07	21.66	24.00	27.62
0.975	16.94	16.91	16.94	17.03	17.16	17.34	17.55	18.10	18.84	19.94	21.65	24.39
1.000	16.73	16.68	16.69	16.77	16.85	16.96	17.10	17.47	17.93	18.72	19.87	21.93
1.025	16.55	16.49	16.48	16.55	16.60	16.67	16.74	17.00	17.32	17.86	18.63	20.12
1.050	16.40	16.32	16.32	16.37	16.41	16.45	16.49	16.68	16.88	17.25	17.77	18.83
1.075	16.28	16.20	16.19	16.24	16.25	16.28	16.30	16.43	16.58	16.83	17.17	17.94
1.100	16.18	16.09	16.09	16.13	16.14	16.15	16.17	16.26	16.36	16.53	16.75	17.31
1.125	16.12	16.01	16.02	16.05	16.06	16.06	16.08	16.15	16.21	16.31	16.47	16.88

Tabla 3.8.b : capacidad diferencial para distintos potenciales, respecto del electrodo de calomel 0.1N, y cada una de las composiciones del conjunto B .(continua).

$-E^m/V$	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8	BM9	BM10	BM11	BM12
1.150	16.08	15.96	15.98	15.97	16.01	16.00	16.02	16.07	16.11	16.17	16.28	16.60
1.175	16.06	15.95	15.96	15.94	15.99	15.98	16.00	16.03	16.05	16.10	16.17	16.42
1.200	16.04	15.95	15.95	15.94	15.98	15.97	15.99	16.02	16.03	16.06	16.11	16.31
1.225	16.06	15.97	15.97	15.96	15.99	15.99	16.02	16.03	16.03	16.05	16.09	16.26
1.250	16.11	16.01	16.01	16.00	16.03	16.02	16.06	16.07	16.07	16.06	16.10	16.24
1.275	16.17	16.08	16.08	16.04	16.09	16.08	16.12	16.13	16.11	16.10	16.15	16.26
1.300	16.24	16.15	16.14	16.11	16.16	16.16	16.18	16.18	16.18	16.17	16.21	16.32
1.325	16.33	16.24	16.23	16.20	16.26	16.25	16.25	16.26	16.25	16.28	16.30	16.40
1.350	16.44	16.36	16.35	16.31	16.36	16.36	16.35	16.37	16.34	16.38	16.40	16.50
1.375	16.57	16.48	16.47	16.44	16.47	16.48	16.48	16.49	16.46	16.51	16.53	16.51
1.400	16.69	16.58	16.61	16.57	16.60	16.62	16.61	16.64	16.61	16.64	16.67	16.75
1.425	16.83	16.74	16.76	16.72	16.76	16.77	16.76	16.78	17.76	16.79	16.83	16.89
1.450	16.99	16.91	16.92	16.88	16.93	16.94	16.93	16.95	16.97	16.96	17.00	17.12
1.475	17.17	17.07	17.07	17.07	17.11	17.12	17.11	17.12	17.11	17.14	17.19	17.26
1.500	17.38	17.26	17.28	17.26	17.31	17.30	17.28	17.32	17.31	17.33	17.36	17.46
1.525	17.59	17.47	17.49	17.46	17.51	17.49	17.46	17.53	17.52	17.54	17.56	17.67
1.550	17.84	17.70	17.70	17.69	17.73	17.72	17.69	17.75	17.74	17.76	17.79	17.89
1.575	18.04	17.94	17.94	17.93	17.97	17.94	17.92	17.98	17.98	18.00	18.02	18.13
1.600	18.27	18.18	18.19	18.16	18.20	18.19	18.17	18.21	18.22	18.23	18.27	18.39
1.625	18.52	18.45	18.45	18.42	18.45	18.45	18.43	18.46	18.48	18.49	18.53	18.66
1.650	18.81	18.73	18.73	18.70	18.74	18.73	18.72	18.75	18.74	18.71	18.82	18.95
1.675	19.12	19.02	19.02	18.99	19.04	19.03	19.01	19.04	19.02	19.06	19.12	19.26
1.700	19.42	19.34	19.33	19.31	19.35	19.34	19.31	19.35	19.33	19.38	19.44	19.58
1.725	19.75	19.67	19.66	19.63	19.67	19.67	19.66	19.68	19.67	19.71	19.77	19.93
1.750	20.12	20.03	20.02	20.00	20.03	20.02	20.01	20.04	20.03	20.07	20.13	20.31
1.775	20.49	20.41	20.39	20.37	20.41	20.40	20.39	20.42	20.37	20.46	20.51	20.71
1.800	20.91	20.82	20.79	20.79	20.82	20.80	20.80	20.83	20.82	20.86	20.91	21.13

Tabla 3.8.b : continuaci3n.

$-E^m/V$	BS6	BS8	BS10	BS12	$-E^m/V$	BS6	BS8	BS10	BS12
0.425	157.15				1.525	17.61	17.67	17.69	17.73
0.450	129.34				1.550	17.85	17.91	17.92	17.96
0.475	109.83	139.49	171.50	213.63	1.575	18.09	18.15	18.16	18.20
0.500	95.16	118.38	141.69	169.86	1.600	18.34	18.40	18.41	18.46
0.525	84.15	102.20	120.81	141.32	1.625	18.61	18.67	18.68	18.74
0.550	75.77	90.17	105.12	121.17	1.650	18.90	18.96	18.97	19.03
0.575	69.76	80.99	92.93	105.42	1.675	19.20	19.27	19.28	19.34
0.600	65.15	74.36	83.49	93.52	1.700	19.52	19.59	19.60	19.68
0.625	61.51	69.39	76.48	84.28	1.725	19.87	19.92	19.96	20.01
0.650	58.07	65.42	71.34	77.16	1.750	20.24	20.29	20.32	20.38
0.675	54.42	62.07	67.37	71.84	1.775	20.63	20.69	20.72	20.79
0.700	50.20	58.57	64.09	67.94	1.800	21.06	21.23	21.15	21.24
0.725	45.37	54.62	60.93	64.82					
0.750	40.15	50.01	57.50	62.04					
0.775	35.02	44.79	53.42	59.14					
0.800	30.43	39.41	48.74	55.88					
0.825	26.64	34.18	43.54	52.03					
0.850	23.73	29.58	38.23	47.49					
0.875	21.58	25.85	33.15	42.53					
0.900	20.01	23.01	28.80	37.60					
0.925	18.89	20.93	25.23	32.86					
0.950	18.10	19.45	22.64	28.70					
0.975	17.52	18.42	20.55	25.32					
1.000	17.07	17.67	19.14	22.67					
1.025	16.76	17.15	18.13	20.68					
1.050	16.51	16.78	17.42	19.25					
1.075	16.33	16.51	16.94	18.23					
1.100	16.20	16.33	16.61	17.54					
1.125	16.11	16.20	16.38	17.05					
1.150	16.06	16.11	16.24	16.73					
1.175	16.03	16.07	16.15	16.52					
1.200	16.02	16.07	16.12	16.39					
1.225	16.05	16.08	16.12	16.34					
1.250	16.10	16.12	16.15	16.32					
1.275	16.16	16.19	16.20	16.35					
1.300	16.25	16.27	16.28	16.40					
1.325	16.36	16.37	16.38	16.48					
1.350	16.45	16.48	16.49	16.58					
1.375	16.57	16.61	16.62	16.70					
1.400	16.71	16.75	16.75	16.84					
1.425	16.87	16.91	16.90	17.00					
1.450	17.04	17.09	17.07	17.14					
1.475	17.21	17.28	17.27	17.31					
1.500	17.41	17.47	17.47	17.51					

Tabla 3.8.c : capacidad diferencial para distintos potenciales, respecto del electrodo de calomel 0.1N, y cada una de las composiciones del conjunto B.

3.9. Estos muestran una amplitud máxima de $0.28 \mu\text{Ccm}^{-2}$. La interpretación de este hecho, semejante a lo que ocurre con la tensión interfacial, está dada en la sección 2.c.1. El método de la integración inversa consiste entonces en hallar el valor de potencial E_x para el cual el valor de la expresión, derivada de la ec. 1.31.a,

$$\sigma^m(E_R) - \int_{E_x}^{E_R} C \, dE$$

se anula, siendo E_R el potencial catódico de referencia para el cual se conoce la carga sobre el metal $\sigma^m(E_R)$. Entonces en ese caso es $E_x = E_z$.

Para determinar los PCC de esta manera se utilizó la carga sobre el metal, del sistema Hg/ solución de sal 1:1 con potasio como catión, de distintos electrolitos para un potencial de referencia de -1.6 voltios respecto del EC 1N, y para las mismas fuerzas iónicas de trabajo. Con este fin se interpolaron dichas cargas a partir de los datos reportados por distintos autores⁶¹¹⁴⁰. En la tabla 3.10 se ven las $\sigma^m(E_R)$ para distintas concentraciones, así como su procedencia.

Las evidencias experimentales en que se funda este método son válidas para escala molar (lo que no quiere decir que no lo sean para escala molar, sino que no existen datos experimentales al respecto). Esto obligó a convertir los valores de concentración a la escala mencionada. Harned y Owen⁷⁵ dan la siguiente relación para la transformación entre ambas escalas para una solución de un electrolito puro :

$$c/m = \delta^\circ - Q_1 m + Q_2 m^2 \quad , \quad \text{III.13.a}$$

válida hasta una concentración de 4 M , y con una precisión de 0.05%. En la ecuación anterior δ° es la densidad del agua a 25°C , y Q_1 y Q_2 coeficientes de ajuste característicos de cada electrolito. En una mezcla de dos electrolitos donde K^+ es el catión común se halla una relación semejante a la anterior entre la molalidad y molaridad del mismo (ver apéndice II):

$$c_{\text{K}^+}/m_{\text{K}^+} = \delta^\circ - Q_1' m_{\text{K}^+} + Q_2' m_{\text{K}^+}^2 \quad , \quad \text{III.13.b}$$

donde

$$Q_1' = (m_{\text{KCl}} Q_1[\text{KCl}] + m_{\text{KI}} Q_1[\text{KI}]) / (m_{\text{KCl}} + m_{\text{KI}}) \quad , \quad \text{III.13.c}$$

habiendo una expresión similar para Q_2' . Los valores de Q_1 de la ec. III.13.c, y de Q_2 en la expresión similar a la anterior, corresponden a los de las sales puras en solución. Los mismos, así como los Q_1' , se ven en la tabla 3.11.

$-E^m/V^*$	KCl	KCNS	KOH	KAc	KBr	K_2CO_3	KF	$KHCO_3$	KI	KNO_3
1.600	-20.03	-20.12	-20.05	-20.06	-20.09	-20.01	-20.00	-20.06	-20.27	-19.99

Tabla 3.9 : $\sigma^m/\mu C \text{ cm}^{-2}$ para soluciones 0.1N de sales de potasio a 25°C, obtenidas de referencia 65 .(* potencial relativo al electrodo de calomel normal).

C/mol l^{-1}	$\sigma^m(E_R)$	ref.	C/mol l^{-1}	$\sigma^m(E_R)$	ref.
0.015	19.65		0.200	20.66	
0.035	19.55		0.2067	20.46	
0.050	19.49		0.300	20.63	
0.060	19.92		0.350	21.23	
0.075	19.65		0.416	20.78	
0.083	19.95		0.500	21.78	
0.100	20.03		0.600	21.57	
0.120	20.15		0.750	22.37	

Tabla 3.10 : carga sobre el metal al potencial de referencia $E_R = -1.6V$, respecto del electrodo de calomel normal, para distintas concentraciones. Referencias: *) Sosa ¹⁴⁰ , **) Grahame ⁶¹ .

	Q_1	Q_2
KCl	0.0284	0.0003
KI	0.0458	0.0014

Tabla 3.11 : coeficientes para la ecuación III.13.c , obtenidos de referencia 75 .

En la tabla 3.12 se dan los valores de molaridad así calculados para cada solución utilizada, y los valores de carga sobre el metal para las mismas al potencial de referencia indicado.

Los valores de los PCC obtenidos por ambos métodos también figuran en la tabla 3.12 .

3.d. CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

El análisis termodinámico de la interfase permite hallar la carga sobre el metal (electrodo), la tensión interfacial y los excesos superficiales relativos de cada especie iónica. Modelísticamente es posible calcular las cantidades específicamente adsorbidas de aquellas, sus cargas difusas, distribución de potenciales en las distintas zonas de la interfase, etc..

3.d.1 Carga sobre el electrodo y tensión interfacial

Determinada la capacidad diferencial experimentalmente, la carga sobre el metal, σ^m , se obtiene de la siguiente expresión, derivada de la ecuación 1.31.a , para cada coordenada (E^m , a_{KI} , a_{KCl}) :

$$\sigma^m(E^m, \mu_{KI}, \mu_{KCl}) = \int_{E_z}^{E^m} C(E^m, \mu_{KI}, \mu_{KCl}) dE^m \quad \text{III.14.a}$$

$$= \int_{E_c}^{E^m} C(E^m, \mu_{KI}, \mu_{KCl}) dE^m + \sigma^m(E_c) , \quad \text{III.14.b}$$

donde E_c es un potencial catódico en el cual no se presenta adsorción específica, y $\sigma^m(E_c)$ la carga sobre el metal que a dicho potencial le corresponde. De acuerdo con la ecuación 1.31.a una segunda integración permite evaluar la tensión interfacial:

$$\gamma(E^m, \mu_{KI}, \mu_{KCl}) = \gamma_x + \int_{E_x}^{E^m} \sigma^m(E^m, \mu_{KI}, \mu_{KCl}) dE^m , \quad \text{III.15}$$

si se conoce el valor de la misma para un determinado potencial E_x . Sin embargo en el presente trabajo se desarrollaron los cálculos de manera tal que no fue necesario conocer el valor absoluto de la misma (ver sección 3.d.4.) . A tal fin se utilizó la variación de la tensión interfacial :

$$S(E^m, E_x, \mu_{KI}, \mu_{KCl}) = \gamma - \gamma_x = \int_{E_x}^{E^m} \sigma^m(E^m, \mu_{KI}, \mu_{KCl}) dE^m . \quad \text{III.16}$$

Para el procesamiento de los datos experimentales se utilizó un

Sol.	$c_{K^+}/\text{mol } 10^2$	PCC medido	PCC calculado	Sol.	$c_{K^+}/\text{mol } 10^2$	PCC medido	PCC calculado
A11	7.833	-0.658	-0.656	AM1	10.105		-0.647
A12	7.919	-0.674	-0.674	AM2	10.175		-0.662
A13	8.055	-0.690	-0.690	AM3	10.286		-0.676
A14	8.271	-0.705	-0.706	AM4	10.464	-0.700	-0.701
A15	8.612	-0.717	-0.716	AM5	10.748	-0.713	-0.711
A16	9.140	-0.731	-0.730	AM6	11.193	-0.728	-0.726
A17	9.945	-0.749	-0.746	AM7	11.884	-0.743	-0.741
A18	11.144	-0.761	-0.760	AM8	12.937	-0.758	-0.755
A19	12.886	-0.776	-0.774	AM9	14.506	-0.773	-0.770

Sol.	$c_{K^+}/\text{mol } 10^2$	PCC medido	PCC calculado
AS1	13.114	-0.645	-0.643
AS2	13.170	-0.660	-0.659
AS3	13.261	-0.676	-0.674
AS4	13.407	-0.693	-0.691
AS5	13.640	-0.706	-0.705
AS6	14.010	-0.722	-0.720
AS7	14.592	-0.735	-0.734
AS8	15.495	-0.754	-0.751
AS9	16.870	-0.770	-0.769

Tabla 3.12 :molaridad del potasio para cada una de las soluciones de la serie A (calculada mediante la ec. III.13.b), y potenciales de carga cero (en voltios) medidos y calculados por el método de integración inversa.

Sol.	c_{K^+} l/mol 10^2	PCC medido	PCC calculado	Sol.	c_{K^+} l/mol 10^2	PCC medido	PCC calculado
B16	6.561	-0.676	-0.677	BM1	9.991	-0.603	-0.604
B18	7.283	-0.707	-0.707	BM2	10.019	-0.618	-0.620
B110	9.105	-0.738	-0.737	BM3	10.063	-0.633	-0.633
B112	13.645	-0.770	-0.770	BM4	10.133	-0.648	-0.649
				BM5	10.250	-0.663	-0.662
				BM6	10.431	-0.678	-0.678
				BM7	10.720	-0.693	-0.691
				BM8	11.169	-0.708	-0.709
				BM9	11.889	-0.723	-0.723
				BM10	13.014	-0.738	-0.739
				BM11	14.818	-0.753	-0.754
				BM12	17.749	-0.768	-0.766
sol.	c_{K^+} l/mol 10^2	PCC medido	PCC calculado				
BS6	16.872	-0.679	-0.678				
BS8	17.668	-0.711	-0.710				
BS10	19.626	-0.742	-0.742				
BS12	24.439	-0.775	-0.774				

Tabla 3.12 : molaridad del potasio para cada una de las soluciones de la serie B (calculada mediante la ecuación III.13.b), y potenciales de carga cero (en voltios) medidos y calculados por el método de integración inversa.

programa previamente desarrollado ¹⁴⁰ y modificado a fin de adecuarlo a las características del sistema en estudio. Para realizar las integrales anteriores se utilizó la regla de Simpson ⁸⁷ aplicando el método de los 3/8 (regla de Newton) para los diez primeros datos y el de 1/3 para los restantes. Las integrales se realizaron comenzando desde los potenciales más catódicos (-1.8 v respecto del EC.1N) , con un incremento del mismo de 25 mv. Los resultados obtenidos se utilizaron posteriormente en el cálculo de los excesos superficiales relativos (sección 3.d.4.) .

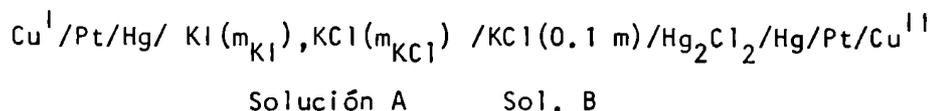
3.d.2. Conversión del potencial medido al reversible

Se realizó la conversión del potencial medido, E^m , al potencial reversible respecto del cloruro ($E_- = E_{-,Cl^-}$). Para ello se utilizó la ecuación 1. 20, que para el sistema estudiado toma la siguiente forma:

$$E_- = E^m - 0.06582(v) - 0.02567(v) \ln a_{Cl^-} + E_U \quad , \quad III.17$$

donde E_U es el potencial de unión líquida. Este como se ve en la sección siguiente es muy pequeño ($E_U \approx 0$).

Otra forma de realizar este cálculo es la siguiente: si a la celda de trabajo



se le opone la celda



el potencial medido del conjunto es, a diferencia del E_U , el potencial reversible el cloruro, E_- . Un simple cálculo del valor del mismo, considerando las dos celdas indicadas lleva a la ecuación utilizada (ec. III.17).

3.d.3 Potenciales de unión líquida

Se calculó utilizando la ecuación de Henderson ⁸³, que para una mezcla de electrolitos 1:1 completamente disociados se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_U = \frac{R T}{F} \left(\sum_i z_i \lambda_i \left| \frac{c_i^B}{c_i^A} - \frac{c_i^A}{c_i^B} \right| \right) \ln \left(\frac{X^B}{X^A} \right) (X^B - X^A)^{-1} \quad , \quad III.18$$

donde λ_i es la conductividad iónica del ion i , los índices A y B se refieren a las soluciones A y B señaladas en la sección anterior, y X la conductividad

específica de cada solución.. La última se define como:

$$\chi = \sum_i c_i \lambda_i \quad \text{III.18}$$

Las conductividades iónicas se hallaron utilizando la ecuación de Onsager¹⁰⁴, y a partir de los datos tabulados por Harned⁷⁵, a 25°C :

$$\lambda = \lambda^\circ - (0.2277 \lambda^\circ + 29.93) \sqrt{c} \quad \text{III.19}$$

siendo λ° la conductividad iónica a dilución infinita (o $c \rightarrow 0$). Si bien esta ecuación se aplicó en el límite de su validez (0.1 m), el interés de estos cálculos residió en poder estimar los valores de los mismos para poder aproximar los E_u .

Los valores obtenidos para los potenciales de unión líquida, E_u , muestran que los mismos son despreciables (ver tabla 3.13).

3.d.4 Excesos superficiales relativos

El cálculo de los excesos superficiales relativos se desarrolla normalmente por el método de Grahame y Sodeberg⁶⁶, o por el de Parsons¹⁰⁹. En ambos se necesitan conocer dos constantes de integración. En el primero dichas constantes pueden evaluarse aceptando la validez de la teoría de SGCh, y aplicándola en la zona catódica cuando no existe adsorción específica. Esto, consistente con las observaciones experimentales indicadas en las secciones 2.c.1 y 3.c, es considerado como muy exacto por sus autores⁶⁶. En el segundo método se utilizan el PCC y la tensión en el máximo electrocapilar, γ_z .

En el presente trabajo estos cálculos se desarrollaron como se indica a continuación. La ecuación electrocapilar cuando se utilizan como variables de concentración las actividades de las sales, ec. 1.18, se convierte, combinándola con la ec. 1.26 y la ec. 1.67, y para el caso estudiado, en:

$$F d\xi_- = F E_- d\sigma^m + \sigma_{I^-} d\mu_{KI} + (\sigma^m + \sigma_{Cl^-}) d\mu_{KCl} \quad \text{III.20}$$

que permite obtener los excesos superficiales relativos en micro culombios cm^{-2} ya que :

$$F \left. \frac{\partial \xi_-}{\partial \mu_{KI}} \right|_{\sigma^m, \mu_{KCl}} = \sigma_{I^-} \quad \text{III.21.a}$$

y

$$F \left. \frac{\partial \xi_-}{\partial \mu_{KCl}} \right|_{\sigma^m, \mu_{KI}} - \sigma^m = \sigma_{Cl^-} \quad \text{III.21.b}$$

o, dicho de otra forma, los cargas asignadas a cada especie en la interfase.

Serie Nro.	AI	AM	AS
1	0.161	-0.014	-0.193
2	0.152	-0.020	-0.197
3	0.137	-0.029	-0.203
4	0.114	-0.044	-0.213
5	0.090	-0.068	-0.228
6	0.030	-0.103	-0.252
7	-0.041	-0.155	-0.289
8	-0.135	-0.228	-0.342
9	-0.254	-0.324	-0.416

Tabla 3.13 : potenciales de unión líquida,
en milivoltios, para las soluciones del
conjunto A .

El conocimiento del valor absoluto de la función de Parsons, ξ_- , requiere del conocimiento del valor de la tensión interfacial para algún potencial (ec. III.15). La tensión en cuestión no es fácil de obtener, y un error en la misma puede inducir serios errores en los valores de los excesos superficiales calculados. Por esta razón se optó por utilizar, como se indica en la sección 3.d.1, la variación de la función ξ_- respecto de su valor a una carga sobre el metal de referencia, σ_R^m . Consecuentemente se utilizó la variación de la tensión interfacial S (ec. III.16). De esta forma es:

$$\xi_-(\sigma^m) - \xi_-(\sigma_R^m) = \xi_- - \xi_-^R = \gamma - \gamma_R - \sigma^m E_- + \sigma_R^m E_-^R, \quad \text{III.22}$$

donde ξ_-^R , γ_R y E_-^R representan el valor de esas funciones para una dada carga, σ_R^m , tomada como referencia. Con la ecuación anterior y la III.16 se llega a:

$$\Delta \xi_- = \xi_- - \xi_-^R = -S - \sigma^m E_- + \sigma_R^m E_-^R, \quad \text{III.23}$$

lo cual permitió construir la función $\Delta \xi_-$ para cada punto $(\sigma^m, \mu_{KCl}, \mu_{KCl})$ ya que la integral S y la carga σ^m fueron obtenidas como se indica en la sección 3.d.1. Sin embargo dado que la variable eléctrica de las medidas originales era al potencial fue necesario interpolar para obtener E_- y S a valores enteros de carga. Para ello se utilizó el método de interpolación de Lagrange⁸⁷.

Las ecuaciones III.21 se transforman, con la III.23, en:

$$\sigma_{I-} = \frac{F}{RT} \left. \frac{\partial (\Delta \xi_-)}{\partial \ln a_{KCl}} \right|_{\sigma^m, \mu_{KCl}} + \sigma_{I-}(\sigma_R^m, \mu_{KCl}, \mu_{KCl}) \quad \text{III.24.a}$$

y

$$\sigma_{Cl-} = \frac{F}{RT} \left. \frac{\partial (\Delta \xi_-)}{\partial \ln a_{KCl}} \right|_{\sigma^m, \mu_{KCl}} + \sigma_{Cl-}^m - \sigma^m + \sigma_{Cl-}(\sigma_R^m, \mu_{KCl}, \mu_{KCl}), \quad \text{III.24.b}$$

donde los valores de $\sigma_{I-}(\sigma_R^m, \dots)$ y $\sigma_{Cl-}(\sigma_R^m, \dots)$ se hallaron aplicando el formalismo de la teoría de la capa difusa (ecuación 1.61). Esto es semejante a lo propuesto por el método de Grahame Sodeberg. La carga de referencia utilizada fue $-10 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Para evaluar las derivadas de la ecuación III.24.a es necesario obtener $\Delta \xi_-$ como un polinomio en $\ln a_{KCl}$, para cada carga y concentración de KCl. Dado que la derivación incrementa notablemente los errores, se trató de "suavizar" las curvas de $\Delta \xi_-$ en función de $\ln a_{KCl}$. Para ello se utilizaron los polinomios de Chebycheff⁸⁷. Para la aplicación de los mismos se reduce el intervalo ($\ln a_{KCl}$ (mínimo), $\ln a_{KCl}$ (máximo)) al $[-1, 1]$, en el cual dichos polinomios

son ortogonales. En él el ajuste de los puntos $(\Delta\xi_-, \ln a_{Kl})$ se realiza por cuadrados mínimos. Una vez obtenidos los coeficientes de este ajuste, se expande nuevamente al intervalo original. Los resultados obtenidos en este caso se ven en el gráfico de la figura 4.15.

Para estimar la derivada de la ecuación III.24.b sólo se contó con tres puntos, para cada carga sobre el metal y concentración de Kl, ya que se realizaron únicamente tres series de actividad de KCl constante. Por esta razón la derivada mencionada se aproximó a los incrementos, es decir:

$$\left. \frac{\partial(\Delta\xi)}{\partial \ln a_{KCl}} \right|_{\sigma^m, \mu_{Kl}} \approx \frac{\Delta(\Delta\xi)}{\Delta \ln a_{KCl}} \bigg|_{\sigma^m, \mu_{Kl}} \quad \text{III.25}$$

Los resultados obtenidos para los excesos superficiales relativos de cloruro se ven en el gráfico de la figura 4.29.a.

Los excesos superficiales relativos de potasio se hallaron aplicando la condición de electroneutralidad.

Para las series en las cuales se utilizó la actividad de los aniones como variable de concentración se siguieron lineamientos semejantes al mostrado anteriormente. Sin embargo aquí se presenta el problema de tener que evaluar las derivadas $\partial\mu_+/\partial\mu_{i-}$ para poder hallar los excesos deseados de las ecuaciones 1.24. Esto se realizó gráficamente de las representaciones $\ln a_+$ en función de $\ln a_{i-}$. Analíticamente se llegó a los mismos valores, siendo (ver apéndice 3) :

$$\partial\mu_+/\partial\mu_{i-} = m_{i-} / m \quad , \quad \text{III.26}$$

bajo la suposición de que los coeficientes de actividad de los iones son aproximadamente iguales. Los resultados obtenidos en este caso se ven en los gráficos de las figuras 4.16 .

CAPITULO IV

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

INTRODUCCION

El análisis de los resultados se divide en tres partes . La primera , que involucra parámetros termodinámicos y modelísticos de la doble capa, tales como los potenciales de carga cero, coeficientes de Esin y Markov y cantidades adsorbidas en las distintas zonas de la interfase. La segunda , relacionada con el modelo de capa compacta descrito en el capítulo I (sección 1.e), contempla el estudio de la relación de distancias en esa región de la interfase, las capacidades y los potenciales en la misma. La tercera es referida a las isothermas de adsorción y a los parametros de ellas obtenibles, como ser la energía de adsorción específica, la co área, etc. . Sin embargo, previamente se analizaran las características de los sistemas ternarios utilizados ya que esto resulta de utilidad para la interpretación de los puntos enunciados.

4.a. SOLUCIONES MEZCLA

Un punto importante en el estudio de mezclas es la variable de concentración utilizada. Estas, la fuerza iónica y la fracción molar, las actividades de las sales y las actividades de las especies iónicas individuales, se indican en la sección 1.d.5 y en la 1.d.6 . Cualquier parámetro de la interfase puede ser descrito por distintos tipos de variables de concentración, y si bien su valor es independiente para una determinada composición y para un determinado punto ($\sigma^m, a_{KI}, a_{KCl}$) de la elección de aquellas, el análisis del conjunto de los mismos no tiene por que ser igual . Por ejemplo, como se muestra en la sección 1.f.1 , el análisis de los coeficientes de Esin y Markov es distinto para cada variable de concentración.

En favor de la utilización de la fracción molar a fuerza iónica constante se argumenta^{31,88} que la distancia de Debye⁹⁹ se mantiene constante. Sin embargo, un análisis completo de un sistema mezcla requiere del estudio del mismo a distintas fuerzas iónicas⁸⁸ . Por otra parte es lógico pensar que no es el grosor de la capa difusa el que determina las características de la adsorción específica, sino que sus efectos en la misma son de segundo orden. En este tipo de estudios se trabaja generalmente, como se indica en la introducción, bajo la suposición de que el ion fluoruro no se adsorbe específicamente.

Esta consideración lleva a una simplificación de la isoterma de adsorción de Gibbs. En efecto, si se considera la ecuación 1.23.a se obtiene, bajo la suposición antes indicada, y despreciando la variación de los coeficientes de actividad con la composición (ya que en primera aproximación estos dependen de la fuerza iónica, que en este caso es constante), la siguiente expresión:

$$\frac{1}{RT} \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \ln m_{s1}} \right|_{E_+, l} = - \Gamma_1^- = \sigma_1^- / F \quad , \quad \text{IV.1}$$

donde $m_{s1} = \chi_{s1} l$, es la molalidad de la sal cuyo anión, 1^- , es el que se adsorbe específicamente. Para hallar la ecuación IV.1 se supone la validez de la teoría de la doble capa difusa, ya que para ello es necesario aplicar las ecuaciones 1.63 y 1.65 .

Utilizando este tipo de variables de concentración Lakshmanan y Rangarajan ⁸⁸ desarrollan la ecuación de adsorción de Gibbs ²⁸ cuyos términos están dados por las ecuaciones 1.23 . Esta ha sido aplicada por Avaca, González y Rocha Filho ³ a la mezcla de $\text{Na} \chi \text{ l M} + \text{NaSCN} (1 - \chi) \text{ l M}$. Los resultados preliminares muestran la existencia de adsorción específica competitiva entre ambos aniones (ver figura 4.23) .

Las actividades de las sales han sido utilizados por Trasatti y Parsons ¹¹⁵, y por Joshi y Parsons ⁸⁴ con el objeto de analizar el comportamiento de sistemas mezclas con anión común en los cuales los cationes tienen un radio iónico muy diferente. Las conclusiones obtenidas al respecto por dichos autores están comentadas en la sección 1.e.2.1 . Estas actividades, aunque surgen como las variables de concentración naturales en la deducción de la ecuación electrocapilar (sección 1.d.4), no han sido utilizadas como tales en los estudios de sistemas mezclas.

Por otra parte, las especies superficialmente activas son los iones . Por esta razón, como se indica en la sección 1.d.5 , resulta interesante el considerar sus actividades como variables de concentración. Cabe señalar que en los sistemas estudiados a fuerza iónica constante prácticamente lo que se varía es la actividad de los aniones, ya que la actividad del catión permanece aproximadamente constante . En efecto en este caso la concentración de este último se mantiene constante (e igual a la fuerza iónica) y sólo varía su coeficiente de actividad, y este varía poco bajo la condición impuesta, $l = \text{cte}$. Sin embargo, esa misma condición hace que las actividades de las especies que

son capaces de adsorberse específicamente no puedan variarse en forma independiente. Justamente el utilizar las actividades de los aniones como variables de concentración requiere el poder modificar cualquiera de ellas manteniendo constante a la otra (por supuesto necesariamente se modifica la actividad el catión) . Esto, si bien se puede definir y desarrollar matemáticamente, presenta inconvenientes desde el punto de vista termodinámico en lo que a los factores de actividad iónicos se refiere. En efecto, es conocido, en base a argumentos estrictamente termodinámicos , que las actividades individuales de los iones no pueden ser determinadas experimentalmente^{68 74 147}. Una serie de factores que explican la diferencia entre los coeficientes de actividad del catión y el anión han sido discutidas por Frank³⁷ . Varios métodos han sido propuestos para derivar las actividades individuales de los iones a partir de cantidades medibles experimentalmente. Estos involucran argumentos y aproximaciones no termodinámicas^{16 20 97 128 136 145}

4.a.1 Coefficientes de actividad de especies iónicas individuales

Aplicando un modelo de hidratación iónica Bates, Staples y Robinson⁸ hallan para el KCl en solución binaria una diferencia del 0.7% entre los coeficientes de actividad del potasio y el cloruro para una fuerza iónica, I , 0.1 molar, y un 1 % para $I = 0.2$ m . Hurlem⁸¹ reporta igualdad entre ambos coeficientes para las I mencionadas. Tamamushi^{146 7} indica una diferencia de 0.3 % para $I = 0.1$ m , y Bates⁷ diferencias entre el 0 % y el 2 % para la misma fuerza iónica. Para el KI , Tamamushi^{146 7} indica una diferencia entre ambos coeficientes de actividad iónica de 0.4 % , mientras que Bates⁷ indica una diferencia entre el 2 % y el 4 % aproximadamente. Esto muestra que en los estudios realizados sobre sistemas binarios de dichas sales la igualación de los coeficientes de actividad iónicos, aproximación habitual, ha sido acertada. Sin embargo para mezclas de estas sales no se han publicado coeficientes de actividad individuales. De cualquier manera, extendiendo el comportamiento en sistemas binarios es posible aproximar la igualdad de los coeficientes de actividad de los iones en la mezcla , o sea $\gamma_{K^+} \approx \gamma_{I^-} \approx \gamma_{Cl^-}$, como se indica en la sección 2.a.1.1 . Por otro lado aplicando el modelo de Bates y otros se encuentra que:

$$\ln(\gamma_+/\gamma_{i^-}) = 2 m (h_+ - h_{i^-}) / 55.51 \quad , \quad IV. 2$$

donde los h_i son los números de hidratación de los iones correspondientes. Para el cloruro normalmente se considera que su número de hidratación es nulo o muy pequeño. Sin embargo Glueckauf llega a la conclusión de que este es aproximadamente 0.9⁴⁵. Para el KCl Robinson y Stokes dan un valor de $h = 1.9$ ¹³². Por lo tanto para la diferencia del numerador de la ecuación IV.2 es de esperar un valor máximo de 2 aproximadamente, con lo cual $\ln(\gamma_+/\gamma_{Cl-}) \approx 0.001$ para $l = 0.1 \text{ m}$. O sea que las predicciones de esta teoría coinciden con lo postulado previamente para los coeficientes de actividad.

4.a.2 Elección de la variable de concentración

En los sistemas en los que existe adsorción específica competitiva los estudios pueden realizarse tomando parámetros de la doble capa como constantes, por ejemplo quizá sea adecuado estudiar la adsorción específica de una especie iónica manteniendo constante la cantidad específicamente adsorbida de la otra¹⁹. Sin embargo, independientemente de la bondad de dicha elección, estos parámetros no son gobernables externamente. Si lo son las variables de concentración. Por lo indicado en la sección anterior aparecerían como lo más adecuado las actividades individuales de los aniones, pero siempre subsiste el problema de que estas se obtienen mediante aproximaciones. El método de la fuerza iónica no parece tener ninguna ventaja desde el momento que es necesario utilizar distintos valores de la misma para lograr un estudio completo del sistema. No existen evidencias que indiquen que alguna de ellas sea mejor que las demás. Sin embargo, dado que las actividades de las sales se presentan como variables naturales en la ecuación electrocapilar y su utilización produce un error menor en la determinación de los excesos superficiales relativos, se trabajó con las mismas. Paralelamente, y con fines de comparación, también se trabajó con las actividades individuales de los aniones.

Finalmente queda por averiguar si estos efectos, supuestos "a priori", son de magnitud tal que se manifiesten claramente en las experiencias. Como se verá más adelante los resultados experimentales no muestran una diferencia importante, sea que se trate de actividades de las sales, de los iones o fuerza iónica constante como variable de concentración.

4.b SOLUCIONES UTILIZADAS

Como se indica en el capítulo 3, sección 3.a , las experiencias se realizaron sobre dos conjuntos de soluciones. El primero de ellos, conjunto A, utiliza como variable de concentración las actividades de las sales. De esta forma se realizaron tres series de soluciones de manera de tener un conjunto de puntos equiespaciados en el plano de los potenciales químicos de ambas sales. Esta forma de determinar las series de soluciones da las siguientes características al sistema:

i- las actividades de las especies iónicas individuales no son constantes en cada serie, tanto para igual letra como para igual número (ver sección 3.a).

ii- los potenciales electroquímicos de cada especie iónica no están igualmente espaciados, tanto en las series de igual letra ($a_{KCl} = \text{cte.}$) como en las de igual número ($a_{KI} = \text{cte.}$).

iii- se presenta una inversión en las concentraciones y actividades del yoduro (ver figura 4.1) con respecto al orden de las series, S.M e I, el cual coincide con el de la fuerza iónica y el de las concentraciones y actividades del potasio y el cloruro. Es de esperar que esto origine anomalías respecto de lo que se esperaría para una sal pura a las mismas fuerzas iónicas, ya que a medida que esta última aumenta la concentración de yoduro disminuye, y este influye marcadamente en el comportamiento de la doble capa dado que es el que se adsorbe más fuertemente. En la figura 4.1 se observa un gráfico de las actividades individuales de cada uno de los iones para cada una de las tres series de a_{KCl} constante.

Para el segundo conjunto, B, se utilizó como variable de concentración las actividades de los aniones (ver sección 3.a). Sin embargo este conjunto resulta un complemento del primero ya que por la cantidad de composiciones involucradas en el mismo brinda menor cantidad de información. De cualquier manera es obvio que las actividades de las sales no se mantienen constantes, pero sí el orden de las actividades de los aniones coincide con el de las series.

Asimismo, dada la particularidad de que el ión cloruro no se adsorbe específicamente, es posible reducir mediante interpolaciones el conjunto de datos obtenidos utilizando las actividades de las sales como variable de concentración, al correspondiente si se utiliza como tal la fracción molar a

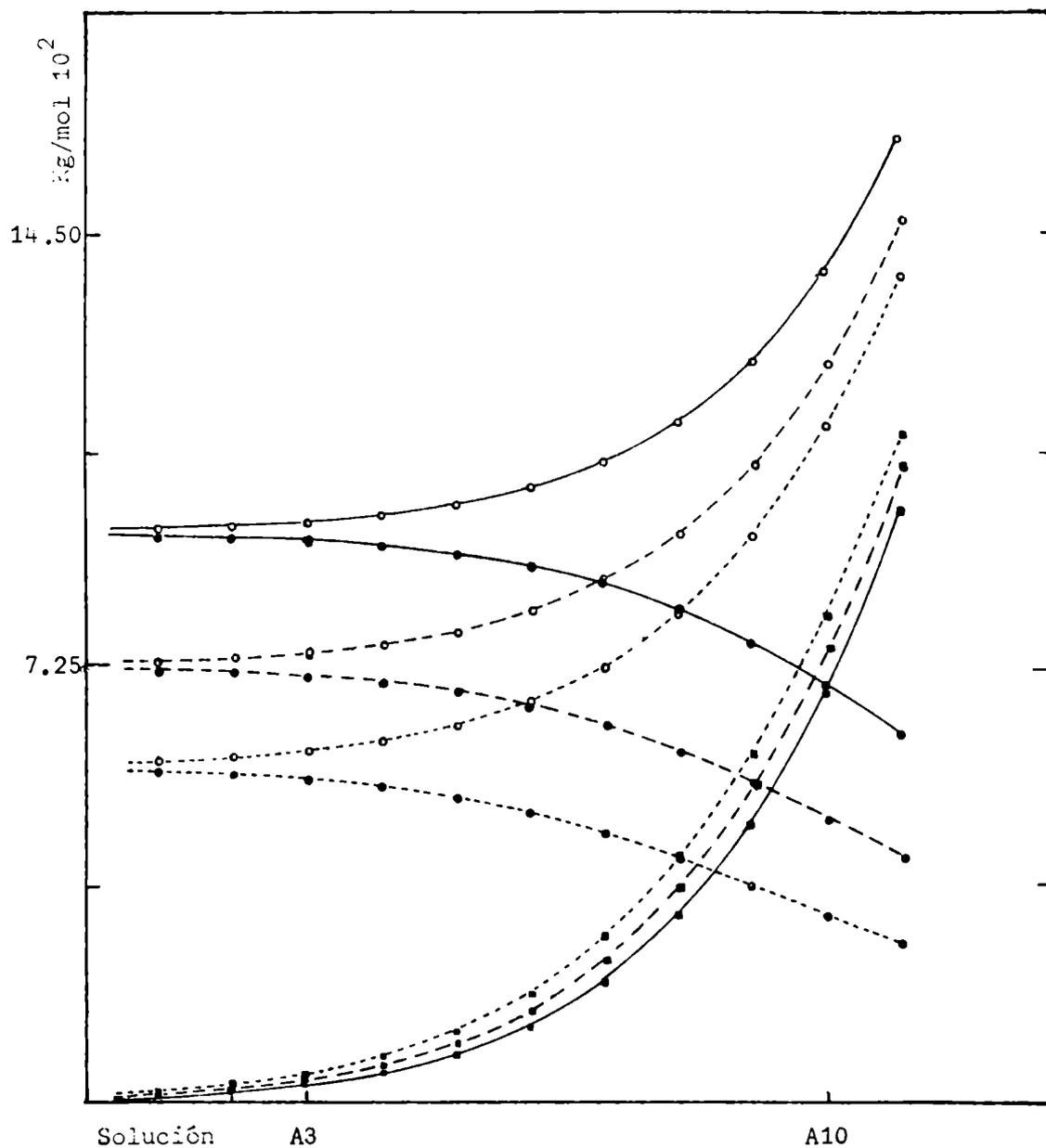


Figura 4.1 : actividad de las especies iónicas individuales, Cl^- (•), I^- (●) y K^+ (○), para las soluciones del conjunto A . Serie inferior (.....), superior (—) y media (- - -).

una fuerza iónica intermedia y constante. Este procedimiento conduce a la posibilidad de comparar los tres tipos de variables de concentración.

4.c RELACIONES ENTRE LAS VARIABLES DE CONCENTRACION

Las relaciones entre las distintas variables de concentración se analizan bajo la suposición de que los coeficientes de actividad de las distintas especies iónicas son aproximadamente iguales entre sí. Se hallan, entonces (ver apéndice 3), las siguientes relaciones analíticas:

$$\left. \frac{\partial \ln a_{i-}}{\partial \ln a_{s i}} \right|_{\mu_{s j}} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_{j-}}{m} + 1 \right) \quad \text{IV.3}$$

O sea que al aumentar el potencial químico de una sal mientras el de la restante se mantiene constante, el logaritmo de la actividad del anión de la primera se incrementa, pero no en un factor 1/2 como en sistemas binarios, o 1 como en el caso de fuerza iónica constante. En esta situación oscila entre esos dos valores. Consecuentemente la actividad del anión se incrementa más rápido que la del catión. Simultáneamente varía la actividad del anión restante, es decir j , ya que (ver apéndice 3):

$$\left. \frac{\partial \ln a_{j-}}{\partial \ln a_{s i}} \right|_{\mu_{s j}} = - m_i / 2 m \quad \text{IV.4}$$

El aumento antes mencionado va acompañado de una disminución de la actividad del anión de la sal cuyo potencial químico se mantiene constante, menor cuanto menor sea la concentración del mismo. Oscila entre 0 y -1/2.

Cuando se utiliza la actividad de las especies iónicas individuales, bajo la misma suposición a cerca de los coeficientes de actividad que en la situación anterior, se obtiene :

$$\left. \frac{\partial \mu_{i-}}{\partial \mu_{j-}} \right|_{\mu_{j-}} = m_i / m \quad \text{IV.5}$$

Esta relación es útil para la resolución de la ecuación electrocapilar expresada en función de este tipo de actividades (ec. 1.24).

4.d ELECCION DE VARIABLE ELECTRICA

La justificación original para el control de la carga sobre el metal en lugar del potencial se basa en el hecho de que la primera es un paráme-

tro más precisamente definido que el segundo, el cual es la suma de diferencias de potencial a través de varias interfases¹⁰⁶.

La adsorción iónica ha sido invariablemente estudiada utilizando como variable eléctrica la carga sobre el metal, σ^m . Por esta razón, y para poder comparar los resultados del sistema estudiado con los de otros sistemas binarios y ternarios, se utilizó esta última.

4.e POTENCIALES DE CARGA CERO

Los PCC son un conjunto de parámetros medidos en forma independiente de las capacidades (secciones 2.j y 3.c). Permiten corroborar (más precisamente la variación de los mismos con el logaritmo de la actividad) las tendencias observadas para las cargas adsorbidas de las distintas especies iónicas, en un entorno del E_z , obtenidas a partir de los datos de capacidad. En las tablas 4.1 y 4.2 se muestran los PCC para soluciones de KCl y KI respectivamente, mientras que en la tabla 3.12 se observan los correspondientes a las soluciones mezcla, tanto medidos como calculados por integración inversa. Como se puede apreciar, aún para soluciones diluidas en ioduro, el potencial de carga cero está muy influenciado por la presencia de este anión. Esto se concluye del hecho de que estos son mucho más parecidos a los del KI en soluciones bi-

C/mol l ⁻¹	-E _z /V
0.020	0.4915
0.100	0.506
1.000	0.5557
2.449	0.5885

Tabla 4.1 : PCC a partir de soluciones de KCl(aq)

C/mol l ⁻¹	-E _z /V	C/mol l ⁻¹	-E _z /V
0.015	0.620***)	0.100	0.689*
0.035	0.650***)	0.120	0.696***)
0.04165	0.656***)	0.2067	0.717***)
0.050	0.663***)	0.300	0.727***)
0.0833	0.6819***)	0.416	0.735***)

Tabla 4.2 : PCC a partir de soluciones de KI(aq), a partir de datos reportados por *) Sosa¹⁴⁰ y ***) Grahame⁵⁵.

narias que a los del KCl en ese tipo de soluciones. Lo mismo se observa en el gráfico de la figura 4.2 . En él está representado el potencial de carga cero medido respecto de un electrodo de referencia de potencial constante (EC 0.1 N) en función del logaritmo de la actividad asignada al ion yoduro en las mezclas, independientemente de la actividad de los demás iones, y también de la misma en sistemas binarios. Se ve que los distintos puntos se encuentran relativamente poco apartados de la recta promedio. Y considerando que se incluyen puntos correspondientes a soluciones con molaridad de cloruro variando entre 0.05 y 0.13 , así como puntos correspondientes a KI puro (es decir en sistema binario) , queda claro que el yoduro juega un papel preponderante en la ubicación del PCC . Por otro lado la representación de los PCC en función del logaritmo de la actividad de KI , en la figura 4.3 , para distintas actividades de KCl muestra una separación en grupos de PCC (distintas rectas) determinados por estas últimas. Sabiendo que, como se muestra más adelante (sección 4.h.4) el cloruro no se adsorbe específicamente en este sistema, y que de acuerdo con lo mencionado en la sección 1.f que señala que el valor del E_z (PCC) está directamente ligado al grado de adsorción específica, se postula que las actividades de los aniones son las variables de concentración más apropiada para el análisis de este sistema.

4.f COEFICIENTES DE ESIN Y MARKOV

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran los gráficos del PCC (medido respecto del EC 0.1N) en función del $\ln a_{KI}$ y $\ln a_{KCl}$ respectivamente. El coeficiente de Esin y Markov (CEM) es la pendiente de dichas curvas en cada punto. De la primer figura se ve que, a actividad de KCl constante, el valor del PCC se hace más negativo a medida que aumenta la actividad de KI (mayor en valor absoluto). En la segunda figura de las mencionadas se observa que los PCC se desplazan hacia valores más positivos cuando la actividad de KCl aumenta (menores en valor absoluto) a actividad de KI constante. Este comportamiento es contrario al verificado para soluciones de KCl puro, como se muestra en la parte inferior del gráfico correspondiente., así como al observado para mezclas de actividad del ión yoduro constante (tabla 3.12) .

4.f.1 Coefficientes de Esin y Markov y actividad de cloruro

El valor medio obtenido para los coeficientes de Esin y Markov para el KCl (es decir de los gráficos PCC- $\ln a_{KCl}$ a a_{KI} constante) es de 0.028

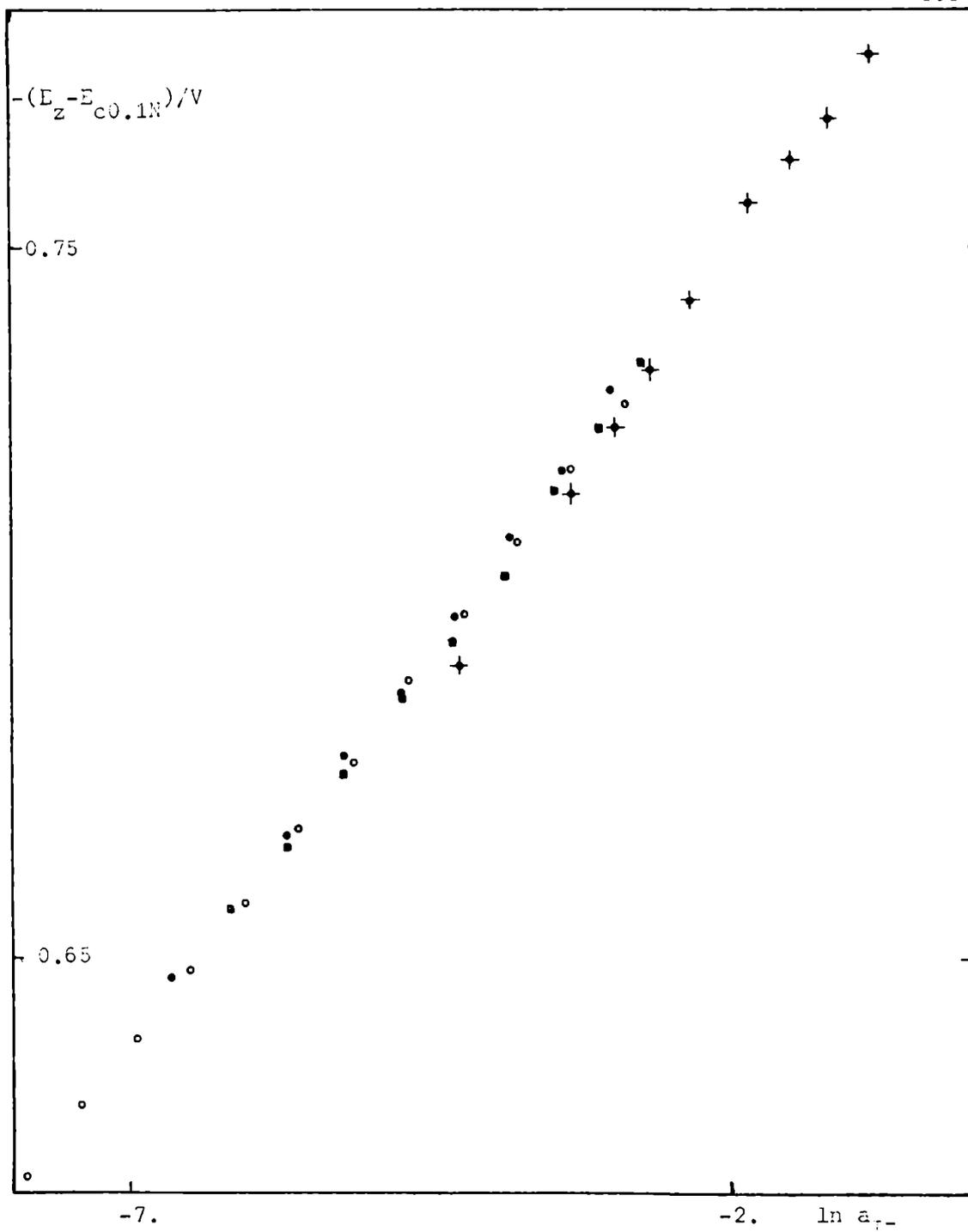


Figura 4.2 : potencial de carga cero (referido al electrodo de calomel 0.1N) en función del logaritmo de la actividad del ión yoduro. En la misma se encuentran representados puntos correspondientes a KI(aq) (✦)(solución binaria) y series AS (•), AI (■) y BM (◦).

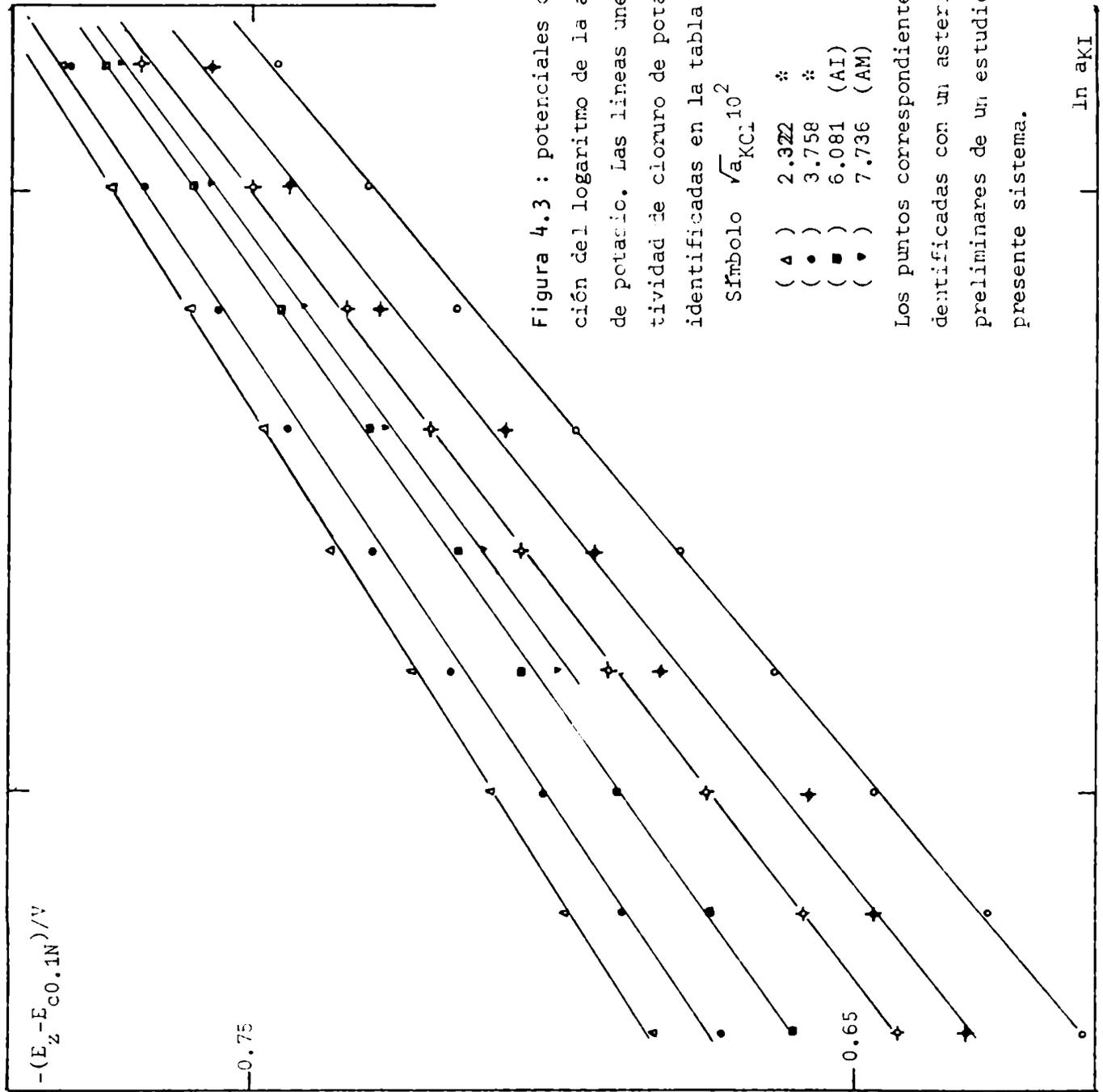


Figura 4.3 : potenciales de carga cero en función del logaritmo de la actividad de ioduro de potasio. Las líneas unen puntos de igual actividad de cloruro de potasio, las cuales están identificadas en la tabla siguiente:

Símbolo	$\sqrt{a_{KCl}} \cdot 10^2$	Símbolo	$\sqrt{a_{KCl}} \cdot 10^2$
(Δ)	2.322	(\blacklozenge)	9.841(AS)
(\bullet)	3.758	(\blacklozenge^*)	15.93 *
(\blacksquare)	6.081 (AI)	(\circ)	25.77 *
(\blacktriangledown)	7.736 (AM)	(\circ)	(en mol/Kg)

Los puntos correspondientes a las soluciones identificadas con un asterisco (*) son resultados preliminares de un estudio más amplio sobre el presente sistema.

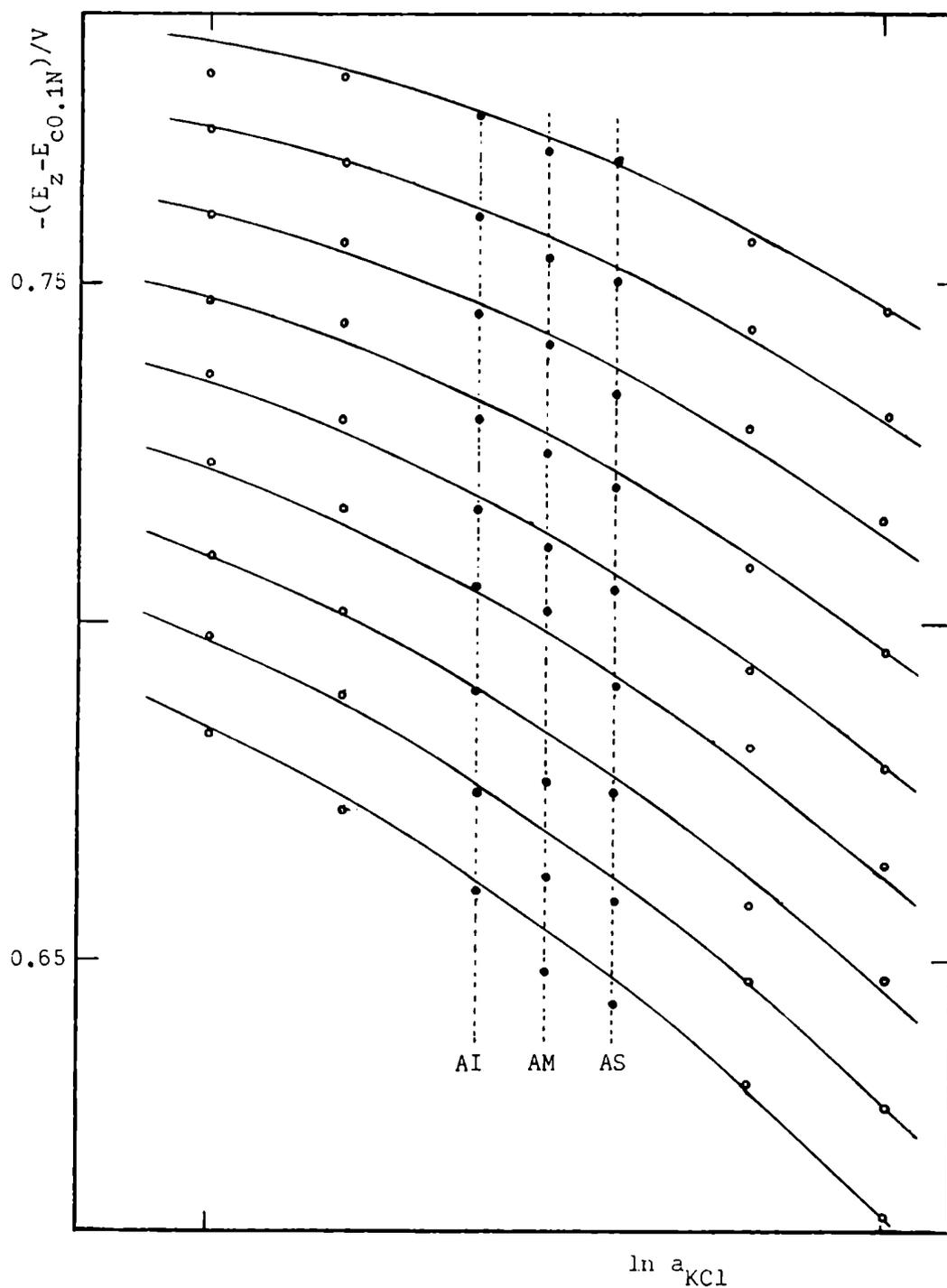


Figura 4.4.a : potenciales de carga cero en función del logaritmo de la actividad del cloruro de potasio. Las líneas unen puntos de igual actividad de yoduro de potasio. Los puntos llenos (•) corresponden a las series AI, AM y AS indicadas en la figura, los restantes corresponden a lo indicado en la figura 4.3 .

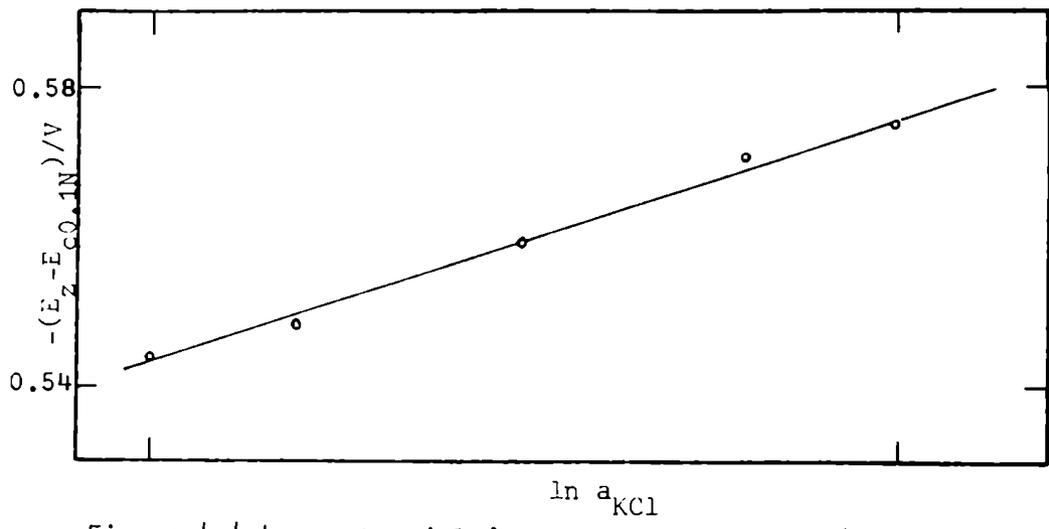


Figura 4.4.b : potencial de carga cero en función del logaritmo de la actividad de cloruro de potasio para soluciones binarias acuosas.

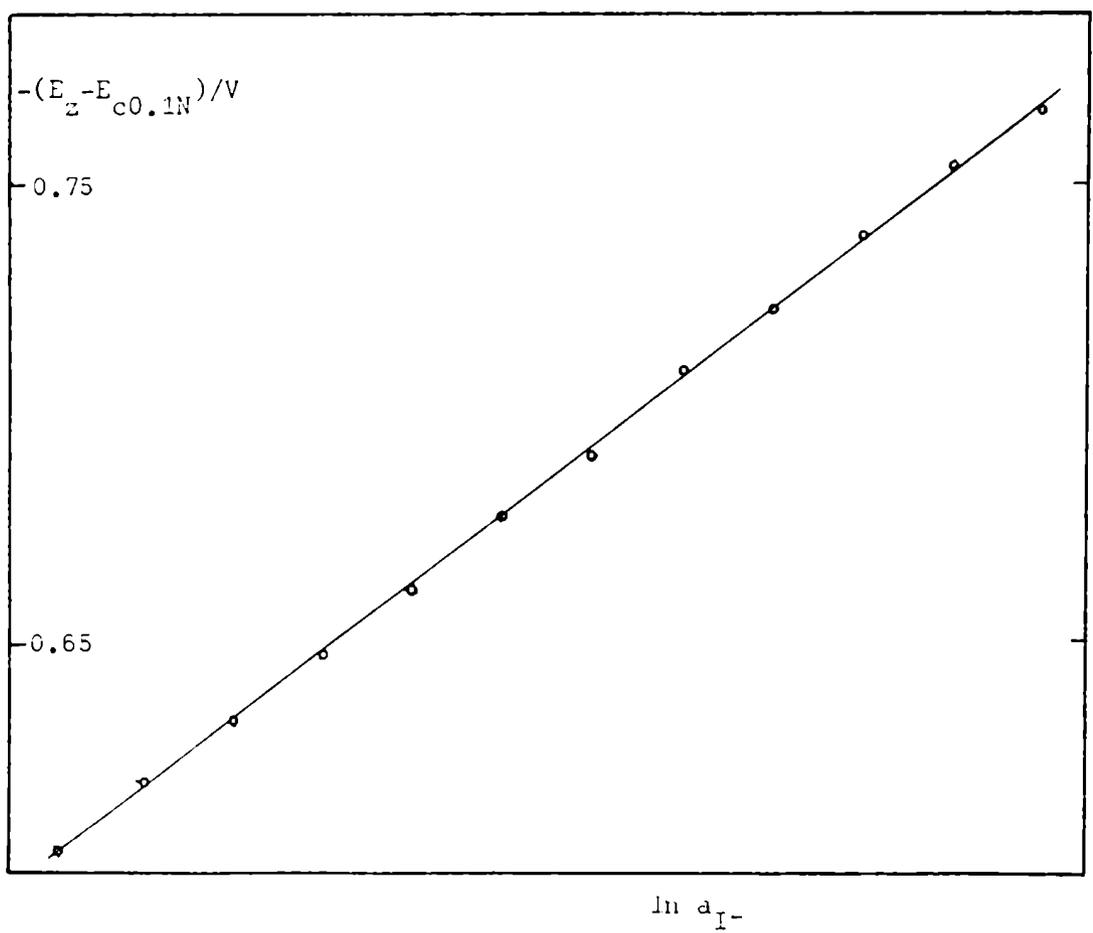


Figura 4.5 : potencial de carga cero en función del logaritmo de la actividad del ión yoduro (serie BM).

voltios por decada, como se muestra en la tabla 4.3 , mientras que para el KCl en soluciones binarias el mismo es de -0.00559 v/dec. . Este llamativo cambio de pendiente se origina en el hecho de que, en el sistema mezcla estudiado en un entorno del PCC el cloruro no se adsorbe específicamente (sección 4.h.4). Efectivamente, utilizando la relación 1.73 se obtiene para $\partial\sigma_{Cl^-}/\partial\sigma^m|_{\mu_{KCl}, \mu_{KCl}}$ un valor promedio de 0.025 . De la ecuación 1.74 es:

$$\partial\sigma_{Cl^-}^d/\partial\sigma^m = (-m_{Cl^-}/2m) \{f(v) + 1\} (1 + \partial\sigma_{Cl^-}^1/\partial\sigma^m) , \text{ IV.6}$$

donde las derivadas corresponden a valores constante de actividad de las sales y $f(v)$ está definida por las ecuaciones 1.75 y 1.54. Teniendo en cuenta que $\partial\sigma_{Cl^-}^1/\partial\sigma^m \approx -1.3$, como se muestra más adelante (sección 4.f.2), y para los valores de $\sigma_{Cl^-}^1$ observados (sección 4.h.3) $f(v)$ oscila entre -0.8 y -0.9 , se concluye que $\partial\sigma_{Cl^-}^d/\partial\sigma^m$ es del orden del valor observado para $\partial\sigma_{Cl^-}^1/\partial\sigma^m$. Consecuentemente la variación de la carga específicamente adsorbida respecto de σ^m es nula. El haber tomado el valor promedio (con una dispersión de $2.6 \cdot 10^{-3}$ V/dec.) de los CEM respecto del KCl, lleva a una interpretación global del comportamiento del sistema en un entorno de $\sigma^m=0$ para las distintas actividades de KCl . Sin embargo, más detalladamente, se observa una tendencia a un menor CEM a medida que la actividad de yoduro aumenta. En efecto, la ecuación 1.77 junto con la IV.3 conduce a :

$$F \frac{\partial E^m}{\partial \mu_{KCl}} \Big|_{\sigma^m, \mu_{KCl}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{m_{I^-}}{m} \right) + \partial(\sigma_{Cl^-}^1 + \sigma_{Cl^-}^d)/\partial\sigma^m \quad \text{IV.7}$$

que, bajo la suposición de que $\partial\sigma_{Cl^-}^1/\partial\sigma^m = 0$, predice valores del CEM semejantes a los obtenidos a partir del gráfico de la figura 4.4 . Las derivadas, tomadas para la actividad de cloruro correspondiente a la serie AM, se encuentran en la tabla 4.4 . En la misma se muestran los valores calculados con la ecuación IV.7, y los valores de $f(v)$ y $\partial\sigma_{Cl^-}^1/\partial\sigma^m$ utilizados para su resolución.

El análisis de los valores obtenidos cuando se trabaja a actividad del anión yoduro constante muestra que, aunque $\partial E^m/\partial \ln a_{Cl^-}|_{a_{I^-}, \sigma^m=0}$ es menor que cero como en el caso de la sal en una solución binaria, la derivada, $\partial E^m/\partial \ln a_{Cl^-}|_{a_{I^-}, \sigma^m=0}$, es mayor que cero como se indica en la tabla 4.3 , y del orden de 0.02 V/dec. . De acuerdo con las ecuaciones 1.78 y 1.79 y el valor obtenido para $\partial\sigma_{Cl^-}^1/\partial\sigma^m$ se ve que $\partial\sigma_{Cl^-}^1/\partial\sigma^m$ a ambas actividades aniónicas constantes, es aproximadamente cero, lo cual es coincidente con lo visto previamente. Dado que :

$\partial E_- / \partial \ln a_{\text{KCl}} / V$	$\partial E_- / \partial \ln a_{\text{KCl}})_{a_{\text{KI}}} / V$
sistema binario	sistema KI+KCl
-0.00559	0.028 *

Tabla 4.3.a : coeficientes de Esin y Markov en el potencial de carga cero, respecto del cloruro, para el sistema binario⁶² y la mezcla estudiada. *) promedio de nueve pendientes, desviación estándar $4 \cdot 10^{-3} V$.

Solución	$\partial E_- / \partial \ln a_{\text{Cl}^-})_{a_{\text{I}^-}, \sigma^m=0} / V$	$\partial \sigma_{\text{I}^-} / \partial \sigma^m)_{a_{\text{I}^-}, a_{\text{Cl}^-}}$	$\partial \sigma_{\text{Cl}^-} / \partial \sigma^m)_{a_-}$
BM6	0.023	-1.30	0.10
BM8	0.022	-1.28	0.05
BM10	0.020	-1.25	-0.02
BM12	0.021	-1.20	-0.04

Tabla 4.3.b : coeficientes de Esin y Markov en mezclas KI+KCl en el potencial de carga cero a diferentes actividades constantes de yoduro. Los mismos estan tomados para las composiciones de las soluciones indicadas.

Sol.	$\sigma_{\text{I}^-}^1 / \mu\text{Ccm}^{-2}$	$\partial \sigma_{\text{I}^-}^1 / \partial \sigma^m$	$f(v)$	$\partial E^m / \partial \ln a_{\text{KCl}})_{a_{\text{KI}}}^* / V$	$\partial E^m / \partial \ln a_{\text{KCl}})_{a_{\text{KI}}}^{**} / V$
AM1	-3.33	-1.18	-0.662	0.0133	0.0143
AM2	-4.45	-1.20	-0.765	0.0130	0.0137
AM3	-5.57	-1.23	-0.828	0.0127	0.0133
AM4	-6.70	-1.26	-0.870	0.0122	0.0126
AM5	-7.75	-1.28	-0.895	0.0115	0.0114
AM6	-8.96	-1.30	-0.916	0.0107	0.0103
AM7	-10.08	-1.33	-0.928	0.0095	0.0097
AM8	-11.13	-1.36	-0.935	0.0082	0.0094
AM9	-12.26	-1.40	-0.939	0.0066	0.0086

Tabla 4.4 : comparación entre los CEM obtenidos mediante la ecuación IV.7 (*) y los experimentales (**), para $\sigma^m=0$.

$$\left. \frac{\partial \sigma_{Cl^-}}{\partial \sigma^m} \right|_{a_{I^-}, a_{Cl^-}} = \frac{F}{RT} \left. \frac{\partial E_-}{\partial \ln a_{Cl^-}} \right|_{a_{I^-}, \sigma^m=0} - 1 \quad \text{IV.8}$$

$$+ (m_{Cl^-}/2m) \{ f(v) - 1 \} \left(1 + \frac{\partial \sigma_{I^-}}{\partial \sigma^m} \right),$$

y se cumplen las siguientes relaciones:

$$f(v) \sim -0.8, \quad 1 + (\partial \sigma_{I^-} / \partial \sigma^m) \sim -0.3 \quad \text{y} \quad \partial E_- / \partial \ln a_{Cl^-} \sim 0.02,$$

la variación de la carga adsorbida de cloruro será mayor o menor que cero según sea la relación m_{Cl^-}/m . Para soluciones diluidas en yoduro esta relación tiende a 1, el peso del tercer término será máximo y, entonces, $\partial \sigma_{Cl^-} / \partial \sigma^m$ será mayor que cero. Cuando la relación mencionada tienda a 1/2 ocurrirá lo contrario. Por esta razón en la tabla 4.3 se observa un cambio de signo para la derivada indicada.

El análisis a través de las distintas variables de concentración utilizadas, actividades de las sales y de los aniones, llevan a una misma conclusión respecto de la variación de la carga específicamente adsorbida de cloruro con la carga sobre el metal. Esta es que dicha variación es nula.

Este comportamiento del cloruro no es esperable a partir de lo conocido para KCl en soluciones binarias. En este último caso es $\partial \sigma_{Cl^-} / \partial \sigma^m = -1.22$ ¹⁰⁷. Esta diferencia entre ambos sistemas muestra que el yoduro (que en sistemas binarios muestra $\partial \sigma_{I^-} / \partial \sigma^m = -1.35$ ¹⁰⁷) repele al cloruro fuera de la doble capa cuando σ^m aumenta. El yoduro juega, entonces, un papel preponderante en el comportamiento de la interfase.

Independientemente de las expresiones matemáticas que justifiquen un signo u otro para los CEM respecto de la sal o el anión, como se muestra en la sección 4.b cuando la actividad de KCl aumenta a actividad de KI constante la actividad de cloruro aumenta y la de yoduro disminuye. Este hecho puede ayudar a explicar los valores observados en las mezclas, considerando que el decrecimiento del potencial originado por la disminución de la actividad del ión yoduro sobrecompensa el aumento del mismo que podría originar el cloruro. Esto se corrobora al tener en cuenta el comportamiento mencionado para el caso en que se consideran las actividades de los aniones como variables de concentración. En esta situación la actividad de cloruro es variada mientras la de yoduro se mantiene constante. Aquí aunque la cantidad de yoduro específicamente

adsorbida se mantiene aproximadamente constante (lo que implica que la isoterma de adsorción específica practicamente no depende de σ_{Cl^-}) el potencial medido se hace más negativo a medida que aumenta la molalidad del cloruro.

4.f.2 Coefficientes de Esin y Markov y actividad de yoduro

Del gráfico de la figura 4.3 se ve que , cuando las actividades de KCl no son muy altas, el PCC guarda una relación lineal con $\ln a_{KI}$ a actividad de KCl constante. El coeficiente de Esin y Markov es semejante al de KI en solución binaria, como se muestra en la tabla 4.5 . Por lo tanto también es semejante el valor de $\partial \sigma_{I^-} / \partial \sigma^m$ en ambos casos ya que si se considera la ecuación 1.76 es :

$$\frac{F}{RT} \frac{E_-}{\ln a_{KI}} \Big|_{a_{KCl}, \sigma^m} = (- m_{I^-} / 2m) \{ f(v) + 1 \} (1 + \partial \sigma_{I^-}^1 / \partial \sigma^m) + \partial \sigma_{I^-}^1 / \partial \sigma^m \Big|_{a_{KI}, a_{KCl}} , \quad IV.9$$

y con los valores previamente indicados para $f(v)$ y la variación de la carga específicamente adsorbida de yoduro con σ^m , se ve que el primer término de la derecha es mucho menor que el segundo; más aún si se considera el valor de la relación m_{I^-} / m . Por lo tanto si $\partial \sigma_{I^-}^1 / \partial \sigma^m$ es constante, como en el caso del KI en sistemas binarios (en un entorno del PCC), el CEM también lo es. En este caso el yoduro parece adsorberse sin que lo afecte, al menos en el rango de concentraciones de cloruro abarcado, y en un entorno del PCC, la presencia de este último anión.

En la figura 4.5 se muestra un gráfico del potencial en función del $\ln a_{I^-}$ a actividad de cloruro constante. La pendiente observada es igual a la del caso anterior. Esto se explica si se tiene en cuenta la siguiente expresión, derivada de la ecuación 1.79 :

$$\frac{F}{RT} \frac{\partial E_-}{\partial \ln a_{I^-}} \Big|_{a_{Cl^-}, \sigma^m} = - \frac{m_{I^-}}{m} f(v) (1 + \partial \sigma_{I^-}^1 / \partial \sigma^m) + \partial \sigma_{I^-}^1 / \partial \sigma^m \Big|_{a_{I^-}, a_{Cl^-}} , \quad IV.10$$

donde el primer término de la derecha, por los valores indicados antes, es menor que el segundo. Entonces, como en la situación anterior, el CEM indica, practicamente, la variación de $\sigma_{I^-}^1$ con σ^m . Considerando que en ambos casos, ecuaciones IV.9 y IV.10 , el primer término de la derecha depende de m_{I^-} y de

$f(v)$ (que a su vez depende de ambas concentraciones) probablemente exista una concentración de yoduro a partir de la cual comience a tener importancia dicho término. Esto debe manifestarse en una curvatura en los graficos del PCC en función del logaritmo de la actividad , lo cual se observa en la figura 4.3 Sin embargo las misma puede deberse al término restante en las ecuaciones correspondiente, $\partial\sigma_{1-}^1/\partial\sigma^m$, lo cual en este caso no puede ser evaluado, ya que no se han determinado las curvas capacitivas correspondientes a las composiciones que evidencian este comportamiento.

El CEM referido al yoduro parece ser indiferente a la variable de concentración utilizada. Sin embargo existe una dependencia con la concentración de ambos aniones a través de $f(v)$, aunque este es secundaria en el término de menor peso.

4.f.3 Coeficientes de Esin y Markov a distintas σ^m

Para cargas sobre el metal distintas de cero se analizan las tendencias observadas en el lado catódico (i) y en lado anódico (ii):

i- en la región catodica para $\sigma^m \ll 0$ se admite la inexistencia de adsorción específica , por esta razón $\partial\sigma_{1-}^1/\partial\sigma^m = 0$. La función $f(v)$, definida por la ecuación 1.75 , toma valores próximos a 1 y negativos (tabla 4.6). Entonces la suma $1 + f(v)$ que aparece en el primer término de la ecuación IV.9 es pequeño y positivo. En esta situación se tiene que para cargas mucho menores que cero el CEM (referido al KI) tiende a cero. Esto mismo se observa en el gráfico de la figura 4.6 .

ii- para cargas sobre el metal mayores que cero, dado la fuerte adsorción específica que presenta el yoduro (sección 4.h.3), la carga total en la región difusa es positiva. Esto se debe a que la carga de aquel adsorbida de ese modo es, en valor absoluto, mayor que σ^m . Esta situación se denomina recarga de la interfase. De esta forma una carga ubicada en la zona difusa "ve" siempre cargas negativas hacia el lado del metal. Consecuentemente $f(v)$ toma valores similares a los indicados en el párrafo anterior, y como la suma $1 + \partial\sigma_{1-}^1/\partial\sigma^m$ es aproximadamente -0.3 el primer término de la derecha de la ec. IV.9 resulta despreciable frente al segundo. Entonces el CEM es RT/F veces $\partial\sigma_{1-}^1/\partial\sigma^m$. Esto, de acuerdo con lo que se indica en la sección 4.f.2 , indica que los gráficos PCC en función de $\ln a_{KI}$ deben mostrar una curvatura tal que su pendiente sea mayor cuando la actividad de yoduro disminuye, lo cual se comprueba del gráfi-

$\partial E_- / \partial \ln a_{KI} / V$	$\partial E_- / \partial \ln a_{KI})_{a_{KCl}} / V$	$\partial E_- / \partial \ln a_{I^-})_{a_{Cl^-}} / V$
sistema binario	sistema KI+KCl	sistema KI+KCl
-0.03484	-0.03320 *	-0.03357 **

Tabla 4.5 : coeficientes de Ibsin y Markov en el potencial de carga cero, respecto del ioduro, para sistemas binarios y mezclas estudiadas . *) regresión lineal sobre nueve puntos correspondientes a la serie AM . **) regresión lineal sobre doce puntos correspondientes a la serie BM . En ambos casos la desviación estándar es $5 \cdot 10^{-5} V$.

$\sigma_-^1 + \sigma^m / \mu C cm^{-2}$	$C / mol l^{-1}$	$f(v)$
-5	0.100	-0.803
-5	0.160	-0.730
-10	0.100	-0.938
-10	0.200	-0.886
-20	0.100	-0.983
-20	0.200	-0.967

Tabla 4.6 : valores de la función $f(v)$ para concentraciones y cargas específicamente adsorbidas semejantes a las de las condiciones de trabajo.

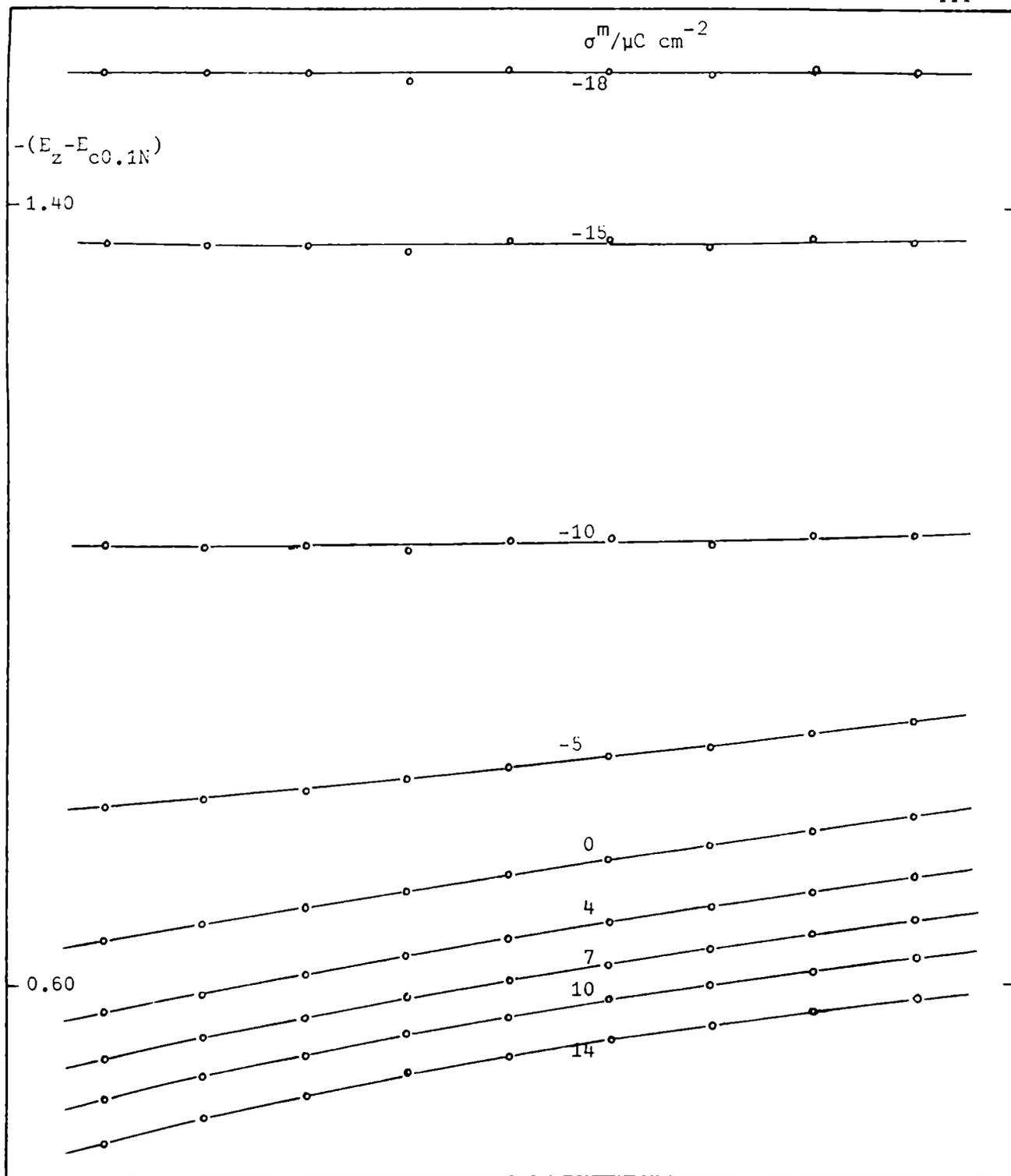


Figura 4.6 : potencial de carga cero en función del logaritmo de la actividad del yoduro de potasio (serie AM), para distintas cargas sobre el metal.

de la figura 4.6 .

4.f.4 Conclusiones

En todos los casos los CEM muestran una fuerte dependencia con la actividad del ioduro, y débil con la de cloruro.

La variación de la carga específicamente adsorbida de ioduro con la carga sobre el metal es practicamente igual que para sistemas binarios en un entorno del PCC ,al menos para el rango de composiciones estudiadas.

El cloruro no presenta variación de la cantidad específicamente adsorbida con σ^m en un entorno del PCC . ya sea por que esa cantidad se mantiene constante o por que es nula.

Las actividades de los aniones se muestran, aparentemente, como la variable de concentración más adecuada para el estudio de este sistema. Esto concuerda con el hecho de que las especies superficialmente activas son los iones.

4.g CURVAS CAPACITIVAS

Las curvas capacitivas, para el conjunto de soluciones A (sección 3.a) , muestran, aún en el caso de las más diluidas en KI , una semejanza a las de dicha sal en sistemas binarios. En estas se observa un desplazamiento de la rama anódica ascendente hacia potenciales más positivos, cuando se realiza la comparación mencionada . En la figura 4.7 se muestran las curvas capacitivas para las nueve soluciones de la serie AM . En ella las distintas curvas corresponden a una única actividad de cloruro de potasio y a distintas actividades de KI . Se observa de la curva 1, de la figura mencionada, a la 9 un desplazamiento hacia potenciales más positivos a medida que la actividad de KI disminuye. En las figuras 4.8 y 4.9 se observa lo mismo para las series superior (AS) e inferior (IS) respectivamente. Por otro lado en la figuras 4.10 se muestran las mismas curvas en planos de actividad de KI constante. En ellas se observa que a medida que la actividad de KCl aumenta la capacidad, para un determinado potencial, disminuye. Esto es contrario a lo que ocurre con soluciones binarias de dicha sal ⁶² . Hay que tener en cuenta que cuando la actividad de KCl aumenta la del anión ioduro disminuye aunque la del KI se mantenga constante . Esto indica que el ion ioduro juega un papel preponderante en la interfase, como se manifiesta en el análisis de los CEM . La influencia de la disminución de la concentración de ioduro es mucho mayor que la del cloruro si

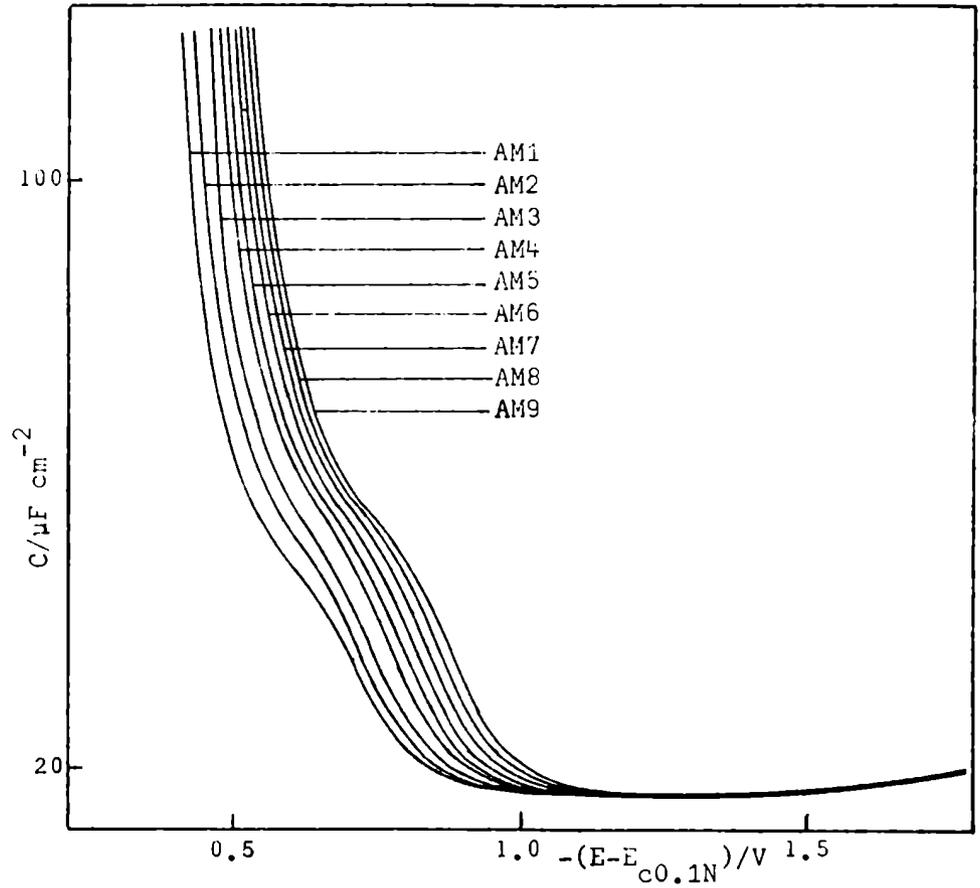


Figura 4.7 : capacidad diferencial en función del potencial referido al del electrodo de calomel 0.1N, para la serie de actividad de cloruro de potasio constante AM . En la misma se indican las soluciones correspondientes.

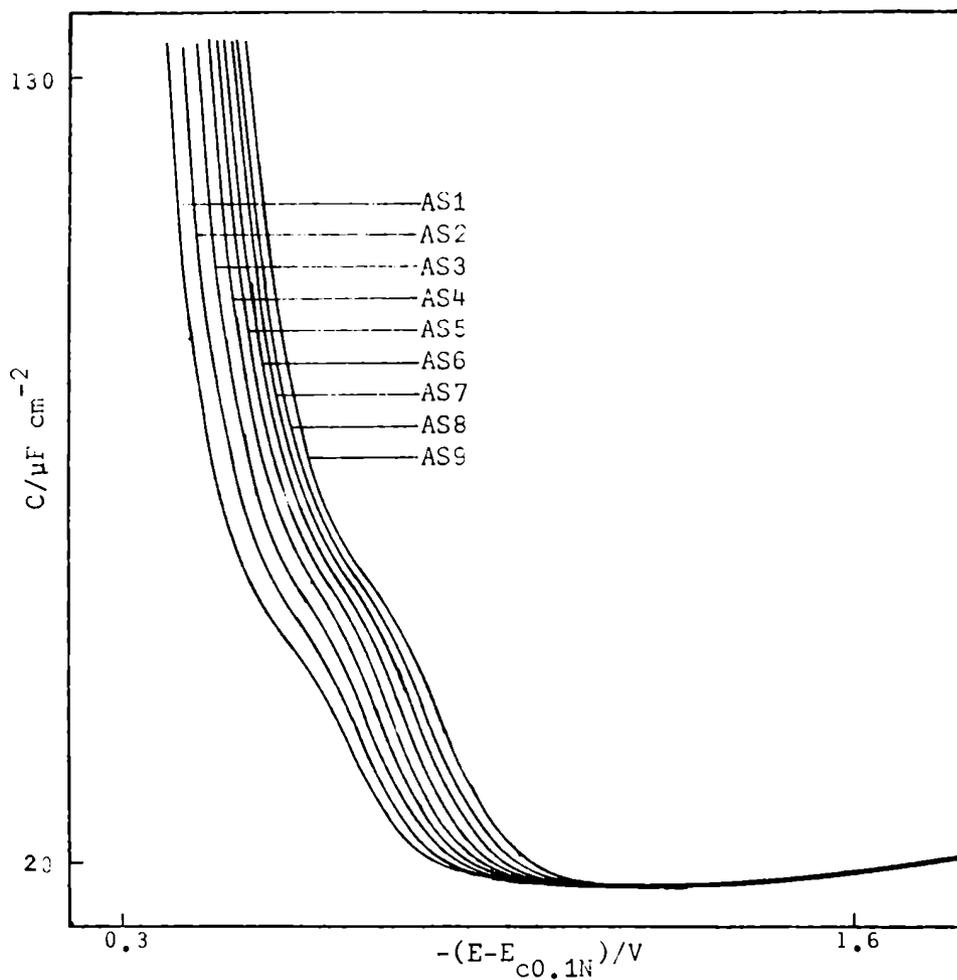


Figura 4.8 : capacidad diferencial en función del potencial referido al del electrodo de calomel 0.1N, para la serie de actividad de cloruro de potasio constante AS.. En la misma se indican las soluciones correspondientes .

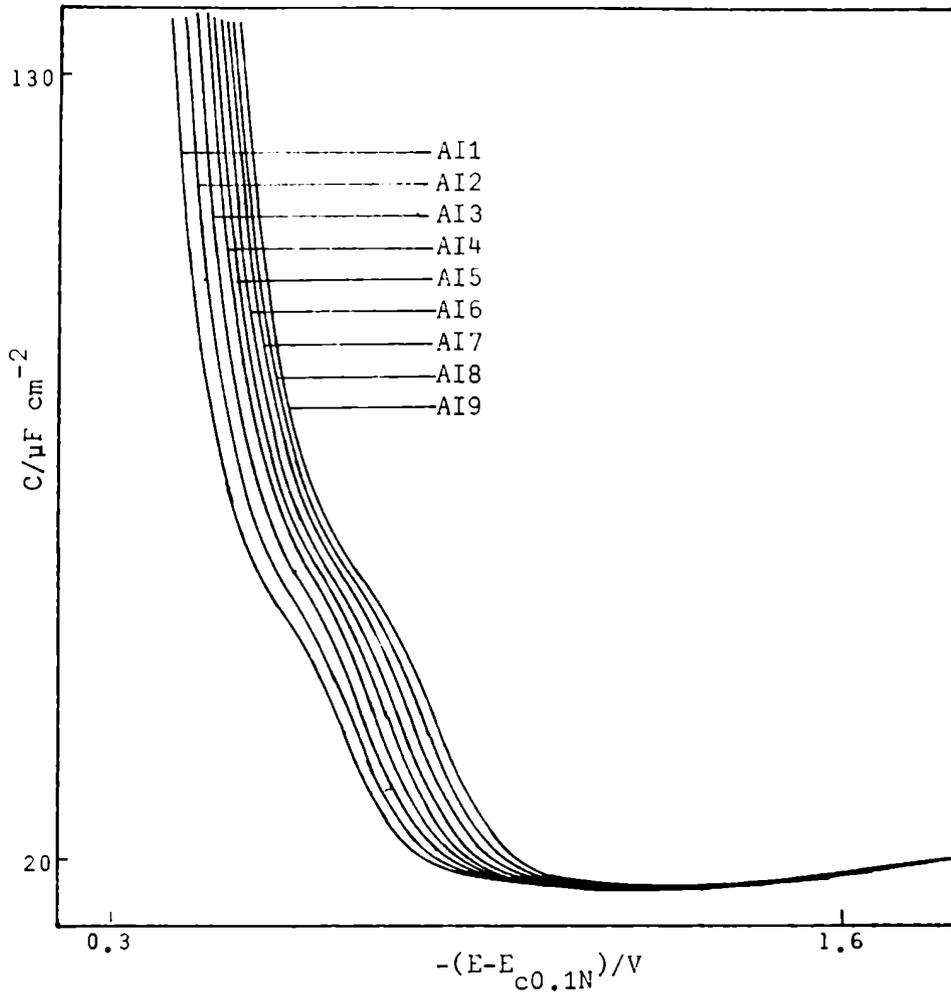


Figura 4.9 : capacidad diferencial en función del potencial referido al del electrodo de calomel 0.1N, para la serie de actividad de cloruro de potasio constante AI . En la misma se indican las soluciones correspondientes .

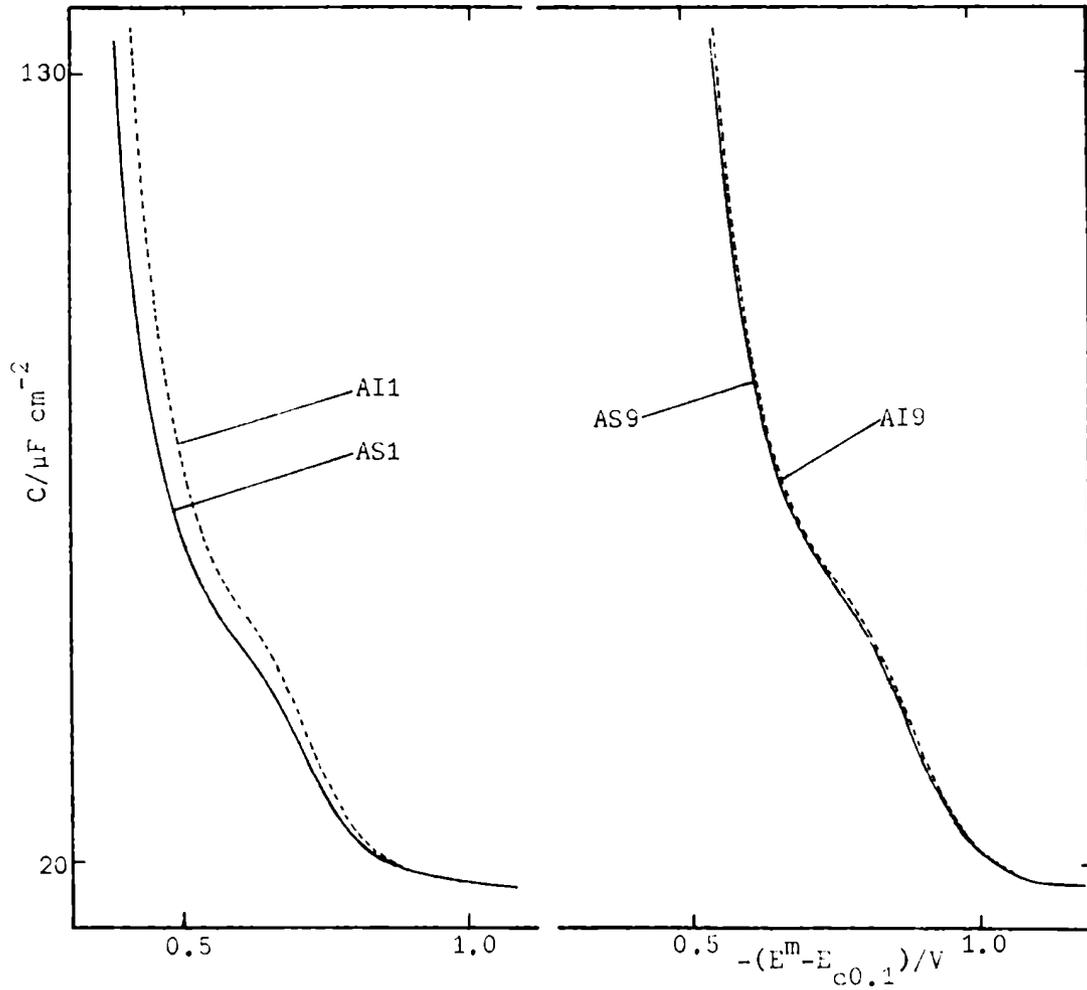


Figura 4.10 : comparación de curvas capacitivas en planos de igual actividad de ioduro de potasio

se tiene en cuenta que la variación del primero es del 44% y la del segundo del 55 % *. Por otra parte esto muestra que, como es obvio, son los iones los que determinan las características de la región en estudio y no las sales, lo cual en principio indica que probablemente sea más adecuado utilizar las actividades de los iones como variables de concentración (podría utilizarse también la actividad del potasio como variable de concentración, junto con la de algún anión, pero dado que este no se adsorbe específicamente es preferible considerar la de ambos aniones ya que estos individualmente sí lo hacen). Esta propuesta trae complicaciones ya que, como se indica en la sección 1.d, es necesario calcular las actividades individuales de cada ión y las derivadas $\partial\mu_+/\partial\mu_{i-}$, lo que no es posible si no se estiman los coeficientes de actividad con una precisión aceptable. En el sistema en estudio se puede considerar que esta condición se cumple, por lo cual fue posible determinar las curvas capacitivas de soluciones para las cuales se consideraron las actividades de los aniones como variables de concentración. En este caso, para el conjunto de soluciones B, las curvas capacitivas, que se indican en la figura 4.11, muestran para el plano de actividad de cloruro constante un comportamiento semejante al indicado para las series de las sales (conjunto A). En cambio para planos de actividad de yoduro constante, figura 4.12, se ve que a medida que la actividad del ión cloruro aumenta, el valor de la capacidad de incremento para un potencial fijo. Estos resultados son acordes a los de los sistemas binarios, en los cuales se considera $a_- \approx a_{\pm}$ y por lo tanto no es posible hacer ninguna distinción entre las dos variables de concentración.

4.h SIGNIFICADO DE LOS EXCESOS SUPERFICIALES RELATIVOS

Los excesos superficiales relativos fueron obtenidos, como se indica en la sección 3.d.4, aplicando las fórmulas III.24, III.25 y la condición de electroneutralidad. Como se indica en la sección mencionada dichos excesos han sido ajustados en la región catódica, en la cual se admite la inexistencia de adsorción específica, de manera tal que los excesos obtenidos coincidan con los predichos por la teoría de la capa difusa. Las consecuencias del ajuste anterior, comunes a los métodos que como el de Grahame y Sodeberg también lo utilizan, son:

i- PEH " invariante " : para cualquier carga sobre el metal distinta a la de referencia se considera el mismo plano externo de Helmholtz (PEH). Sin embar-

* para la serie A 1

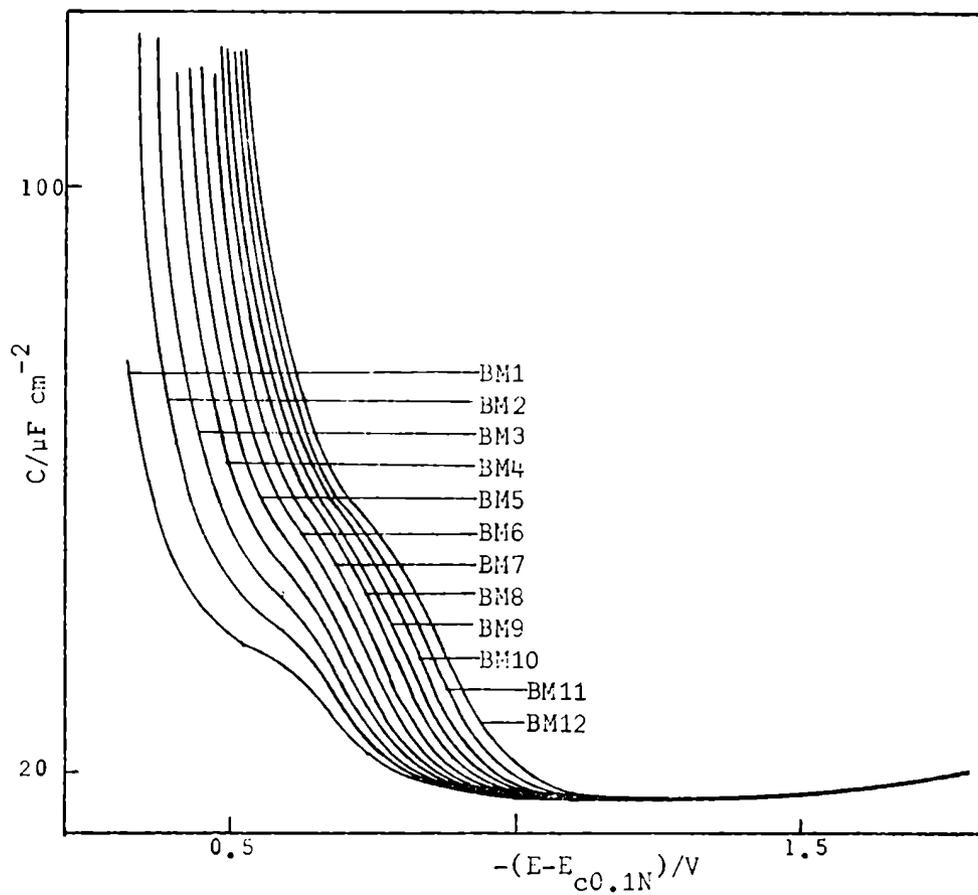


Figura 4.11.a

Figura 4.11 : capacidad diferencial en función del potencial referido al del electrodo de calomel 0.1N, para :

- la serie de actividad del ion cloruro constante BM ,
- la serie de actividad del ion cloruro constante BS, y
- la serie de actividad del ion cloruro constante BI .

En las mismas se indican las soluciones correspondientes.

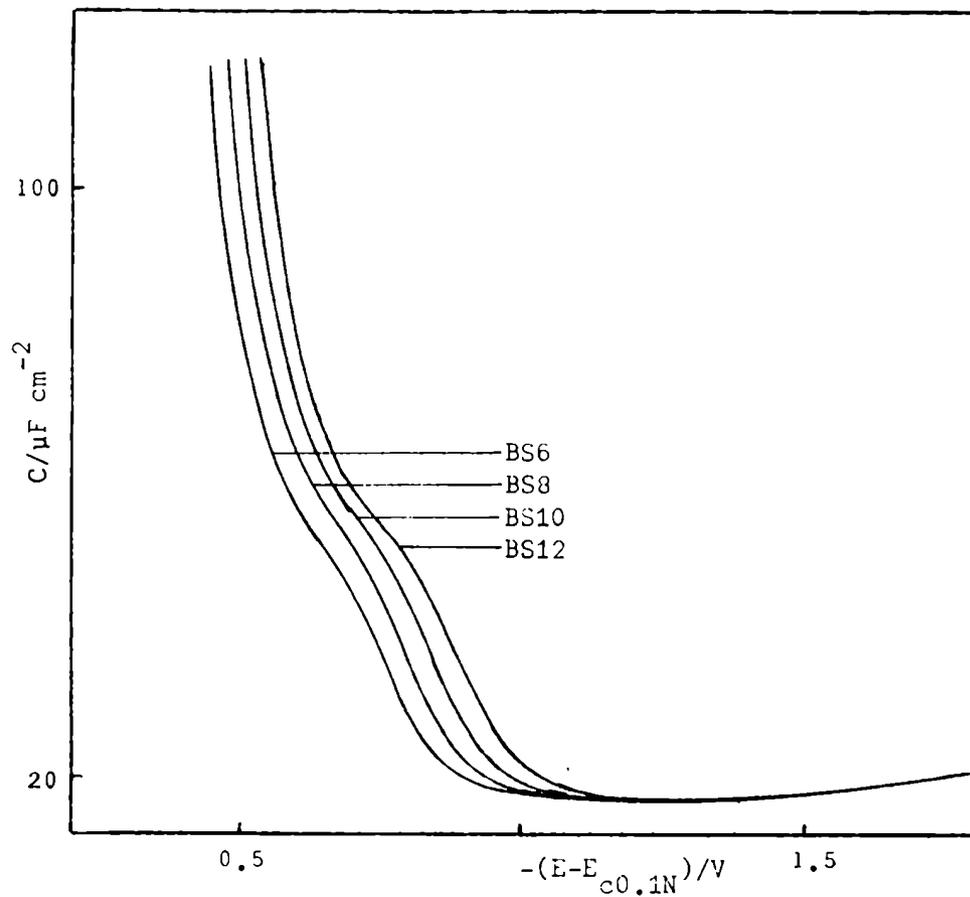


Figura 4.11.b

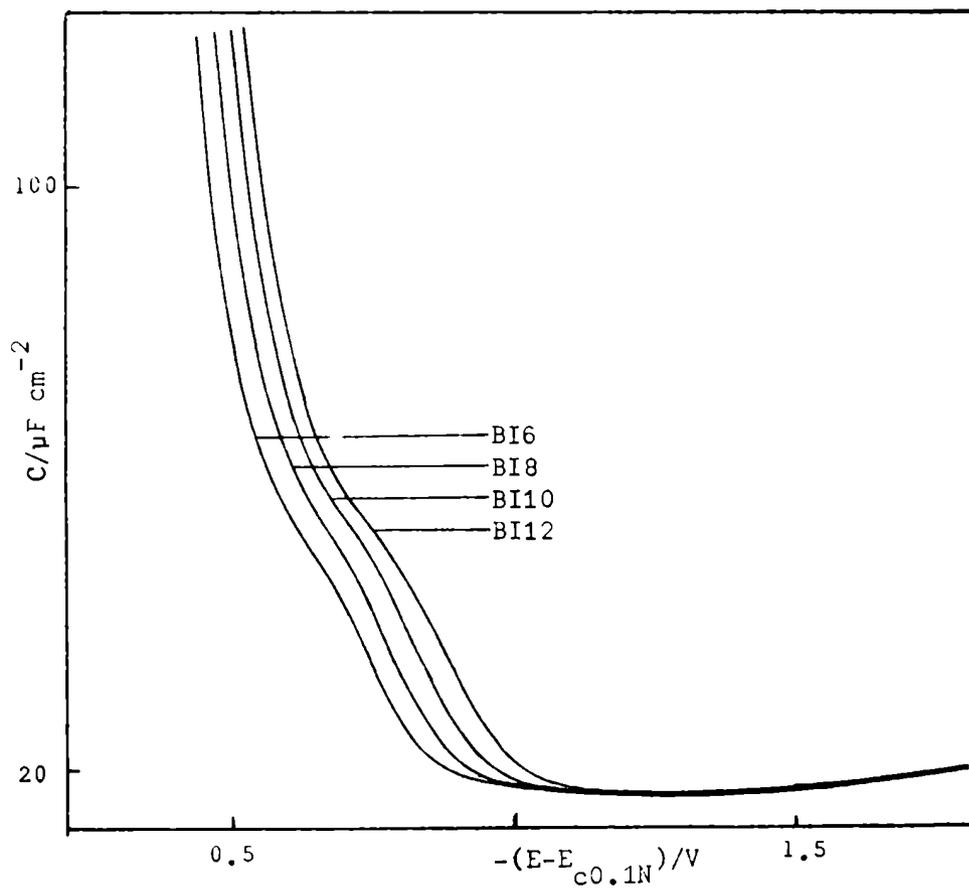


Figura 4.11.c

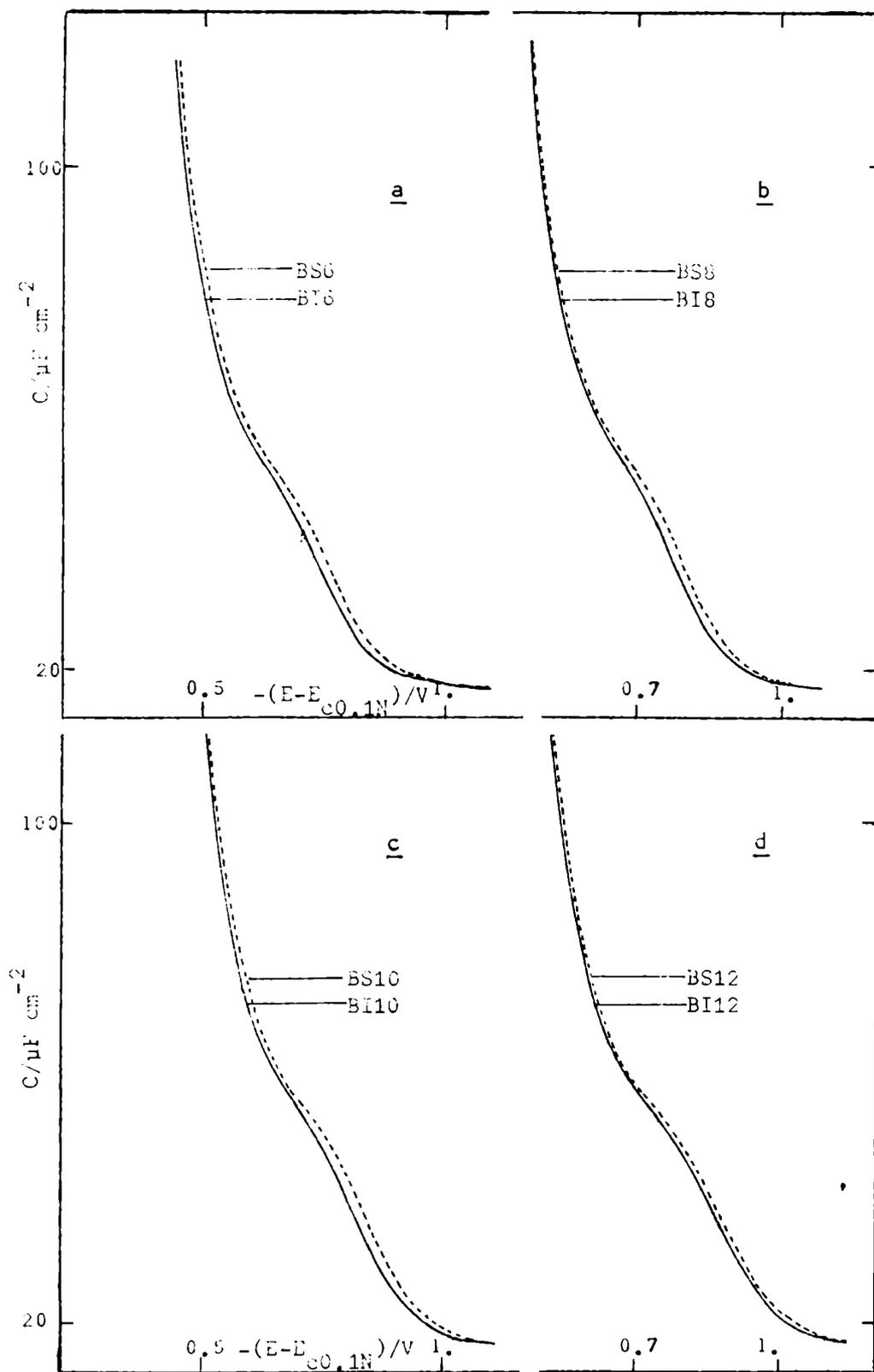


Figura 4.12 : comparación de curvas capacitivas en planos de igual actividad del ion yoduro. Series: a) B6, b) B8, c) B10, d) B12.

go, a medida que aumenta dicha carga el plano mencionado debería desplazarse hacia el lado de la solución ya que el yoduro, que en la región catódica de ajuste no se adsorbía específicamente, a cargas más positivas si lo hace. Como consecuencia de esto la separación de las cantidades adsorbidas para hallar las contribuciones a las distintas zonas de la interfase se verá afectada. La consideración a cerca de la invariancia es válida si no se modifica el exceso de agua.

ii- No se considera la contribución del agua en la carga de referencia. El valor del exceso superficial para dicha carga es calculado a partir del formalismo de la teoría de la capa difusa (ec. 1.61). Es decir lo que se halla es

$$\sigma_{i-}^d(\sigma_R^m, a_{KI}, a_{KCl}) = z_i F \Gamma_{i-}^*(\sigma_R^m, a_{KI}, a_{KCl}) \quad 1.66$$

Sin embargo la constante de referencia necesaria en las ecuaciones utilizadas para calcular los excesos superficiales relativos, ecs. III.24 y III.25, es $z_i F \Gamma_{i-}(\sigma_R^m, a_{KI}, a_{KCl})$. En este caso se consideró que ambas son aproximadamente iguales, o sea $\Gamma_{i-}(\sigma_R^m, \dots) \approx \Gamma_{i-}^*(\sigma_R^m, \dots)$. El error que se comete está dado por $|(\chi_i/\chi_{H_2O}) \Gamma_{H_2O}(\sigma_R^m, \dots)|$, y dado que la relación de las fracciones molares oscila entre $1.8 \cdot 10^{-3}$ y $3.1 \cdot 10^{-3}$ dicho error es considerado generalmente despreciable.

Sin embargo, si no se realiza la aproximación mencionada, la ec. III.24 puede escribirse como:

$$D = (1/RT) \frac{\partial(\Delta \xi_-)}{\partial \ln a_i} - \Gamma_{i-}^*(\sigma_R^m, \dots) = - \Gamma_{i-}(\sigma^m, \dots) - (\chi_i/\chi_{H_2O}) \Gamma_{H_2O}^*(\sigma_R^m, \dots), \quad IV.11$$

donde D es la cantidad que se determina para cada σ^m y composición. De la ec. IV.11 es:

$$D = \Gamma_{i-}(\sigma^m, \dots) + (\chi_i/\chi_{H_2O}) \Gamma_{H_2O}^*(\sigma_R^m, \dots) - \Gamma_{i-}^*(\sigma^m, \dots) + \sum \frac{\chi_i}{\chi_{H_2O}} (\Gamma_{H_2O}^*(\sigma_R^m, \dots) - \Gamma_{H_2O}^*(\sigma^m, \dots)) \quad IV.12$$

Si el perfil de concentración de agua se mantiene constante para todas las σ^m es:

$$\Gamma_{H_2O}^*(\sigma_R^m, \dots) = \Gamma_a^*(PEH 1) = S(abcfh), \quad IV.13$$

Donde $S(abcfh)$ es la superficie encerrada por las letras indicadas en el gráfico de la figura 4.13.a, y PEH 1 es el plano externo de Helmholtz que corresponde a la carga de referencia. Si para cualquier otra carga sobre el metal dicho plano se desplaza de manera de ubicarse a una distancia indicada como PEH 2 en la figura mencionada, es:

$$\Gamma_{H_2O}^* = \Gamma_a^*(PEH 2) = S(abceg) \quad IV.14$$

Entonces la diferencia que aparece en el segundo miembro de la derecha de la ecuación IV.12 se puede escribir como:

$$\Gamma_a^*(PEH 1) - \Gamma_a^*(PEH 2) = -S(hfeg) = -c_a^S \Delta P_{1-2}, \quad IV.15$$

donde c_a^S es la concentración de agua en el seno de la solución y ΔP_{1-2} la distancia que se desplaza el PEH. Combinando las ecuaciones .11 y IV.15 se obtiene :

$$D = \Gamma_i^*(PEH 2) - c_i^S \Delta P_{1-2} = \Gamma_i^*(PEH 1), \quad IV.16.a$$

donde la segunda igualdad se comprueba siguiendo un razonamiento similar al utilizado para el caso del agua. El primer término del miembro central de la igualdad IV.15 representa el exceso superficial verdadero para una determinada σ^m . El lado de la izquierda de la igualdad, que es lo que realmente se determina para esa σ^m , presenta una diferencia tal con el anterior que el exceso que se obtiene corresponde al PEH del punto σ_R^m . Este corrimiento del PEH al no poder ser evaluado causa un cierto error en la asignación de las cargas a las distintas zonas de la interfase. Esto se complica si se tiene en cuenta que los distintos iones pueden tener diferentes planos de máxima aproximación.

Evidentemente los puntos i- e ii- son equivalentes si no se modifica el perfil de la concentración del agua desde el electrodo hasta el seno de la solución. En principio no hay razón para suponer que esto no ocurra. Entonces el panorama se complica, ya que:

$$D = \Gamma_i^*(PEH2) - c_i^S \Delta P_{1-2} - S(\sigma^m), \quad IV.16$$

donde $S(\sigma^m)$ está dado por (figura 4.14.b):

$$S(\sigma^m) = \int_0^\infty \{c_a(\sigma^m) - c_a(\sigma_R^m)\} dx. \quad IV.17$$

Es razonable suponer que $S(\sigma^m) \approx 0$ a cargas sobre el metal no muy altas ya que a él contribuirán el desplazamiento de agua por ingreso de iones en la inter-

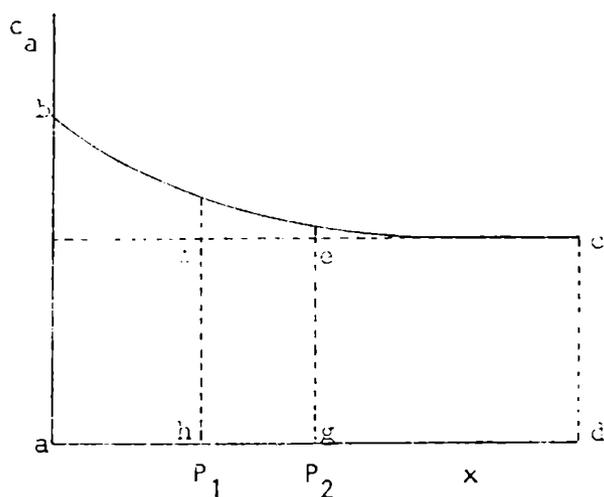


Figura 4.13.a

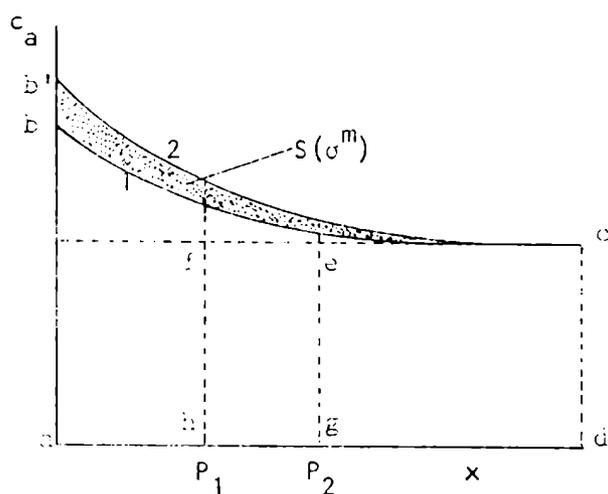


Figura 4.13.b

Figura 4.13 : posible perfil de concentración del agua en función de la distancia desde la superficie metálica hacia la solución. P_1 y P_2 corresponden a el PEH para la carga de referencia (c_R^m) y al PEH para otra carga sobre el metal. a) perfil de concentración invariante con σ^m . b) perfiles para σ_R^m (1) y para $\sigma^{m(2)}$.

fase y posibles cambios del volumen molar de ese solvente debido al alto campo eléctrico en la región (electrostricción). Respecto al primer punto hay que considerar que cuando la carga específicamente adsorbida de yoduro alcanza un valor de $40 \mu\text{C cm}^{-2}$ la superficie cubierta del electrodo es aproximadamente un 40 %, lo cual implica, si se mantiene el PEH invariante, haber desplazado un porcentaje igual del agua inicialmente presente en dicha región interna, y probablemente un porcentaje apreciable del agua adsorbida en la interfase.

Estos puntos deben ser tenidos en cuenta cuando se analiza el comportamiento de los excesos superficiales en el sistema en estudio.

4.h.1 Comparación de los excesos superficiales de sistemas binarios

En esta sección se muestra el comportamiento, en lo relativo a los excesos superficiales relativos y su distribución en las distintas zonas de la doble capa, de los sistemas binarios de KCl y KI.

Es lógico comparar los resultados para las mezclas en función de los obtenidos para cada una de las sales en sistemas binarios acuosos. En la figura 4.14 se observan las curvas de los excesos superficiales relativos del yoduro para distintas concentraciones⁵⁵, y para el cloruro 0.1 molar⁶⁴. En el sistema estudiado se midió en un entorno de actividad de KCl correspondiente a esta última concentración. Los gráficos de las figuras indicadas muestran que en ambos casos en todo el rango de cargas anódicas existe recarga de la interfase, es decir que $|\sigma^1| > |\sigma^m|$. De esta manera para cumplir con la condición de electroneutralidad, la carga difusa debe ser positiva en todo el rango de cargas sobre el metal. Aún más, dado que $\sigma_{i-}^d = -A(\exp(\psi^2/2RT)-1)$ (ec. 1.59) y por la ecuación 1.51 el potencial del plano externo de Helmholtz (ψ^2) es negativo, la carga difusa aportada por los aniones es positiva, o sea $\sigma_{i-}^d > 0$. Esto indica una desorción de aniones de la zona difusa, o un exceso superficial relativo difuso negativo. En otras palabras, la concentración de aniones es menor en la región difusa de la interfase que en el seno de la solución. Consecuentemente la carga específicamente adsorbida es mayor que el exceso superficial relativo observado (en valor absoluto). También se evidencia de la figura antes mencionada que ambos aniones presentan una fuerte adsorción específica sobre mercurio a partir de sus soluciones acuosas binarias, siendo mayor la correspondiente al yoduro para una misma actividad de las sales de ambos aniones.

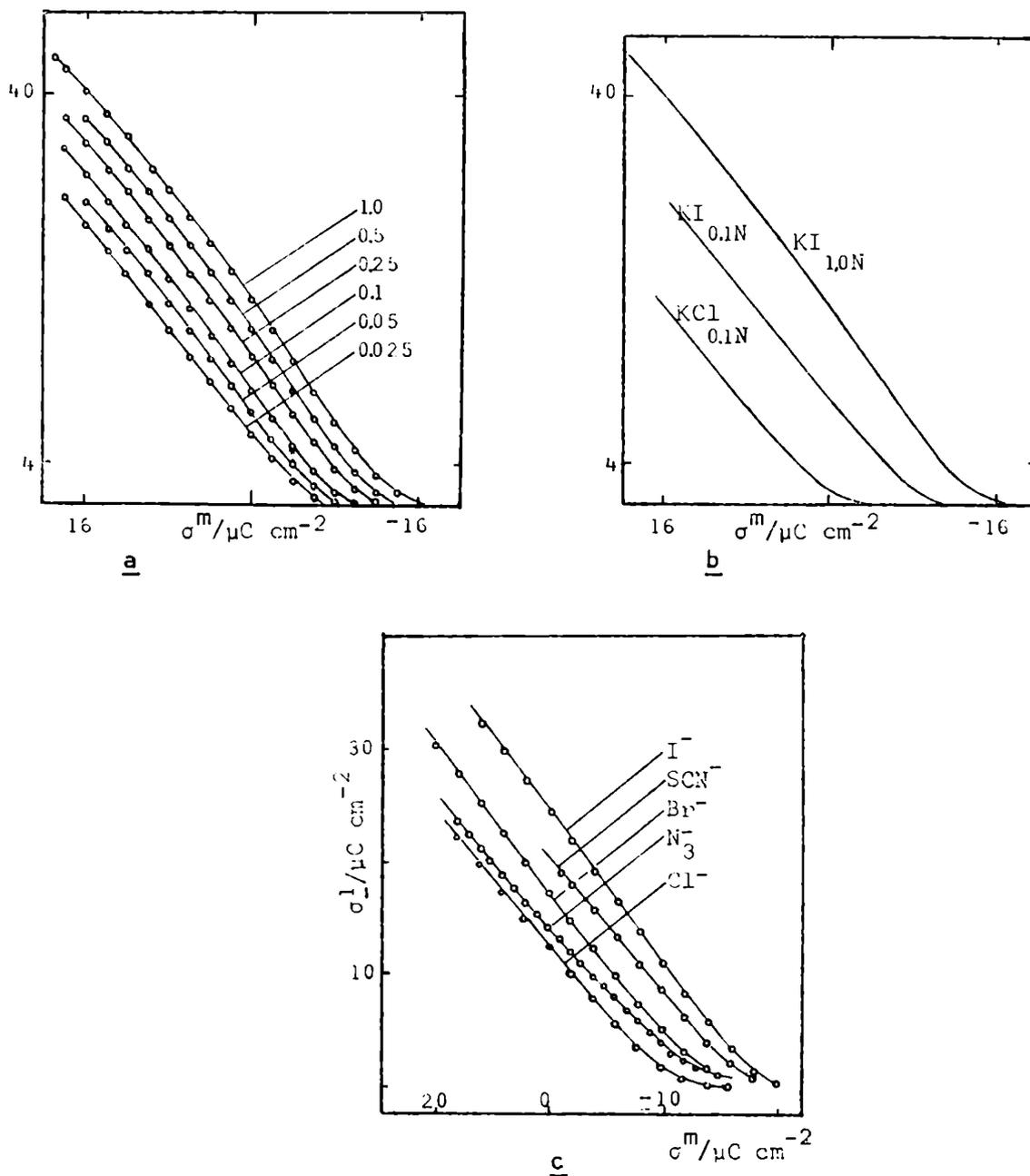


Figura 4.14 : a) cantidades específicamente adsorbidas de yoduro a partir de sistemas binarios (KI(aq)) en función de la carga sobre el metal. En la figura están indicadas las concentraciones molares correspondientes. b) comparación de las cantidades específicamente adsorbidas de yoduro y cloruro a partir de sistemas binarios. c) comparación con otros aniones (a partir de soluciones 0.1N) .

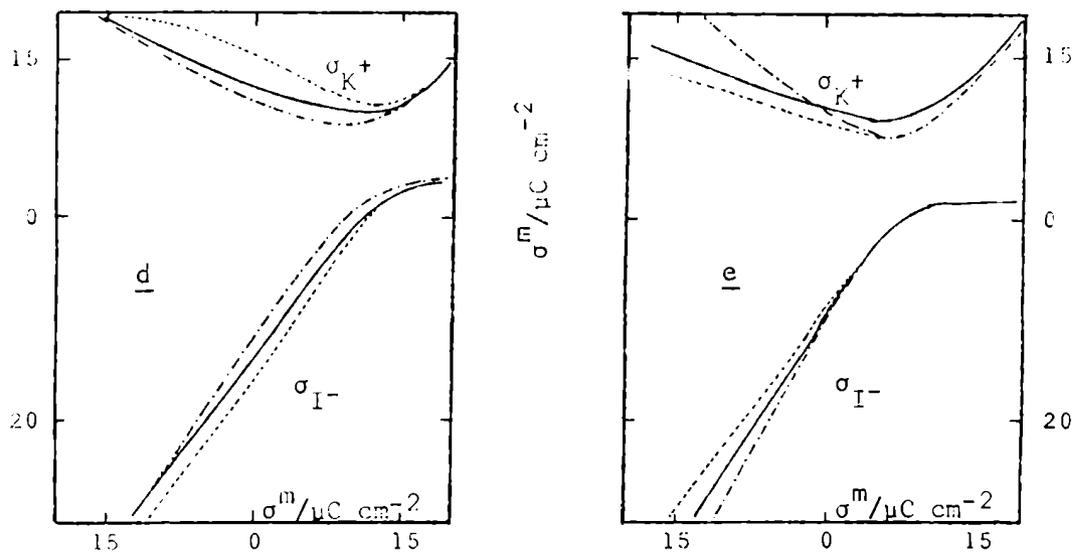


Figura 4. 14 : d) excesos superficiales de yoduro y potasio obtenidos a partir de soluciones 1.N de KI(aq) por distintos autores:

(-----) datos de Grahame⁵⁵.

(- - - -) datos de Devanathan y Canagaratna²⁹.

(—) datos de Devanathan y Peries³⁰.

e) lo mismo que en el caso anterior pero para KI(aq) 0.1N.

4.h.2. Cálculo de las cantidades adsorbidas en las distintas zonas de la interfase

Conocidos los excesos superficiales relativos de cada especie iónica, es posible calcular las cantidades adsorbidas en la zona difusa y en la capa compacta (específicamente), de las mismas, utilizando las ecuaciones 1.61 a 1.65, que para el presente caso se transforman en:

$$\sigma_{Cl^-}^1 + \sigma_{Cl^-}^d = \sigma_{Cl^-} = -F \Gamma_{Cl^-} \quad , \quad IV.18.a$$

$$\sigma_{I^-}^1 + \sigma_{I^-}^d = \sigma_{I^-} = -F \Gamma_{I^-} \quad , \quad IV.18.b$$

$$-(m_{KI}/m_{KCl}) \sigma_{Cl^-}^d + \sigma_{I^-}^d = 0 \quad IV.18.c$$

y

$$\sigma_{Cl^-}^d + \sigma_{I^-}^d = A \sigma_{K^+} / (A + \sigma_{K^+}) \quad , \quad IV.18.d$$

y σ_{K^+} se obtiene de la condición de electroneutralidad.

En el presente sistema el error con que se ha determinado σ_{Cl^-} es relativamente alto (el error absoluto puntual para las soluciones de menor fuerza iónica es aproximadamente de $4 \mu C \text{ cm}^{-2}$, en tanto que la dispersión cuadrática media es del orden de $1 \mu C \text{ cm}^{-2}$) dado que para ello se han utilizado sólo tres concentraciones distintas para cada carga sobre el metal estudiada (sección 3. d.4.). También el comportamiento observado para el ión cloruro es aparentemente anómalo (sección 4.h.4). Por otra parte las tendencias generales de las relaciones $\sigma_{Cl^-} - \sigma^m$ (sección 4.h.4) evidencian la ausencia de adsorción específica del cloruro en el rango de composiciones estudiadas de este sistema.

Por los motivos expuestos se consideró conveniente calcular las cantidades adsorbidas de yoduro independientemente de las de cloruro. Se utilizó entonces el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\sigma_{Cl^-}^d = \sigma_{Cl^-} = -F \Gamma_{Cl^-} \quad , \quad IV.18.a.2$$

$$\sigma_{I^-}^1 / 2A = \left[(2LZ + 2U) + \left\{ (2LZ + 2U)^2 - 4(L^2 - U^2 - 1)(Z^2 - 1) \right\}^{1/2} \right] / (2(Z^2 - 1)) \quad IV.18.e$$

$$\text{con } L = -\left(\frac{\sigma_{I^-}}{A_{I^-}} + U - 1\right) \quad , \quad U = \sigma^m / 2A \quad \text{y} \quad Z = 1 - 2m / m_{I^-} \quad , \quad IV.18.f / g. / h.$$

donde la ecuación IV.18.e sólo es válida en ausencia de adsorción específica de cloruro, como ocurre en el presente caso. El conjunto de ecuaciones se completa con la IV.18.b. .

4.h.3 Excesos superficiales y cantidades específicamente adsorbidas de yoduro

Los puntos remarcables acerca de las curvas σ_{I^-} en función de σ^m del sistema mezcla estudiado, mostradas en las figuras 4.15 y 4.16, son:

- i- existe recarga de la superficie en la zona de potenciales anódicos.
- ii- se observa un aumento de σ_{I^-} y $\sigma_{I^-}^1$ (en valor absoluto) a partir de soluciones mezcla cuando se las compara con soluciones binarias de KI.
- iii- un cruzamiento, o tendencia al mismo, de las curvas mencionadas para cargas sobre el metal muy positivas.

i- Este punto es coincidente con lo observado para KI en soluciones acuosas binarias^{55 6)} y en mezclas con fluoruro^{31 36} .(figuras 4.14, 4.21).

ii- En la figura 4.17 se muestra $\sigma_{I^-}^1$ en función de σ^m para distintas actividades de KI, tanto para sistemas binarios como para las mezclas estudiadas. Los excesos superficiales relativos originados por las sales a partir de sistemas binarios pueden ser comparados entre si, pero no con los de sistemas mezcla ya que en ellos la carga difusa se distribuye entre los distintos iones presentes. Por esta razón las cantidades comparables, para mezclas entre si y para estas con los primeros, son las cantidades específicamente adsorbidas. Comparando las cantidades mencionadas obtenidas para el sistema estudiado con las originadas por KI(aq) y por KI+KF a fuerza iónica constante, se observa que las pendientes de las curvas $\sigma_{I^-}^1$ en función de σ^m son aproximadamente iguales en un entorno del potencial de carga cero, como se señaló en el análisis de los coeficientes de Esin y Markov (sección 4.f , tabla 4.4). La forma de las curvas mencionadas es semejante en los tres casos salvo para cargas sobre el metal mayores que $5 \mu\text{C cm}^{-2}$ (figura 4.17). Para cargas mayores que la indicada el sistema en estudio muestra una mayor curvatura, más pronunciada cuanto menor es la concentración de yoduro, la cual conduce al cruce mencionado en el punto iii- . Por ejemplo, en la figura 4.17 las curvas de cantidades específicamente adsorbidas en función de la carga sobre el metal obtenidas a partir de KI(aq) se indican para concentraciones de 0.1M, 0.05M y 0.025 M como a,b y c respectivamente. Comparando estas con las de las soluciones AM9 y AM8 (las más concentradas en yoduro de la serie AM), se observa que el paralelismo entre ellas se extiende en un rango mayor de σ^m . La comparación entre las cargas específicamente adsorbidas para cada uno de los casos puede realizarse a actividad iónica media constante (a), a actividad de yoduro constante (b) o a molalidad de KI cons-

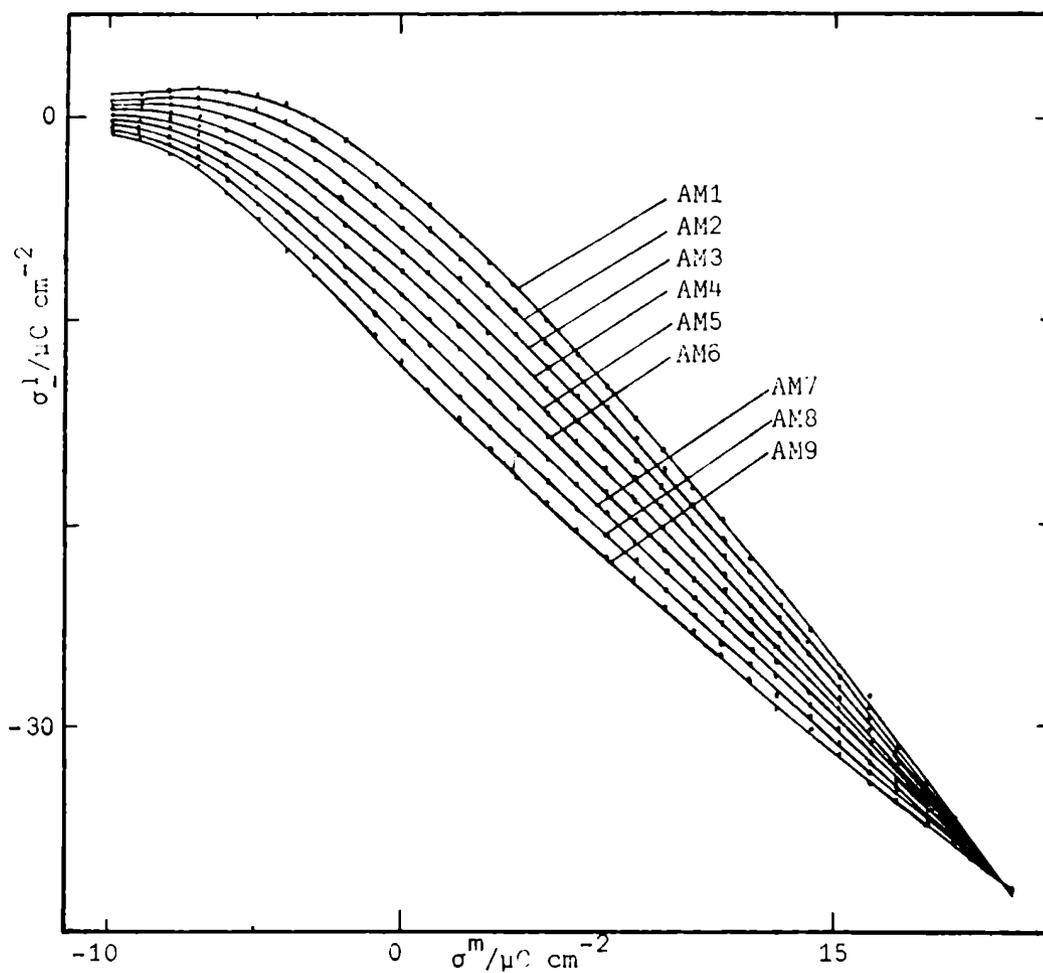


Figura 4.15 : carga específicamente adsorbida de ioduro a partir de soluciones KCl + KI , para la serie AM , en función de la carga sobre el electrodo .

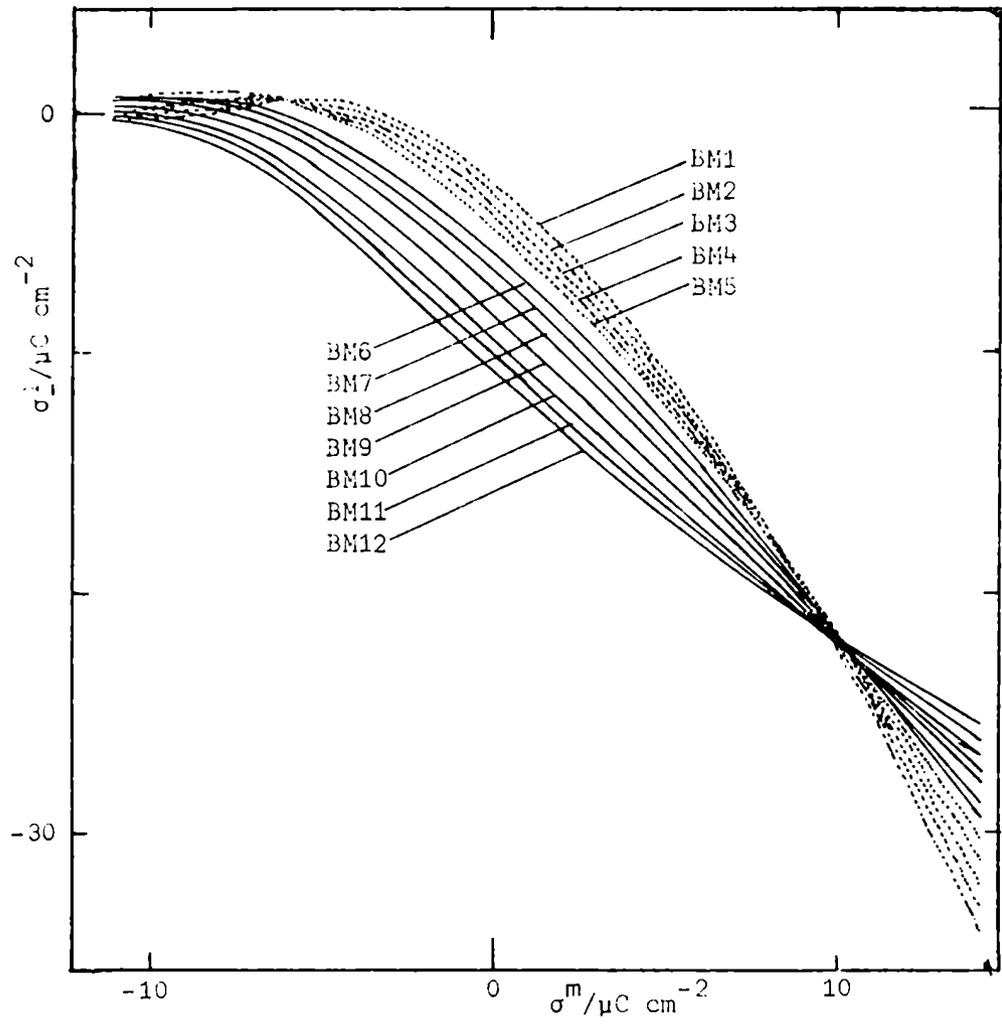


Figura 4.16 : carga específicamente adsorbida de ioduro a partir de soluciones KCl + KI , para la serie BM , en función de la carga sobre el metal.

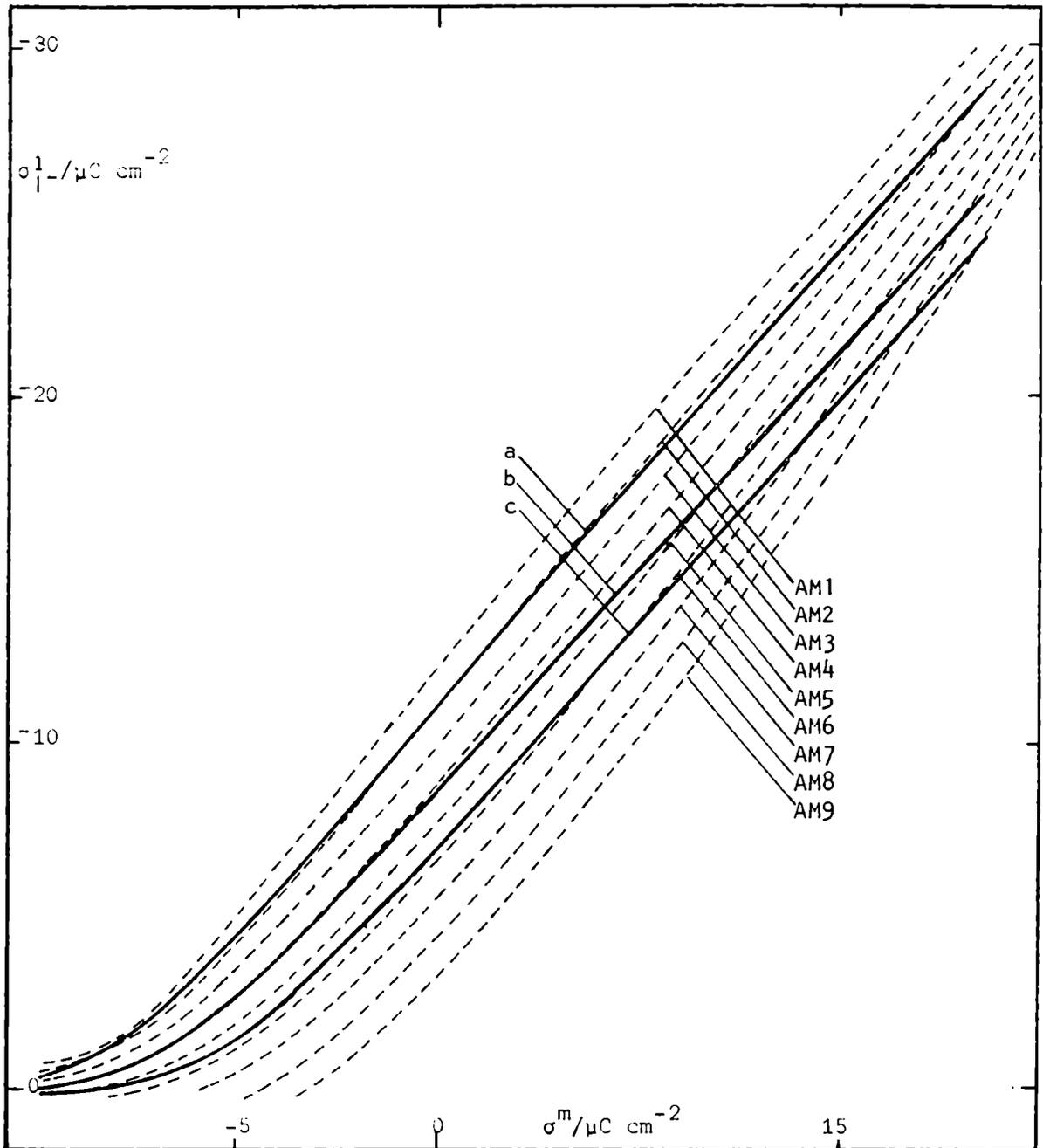


Figura 4.17.a : comparación de las cantidades específicamente adsorbida a partir sistemas binarios (IK(aq): a,0.1 mol/Kg; b,0.05 mol/Kg; c,0.025 mol/Kg) con las del sistema en estudio, en función de la carga sobre el metal.

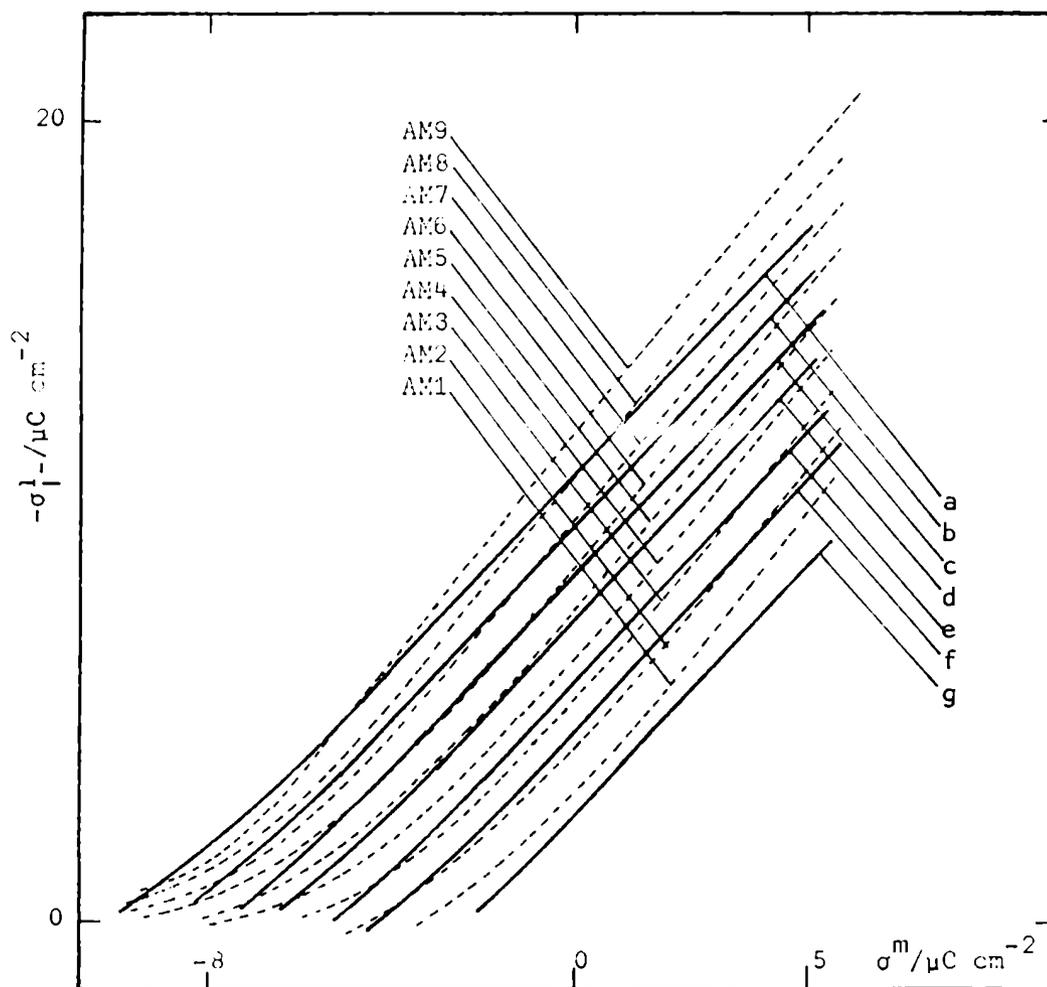


Figura 4.17.b : comparación de las cantidades específicamente adsorbidas de yoduro a partir del sistema estudiado (KI+KCl) con las reportadas por Sosa a partir de sistemas binarios KI(aq). Las concentraciones para este último se dan en la siguiente tabla:

Sol.	m/mol Kg ⁻¹	Sol.	m/mol Kg ⁻¹
a	0.100	d	0.015
b	0.050	e	0.010
c	0.025	f	0.005

tante:

(a): en este caso son comparables las curvas correspondientes a la solución AM4 ($a_{\pm\text{KI}} = 2.32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$) y la correspondiente a la solución 0.025 molal de KI ($a_{\pm\text{KI}} = 2.15 \cdot 10^{-2} \text{ mol/Kg}$); una curva no representada en la figura 4.17, que estaría ubicada entre la AM6 ($a_{\pm\text{KI}} = 3.76 \cdot 10^{-2} \text{ mol/Kg}$) y la AM7 ($a_{\pm\text{KI}} = 4.785 \cdot 10^{-2} \text{ mol/Kg}$), y la correspondiente a la solución 0.05 molal de KI(aq) ($a_{\pm\text{KI}} = 0.041 \text{ mol/Kg}$); y la AM7 ($a_{\pm\text{KI}} = 0.07744 \text{ mol/Kg}$) con la indicada como a de KI(aq) ($m_{\text{KI}} = 0.1 \text{ molal}$; $a_{\pm\text{KI}} = 0.0777 \text{ mol/Kg}$). En estas circunstancias se ve que para soluciones diluidas, a igual actividad iónica media (primera de las comparaciones indicadas) se observa aproximadamente igual grado de adsorción específica en ambos casos, y para cargas menores que $5 \mu\text{C cm}^{-2}$. Si bien en el gráfico de la figura indicada se encuentra en este caso una mayor adsorción específica a partir del sistema binario, la diferencia entre ambos está dentro del error experimental. Por el contrario, para cargas sobre el metal mayores que $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ se encuentra un mayor grado de este tipo de adsorción para la mezcla estudiada. De las otras comparaciones indicadas se ve que a medida que la actividad iónica media aumenta se produce una mayor adsorción específica en el caso de las mezclas, aunque en un grado no muy significativo (del orden de $2 \mu\text{C cm}^{-2}$).

(b) : en este caso son comparables las curvas correspondientes a las soluciones AM7 ($a_{\text{I}^-} = 0.0252 \text{ mol/Kg}$) con la c de KI(aq) ($a_{\text{I}^-} = 0.0215 \text{ mol/Kg}$), y una próxima a AM8 ($a_{\text{I}^-} = 0.0378 \text{ mol/Kg}$) (entre esta y AM9) con la b de KI(aq) ($a_{\text{I}^-} = 0.041 \text{ mol/Kg}$). Ambas comparaciones indican un marcado aumento de las cantidades específicamente adsorbidas en el sistema mezcla respecto del binario.

(c) : en esta situación se concluye lo mismo que en el caso anterior, ya que hay que comparar la curva correspondiente a la solución AM6 ($m_{\text{KI}} = 0.0213 \text{ mol/Kg}$) con la c de KI(aq) ($m_{\text{KI}} = 0.0250$); y la AM8 ($m_{\text{KI}} = 0.0494 \text{ mol/Kg}$) con la b de KI(aq) ($m_{\text{KI}} = 0.05 \text{ mol/Kg}$).

Como se ve en cualquiera de los casos se encuentra una tendencia a una mayor adsorción específica en el caso de las mezclas cuando se las compara con la presentada por los sistemas binarios del mismo anión superficialmente activo. Cabe recordar que estas comparaciones se han realizado a actividad de KCl constante. A las mismas conclusiones se llega al comparar con los datos obtenidos a partir de soluciones de KI(aq) más diluidas, aportados por Sosa aunque en este caso la información no llega más allá de $5 \mu\text{C cm}^{-2}$ (σ^m). (gráfico 4.17.b).

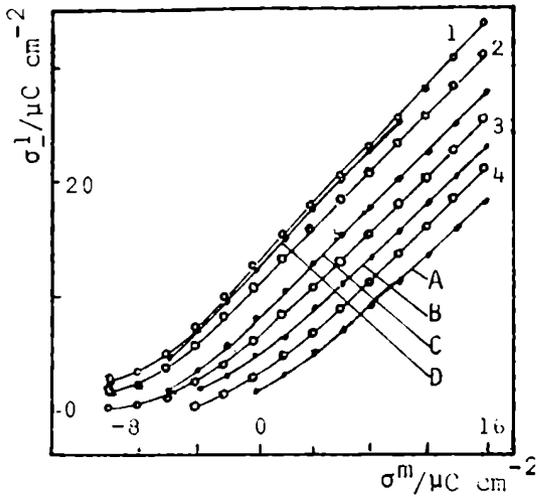


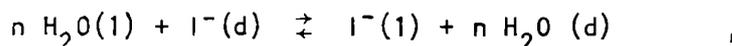
Figura 4.18 : carga debida a iones azida específicamente adsorbidos. (○) $\chi M \text{NaN}_3 + (0.95 - \chi) M \text{NaF}$, con $\chi = (4) 0.025, (3) 0.1, (2) 0.5, (1) 0.95$; (●) soluciones de $\text{NaN}_3(\text{aq})$ de concentraciones (A) $0.025M$, (B) $0.14M$, (C) $0.467M$ y (D) $0.905M$.

Este fenómeno de aumento de las cantidades específicamente adsorbidas observado para mezclas a fuerza iónica constante por González para el sistema $\chi M \text{NaN}_3 + (0.95 - \chi) M \text{NaF}$ (figura 4.18)⁴⁷, por Hills y Reeves para $\chi M \text{NH}_4\text{Br} + (0.5 - \chi) M \text{NH}_4\text{F}$ ⁸⁰ (figura 4.19), por Sears y Lyons para $\chi M \text{KBr} + (1 - \chi) M \text{KF}$ ¹³⁵ (figura 4.20), por Avaca y otros para $\text{KSCN} + \text{KF}$ ⁴, y por Dutkiewics y Parsons³¹ y Fawcett y McCarrick³⁶ para $\text{KI} + \text{KF}$ (figura 4.21). Sin embargo los resultados obtenidos para $\text{KCl} + \text{KF}$ ¹²⁰ (figura 4.22) muestran una tendencia contraria a la indicada; González sugiere que en este último caso dicho comportamiento debe ser reexaminado. En todos los sistemas mencionados se admite la existencia de adsorción específica de uno sólo de los aniones presentes en la mezcla, tal como parece ocurrir en el sistema en estudio. En cambio en el único sistema para el cual se informa la existencia de adsorción específica competitiva no se observa tal efecto, como se infiere de la figura 4.23, que muestra los resultados preliminares obtenidos por Avaca y otros³ para el sistema $\text{NaI} + \text{NaSCN}$.

La explicación que se da a cerca del aumento de adsorción antes mencionado se basa en el hecho de que al aumentar la cantidad de iones en la interfase, con respecto a los que habría en el sistema binario, debido a la presencia del electrolito base (sal de fluor), se produce una mayor capacidad para formar cargas imagen, de la específicamente adsorbida, en la capa difusa. Esta situación debe llevar a un aumento de la carga en la capa compacta^{47 120}. Por otro lado lo antes indicado debe llevar a una disminución de la influencia del efecto discreto, ya que el micropotencial (sección 1.e.1) en esta situación se aproxima al macropotencial. En tal sentido sería de esperar una menor adsor-

ción específica. Probablemente el efecto observado sea la resultante de una serie de factores dentro de los cuales están los mencionados.

Desde otro punto de vista, dado el siguiente equilibrio:



donde 1 y d se refieren a la capa compacta y difusa respectivamente, es:

$$n_{1-}^1/n_{1-}^d = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \left(n_a^1/n_a^d \right) \quad , \quad \text{IV.19.a}$$

siendo los n el número de iones gramo de cada especie involucrada y en la región indicada por el supraíndice, ΔG° es la entalpía libre correspondiente al proceso de adsorción de un ión gramo de iones yoduro desde la capa difusa a la compacta. Experimentalmente se encuentra que, generalmente y para cubrimientos no muy altos, la anterior es función de σ^m y no de la carga específicamente adsorbida ¹²². Teniendo en cuenta este hecho y que el ión cloruro no presenta ese tipo de adsorción en el sistema en estudio (dentro del rango de composiciones utilizadas), se puede suponer que ΔG° , para cada σ^m , no se modifica al pasar del sistema binario $\text{KI}(\text{aq})$ a la mezcla $\text{KI}(\text{aq})+\text{KCl}(\text{aq})$. Para una solución de KI , aplicando la condición de electroneutralidad se tiene:

$$-\sigma^m = \sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{I}^-} = \sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{I}^-}^1 + \sigma_{\text{I}^-}^d(\sigma^m, \sigma_{\text{I}^-}^1, \dots) \quad , \quad \text{IV.19.b}$$

O sea que para cada σ^m la cantidad específicamente adsorbida de yoduro, $n_{\text{I}^-}^1 = -\sigma_{\text{I}^-}^1/F$, que es función de la composición, determina la carga difusa total. A σ^m constante el agregado de cloruro, manteniendo la actividad de yoduro, produce modificaciones en $\sigma_{\text{I}^-}^d$ ya que la carga difusa total tiene que dividirse entre esta y $\sigma_{\text{Cl}^-}^d$. Ahora $\sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{I}^-}^1$ condicionan el valor de la suma $\sigma_{\text{K}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}^d$. Posteriormente la teoría de la doble capa impone restricciones a la relación entre estos dos últimos (sección 1.e.2). No hay razón para suponer que las cargas difusas de cloruro y potasio se modifique de manera de mantener $\sigma_{\text{I}^-}^d$ constante mientras se modifica la composición. Experimentalmente se ve que esto no es así (sección 4.h.). Suponiendo por un instante que $\sigma_{\text{I}^-}^1$ no se modifique por el agregado de cloruro, condición equivalente a $\sigma^m + \sigma_{\text{I}^-}^1 = \text{constante}$, como la carga difusa total es constante con esta condición $\sigma_{\text{I}^-}^d$ debería disminuir. Obviamente, por la ecuación IV.18, la suposición anterior no es correcta: el cambio producido en $\sigma_{\text{I}^-}^d$ por la presencia de cloruro modifica $\sigma_{\text{I}^-}^1$. La disminución de $\sigma_{\text{I}^-}^d$ implica un aumento del exceso difuso de este ión, el cual es negativo. Esto es equivalente a un aumento de $n_{\text{I}^-}^d$, lo cual lleva a un aumento

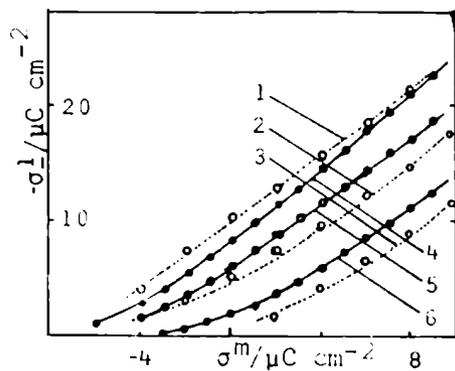


Figura 4.19 : carga debida al bromuro específicamente adsorbido a partir de soluciones χ M $\text{NH}_4\text{Br} + (0.5 - \chi)$ M NH_4F (•), con $\chi =$ (4) 0.5, (5) 0.1 y (6) 0.01; y de soluciones de KBr(aq) de concentraciones (1) 0.5M, (2) 0.1M y (3) 0.01M ⁸⁰ (indicadas como (•)).

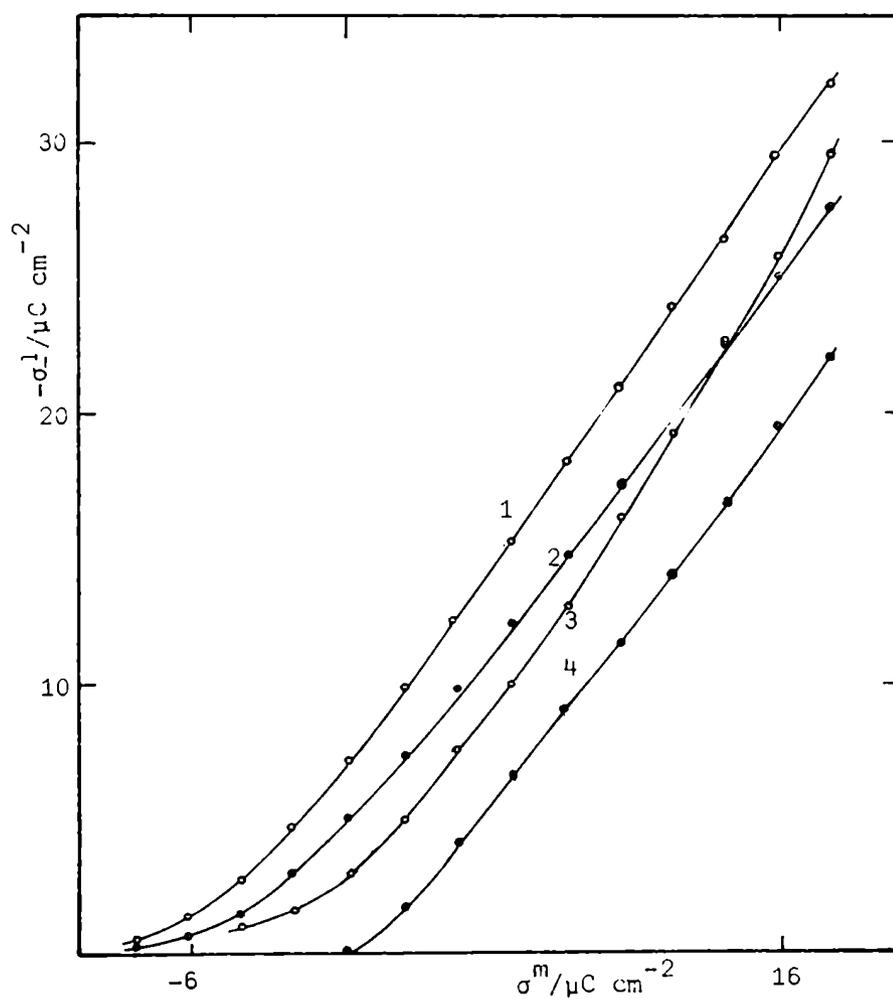


Figura 4.20 : cantidades específicamente adsorbidas de bromuro a partir de soluciones χ M $\text{KBr} + (1 - \chi)$ M KI (•) ¹³⁵, con $\chi =$ (1) 0.1 y (3) 0.01; comparadas con KBr(aq) (•) ⁹⁰ de concentraciones (2) 0.1M y (4) 0.01M.

de $\sigma_{I^-}^1$ en la mezcla respecto del observado para la sal en sistemas binarios (esto debe traer aparejado que cuanto mayor sea la cantidad de cloruro en la zona difusa mayor será la diferencia entre las cantidades específicamente adsorbidas de ioduro, a actividad de este último constante). En resumen, el agregado de cloruro a una solución de ioduro provoca el aumento de la cantidad adsorbida este último ion en la zona difusa. Esto provoca una modificación es la cantidad adsorbida en la zona compacta ($\sigma_{I^-}^1$), la cual a su vez modifica las cantidades en la capa difusa. Este proceso continua hasta alcanzar el equilibrio. Esta es una forma más "gruesa" de interpretar lo observado experimentalmente ya que se recurre al principio de acción de masas.

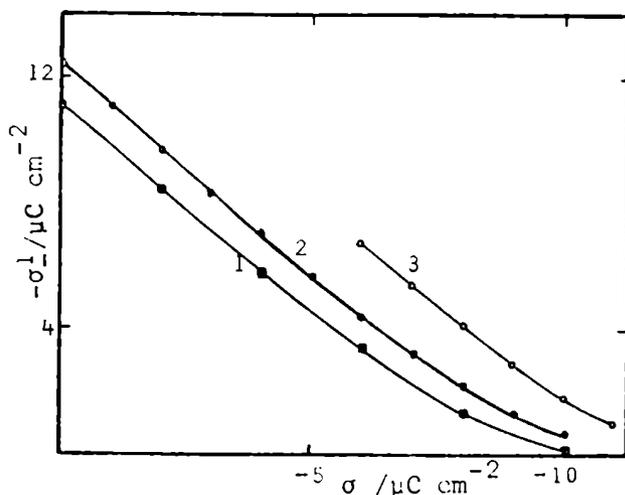


Figura 4.21 : carga específicamente adsorbida de ioduro a partir de soluciones de (1) KI(aq) 0.1M ⁵⁵, (2) 0.1M KI+ 0.15M KF ³⁶, y (3) 0.1 M KI + 0.9M KF ³¹.

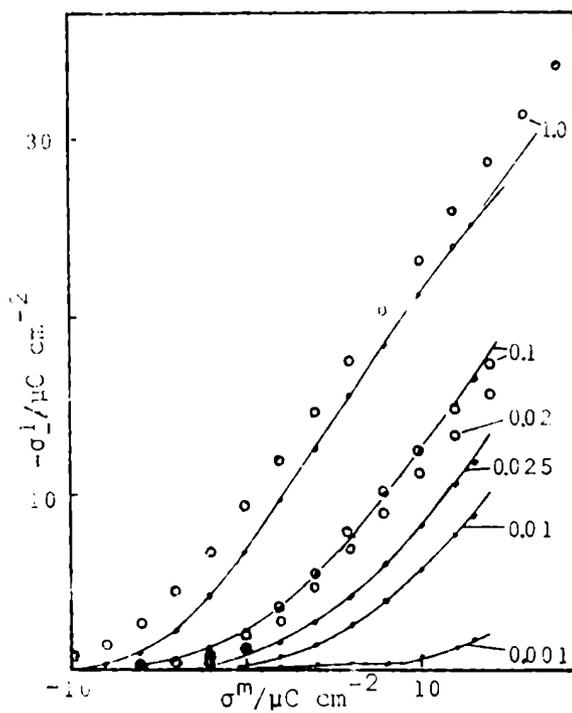


Figura 4.22 : carga debida a los iones cloruro específicamente adsorbidos a partir de soluciones binarias de KCl(aq) (\circ), y de $\chi\text{M KCl} + (1-\chi)\text{M KF}^{120}$. En la misma se indican las concentraciones molares del KCl en cada solución.

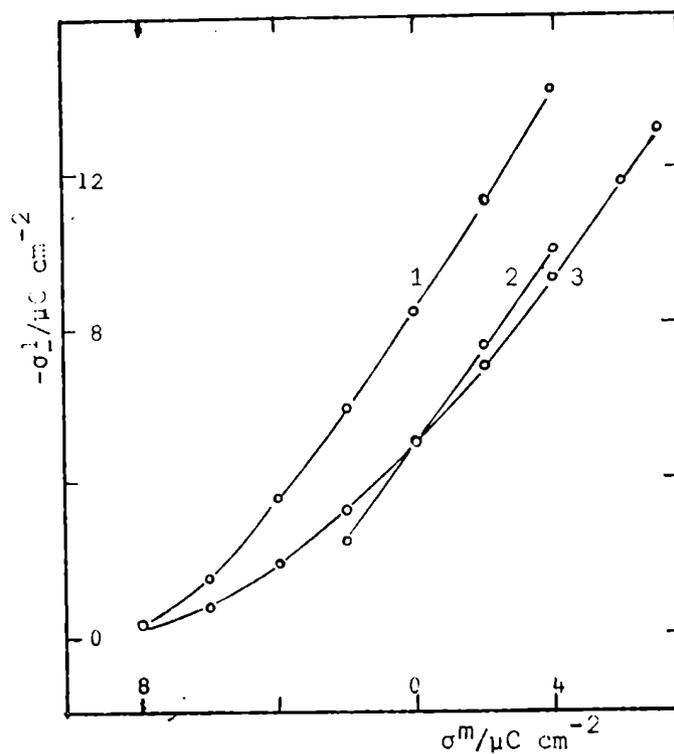


Figura 4.23.a

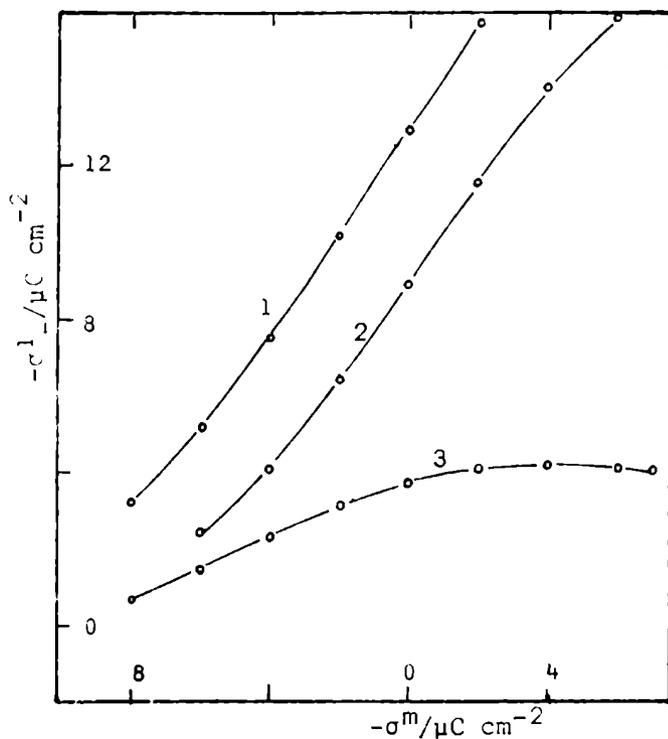


Figura 4.23.b

Figura 4.23 : a) carga específicamente adsorbida de yoduro a partir de soluciones de (2) KI(aq) 0.01N¹⁴⁰, (1) 0.01N KI + 0.24N KF³⁶, y (3) 0.01N NaI + 0.09N NaSCN³, en función de la carga sobre el electrodo.

b) carga específicamente adsorbida de sulfocianuro a partir de soluciones de (2) KSCN(aq) 0.1N⁹⁸, (1) 0.1N KSCN + 0.4 KF⁴, y (3) 0.01N NaI + 0.09N NaSCN³.

ii- Este comportamiento, de cruce de las curvas σ_{i-}^1 en función de σ^m , es también observado por Valette para la adsorción de bromuro sobre electrodos de plata ¹⁵⁵ (figura 4.24), por Bellier ¹⁰ para bromuro sobre Au(321) (figura 4.25), por Hills y Reeves para mezclas de $\text{PF}_6^- + \text{F}^-$ (figura 4.26) y por Sears y Lyons ¹³⁵ para mezclas de KBr + KF (figura 4.27). Sin embargo esta tendencia no se observa para sistemas binarios de haluros (figura 4.14). En mezclas de haluros no se informa, salvo excepciones, el comportamiento de estos sistemas para altas cargas anódicas. Hills y Reeves ⁷⁹ interpretan dicho cruzamiento como consecuencia de la existencia de adsorción específica de fluoruro. Dichos autores utilizan el método de la fuerza iónica constante (ec. IV.1) en el cual se supone que dicho ión no se adsorbe de la manera indicada. El incumplimiento de esta condición produce una evaluación errónea de la cantidad de PF_6^- adsorbida por contacto. En efecto, bajo tales circunstancias la cantidad determinada sería $\sigma_{\text{PF}_6^-}^1 - (x_{\text{PF}_6^-}/(1-x_{\text{PF}_6^-}))\sigma_{\text{F}^-}^1$, y al no ser $\sigma_{\text{F}^-}^1 = 0$, no coincidiría con $\sigma_{\text{PF}_6^-}^1$; haciéndose el valor atribuido a esta última más positivo en la medida que aumenta la carga específicamente adsorbida de fluoruro y la relación de molalidades. Sin embargo en el sistema en estudio el fenómeno se produce con una desorción simultánea de cloruro, como se muestra en la figura 4.29. Esto genera dudas acerca de la hipótesis formulada por los autores antes mencionados. Es evidente que la misma no puede ser aplicada al presente sistema. Más aún, la misma tendencia al cruce de las curvas mencionadas se mantiene al estimar las mismas a fuerza iónica constante, como se observa en la figura 4.28. En este caso dicha tendencia es más atenuada que en el caso de las otras variables de concentración tenidas en cuenta. De la comparación de las curvas σ^1 en función de σ^m para las distintas variables de concentración se encuentra que dicho cruce se produce a σ^m cada vez mayores cuando se sigue el orden: actividad de los aniones, actividad de las sales, molalidad a fuerza iónica constante.

Dado que las variaciones observadas son de magnitud relativamente importantes, sólo algunos efectos pueden ser considerados para explicar su existencia. Los más importante dentro del contexto modelístico aceptado para la interfase metal-solución son:

- a- modificación del exceso superficial del agua entre σ^m y σ_R^m .
- b- saturación (o tendencia a ella) de la adsorción específica.
- c- transferencia parcial de carga del yoduro.

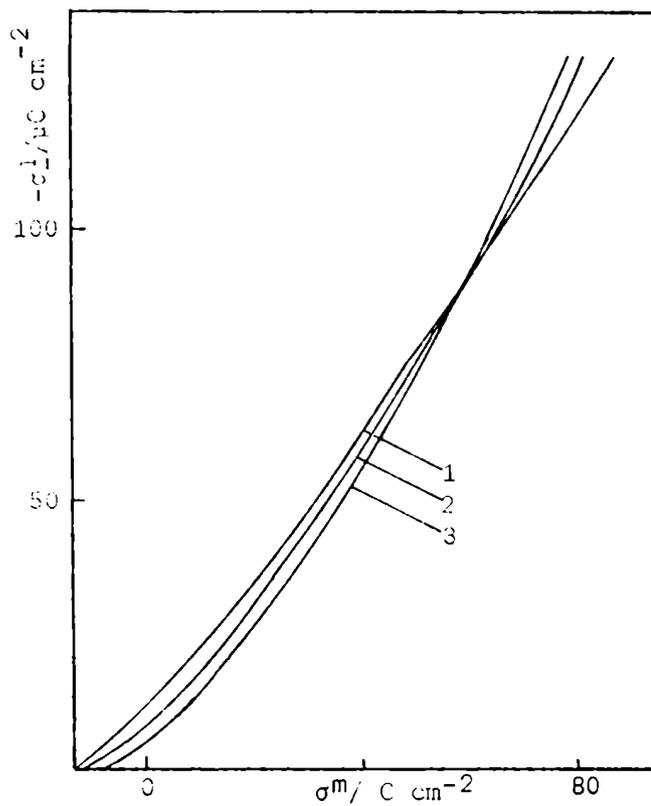


Figura 4.24 :carga específicamente adsorbida de bromuro sobre Ag a partir de soluciones χ M KBr + $(.04 - \chi)$ M KF , con $\chi =$ (1) 0.00125 , (2) 0.005, y (3) 0.04 155 .

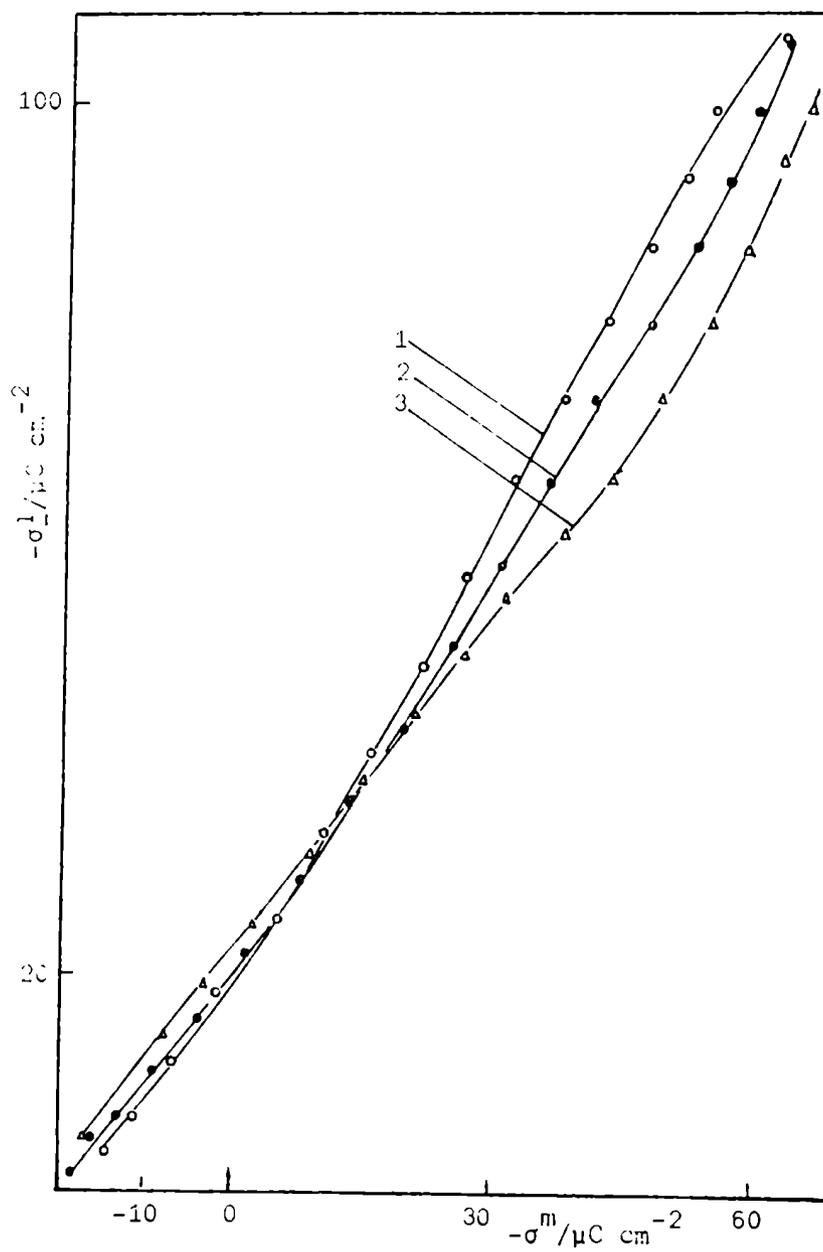


Figura 4.25 : carga específicamente adsorbida de bromuro sobre Au(321) a partir de soluciones χ M KBr + (0.04 - χ)M KF¹⁰, con $\chi =$ (1) 0.001, (2) 0.0025, y (3) 0.02 .

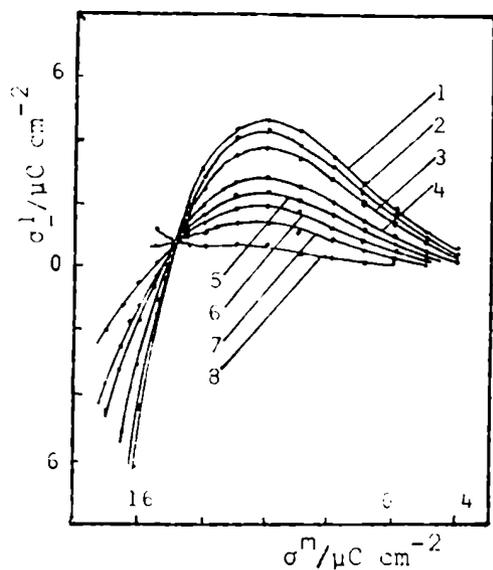


Figura 4.26 : carga específicamente adsorbida de iones hexafluorofosfato a partir de soluciones $\chi\text{M KPF}_6 + (0.4 - \chi)\text{M KF}^{79}$, con $\chi =$ (1) 0.3, (2) 0.2, (3) 0.1, (4) 0.075, (5) 0.05, (6) 0.035, (7) 0.020 y (8) 0.010 .

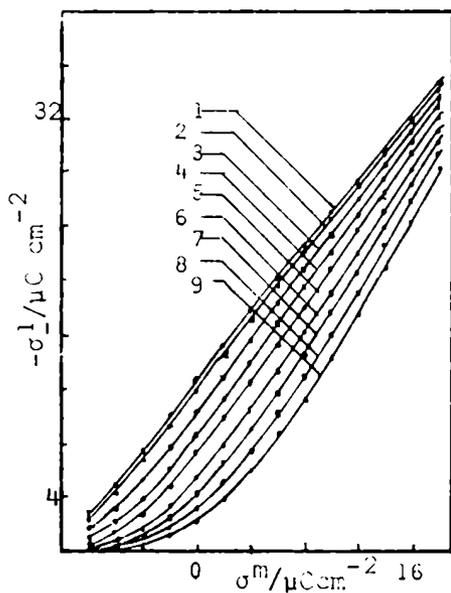


Figura 4.27 : carga específicamente adsorbida de bromuro a partir de soluciones $\chi\text{M KBr} + (1 - \chi)\text{M KF}^{135}$, con $\chi =$ (1) 1.0, (2) 0.80, (3) 0.40, (4) 0.20, (5) 0.10, (6) 0.04, (7) 0.02, (8) 0.01 y (9) 0.005 .

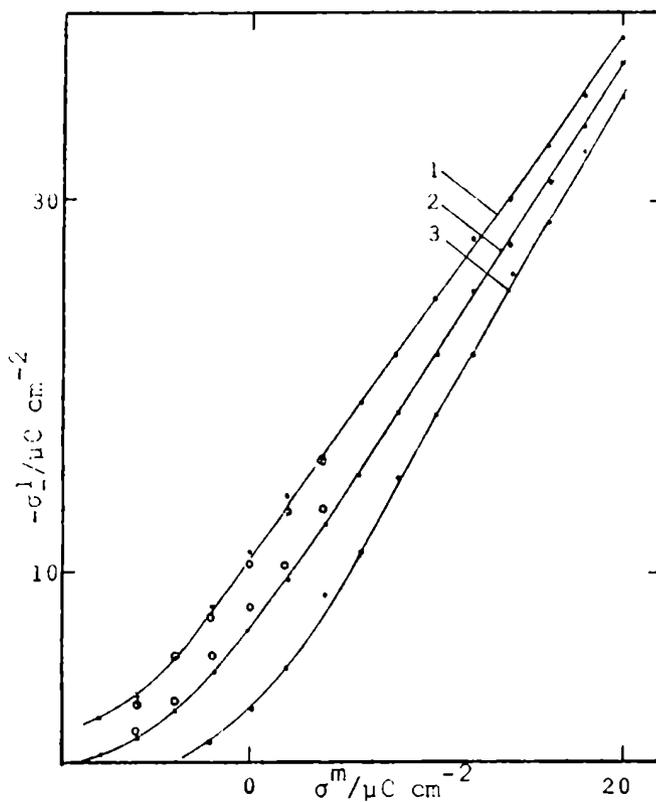


Figura 4.28 : carga específicamente adsorbida de ioduro obtenida por extrapolación a fuerza iónica constante ($I=0.1$ mol /Kg) (•), para molaridades de KI de 1) 0.038 mol/ Kg , 2) 0.090 mol/Kg y 3) 0.0021 mol/Kg ; comparadas con las reportadas por Fawcett y McCarrick ³⁶ , para las mismas concentraciones (1 y 2), a una fuerza ionica de 0.25 mol/Kg (○).

a- De la ecuación IV.11 es :

$$D = (F/RT) \left. \frac{\partial (\Delta \xi_-)}{\partial \ln a_{KI}} \right|_{\sigma^m} + \sigma_{I^-}(\sigma_R^m, \dots) = \sigma_{I^-}^{tdc} - \frac{X_{I^-}}{X_{H_2O}} F \Delta \Gamma_{H_2O}^*, \quad IV.20$$

siendo $\sigma_{I^-}^{tdc}$ la carga adsorbida de yoduro que predice la teoría de la doble capa. De esta manera la variación de la cantidad de agua adsorbida entre σ_R^m y σ^m contribuye a la carga asignada al yoduro en :

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_{I^-} &= - (X_{I^-}/X_{H_2O}) F \Delta \Gamma_{H_2O}^* & IV.21 \\ &= - m_{I^-} \cdot 2.885 \cdot 10^{-15} \Delta n_{H_2O}^1 \quad (\mu C \text{ cm}^{-2}), \end{aligned}$$

donde $\Delta n_{H_2O}^1$ representa la variación del número de moléculas de agua correspondiente. Dado que la molalidad de yoduro, m_{I^-} , varía entre $5 \cdot 10^{-4}$ y $8 \cdot 10^{-2}$ para el conjunto B de soluciones (actividad de los aniones), y entre $2 \cdot 10^{-3}$ y $7.3 \cdot 10^{-2}$ para el conjunto A (actividad de las sales), la diferencia entre la carga obtenida y la predicha por la teoría de la doble capa es mínima. Para la concentración más alta de yoduro es $\Delta \sigma_{I^-} = 2.1 \cdot 10^{-16} \Delta n_{H_2O}^1$ y, dado que una monocapa de agua contiene aproximadamente 10^{15} moléculas/cm²,⁷⁶ la variación en $\Delta \sigma_{I^-}$ de $1 \mu C/cm^2$ por esta causa implica un aumento equivalente a 5 monocapas de agua. Esta variación en la cantidad de agua adsorbida justifica una variación en la carga de yoduro que está dentro del orden del error experimental. Por otro lado, dado que a medida que aumenta la concentración el espesor de la capa difusa disminuye⁹⁹, el aumento de la cantidad de agua adsorbida implica un aumento del espesor de la capa compacta. Esto como se muestra más adelante (sección 4.h) es posible, pero es muy poco probable que la variación de la cantidad de agua sea lo suficientemente grande como para modificar la tendencia al cruce observada en las curvas σ_{I^-} en función de σ^m , ya que si bien podría esperarse una corrección en las curvas correspondientes a concentraciones mayores, no ocurre lo mismo con las más diluidas en yoduro.

b- La saturación de la adsorción específica de yoduro implica que a σ^m constante se tiene un valor constante de $\sigma_{I^-}^1$ para distintas concentraciones de esta especie iónica. Hay que tener en cuenta que la carga máxima de yoduro adsorbido en la capa compacta que se podría alcanzar en un ordenamiento hexagonal de estos iones, y si los mismos estuvieran en contacto entre sí, es de $105 \mu C \text{ cm}^{-2}$. Esto es obviamente imposible a causa de la alta repulsión lateral entre dichos aniones. Para un valor de σ^m de $20 \mu C \text{ cm}^{-2}$, $\sigma_{I^-}^1$ es aproximadamente

de $40 \mu\text{C cm}^{-2}$, lo cual representa un alto porcentaje de esa virtual carga máxima. A valores de carga específicamente adsorbida de ioduro del orden del indicado o mayores, la repulsión lateral justifica pensar en una saturación de la adsorción respecto de la concentración. Esto se observa al estudiar las isotermas de adsorción específica (sección 4.J).

Sin embargo si esta fuera la única causa que origina el cruzamiento mencionado, sería necesario mostrar que cuando n_{1-}^1 (o σ_{1-}^1) se mantiene constante para distintas σ^m , se produce el efecto mencionado. De la ecuación IV.15 es:

$$\sigma_{1-}(\text{PEH } 2) = \sigma_{1-}(\text{PEH } 1) - m_{1-} \Delta P_{1-2} \quad , \quad \text{IV.22}$$

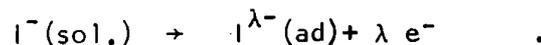
donde $\sigma_{1-}(\text{PEH } 1)$ es la cantidad que, determinada mediante la ecuación III.24, se ha considerado como la carga superficial de ioduro, σ_{1-} . $\sigma_{1-}(\text{PEH } 2)$ representa el valor de la misma que se obtiene al considerar la diferente ubicación del PEH correspondiente a la carga sobre el metal en cuestión respecto de la del mismo plano en la carga de referencia, σ_R^m . Esta corrección hace que la última carga ($\sigma_{1-}(\text{PEH } 2)$), que es la que está realmente adsorbida a esa σ^m , sea más negativa cuanto mayor es la concentración de ioduro, lo cual corrige curvas en cuestión en el sentido correcto. Por otro lado ΔP_{1-2} , que es positivo ya que se produce un aumento de grosor de la capa compacta, es función de σ^m ; de lo cual se infiere que la corrección es distinta para cada valor de esta, pudiendo ser mayor a medida que la misma aumenta.

Considerando el término de corrección de la ecuación IV.22 se obtiene para $m_{1-} = 0.08$ y $\Delta P_{1-2} = 10 \text{ \AA}$ un valor del mismo de aproximadamente $0.8 \mu\text{C cm}^{-2}$, el cual es un valor pequeño, más aún considerando el relativamente grande valor de ΔP_{1-2} , como para justificar con este sólo argumento las tendencias observadas.

c-La existencia de transferencia parcial de carga conduce a una evaluación errónea de las cantidades específicamente adsorbidas, ya que bajo estas circunstancias el valor aparente obtenido para la carga sobre el metal, σ^m , está dado por:⁹⁴

$$\sigma^{m,ap} = \sigma^m + \lambda \sigma_{1-}^1 \quad \text{IV.23}$$

donde λ es el coeficiente de transferencia parcial de carga para la reacción:



Sin embargo este fenómeno no ha sido observado para KI en soluciones binarias aún para cargas cercanas a $20 \mu\text{C cm}^{-2}$ (figura 4.14).

Se remarca que los efectos encontrados son de reciente data y que este trabajo ofrece las primeras evidencias de que el fenómeno de cruce no se debe a la adsorción específica del anión del electrolito soporte (vease la sección siguiente). Por esta razón las conclusiones (o explicaciones) son de caracter semi cuantitativo , originando la necesidad de estudiar estos sistemas con mayor profundidad. En particular resultaría muy aclaratorio el estudiar los excesos de fluoruro en mezclas.

4.h.4 Cantidades adsorbidas de cloruro

Las curvas σ_{Cl^-} en función de σ^m (figura 4.29) son las más difíciles de explicar en base a la teoría de la doble capa. Estas, también ajustadas a una carga de referencia de $-18 \mu C cm^{-2}$, muestran una contribución positiva a la carga de la interfase en todo el rango de σ^m . Esto es característico de la carga difusa generada por especies aniónicas cuando existe recarga de la interfase. En el presente caso los valores de la carga adsorbida de cloruro son tales que es imposible dividirlos en una contribución a las distintas zonas : sólo es asignable a la capa difusa. Aún más, los valores de σ_{Cl^-} , calculados utilizando las ecuaciones III.24 y III.25, superan los valores máximos permitidos por el formalismo indicado . En efecto, de acuerdo con las ecuaciones 1.59 y 1.61 es :

$$\sigma_{Cl^-}^d = A_{Cl^-} (1 - \exp|F\psi^2/2RT|) \quad , \quad IV.24.a$$

de manera que el valor límite al cual podría tender $\sigma_{Cl^-}^d$ es A_{Cl^-} cuando ψ^2 tome valores muy negativos. Como $A_{Cl^-} = 5.86 (c_{Cl^-}^s / \epsilon) \mu C cm^{-2}$, dadas las concentraciones utilizadas sería de esperar que las cargas asignadas al cloruro no sobrepasasen un valor de $1.85 \mu C cm^{-2}$. Sin embargo, como se evidencia del gráfico mencionado, en el sistema en estudio ocurre lo contrario. Por otra parte es de notar que la desviación de ese valor límite es mayor cuanto más concentradas en cloruro son las soluciones (y más diluidas en yoduro).

De lo anterior se concluye que:

- i- toda la carga de cloruro debe asignarse como perteneciente a la capa difusa. Por lo tanto el cloruro no puede ingresar en la capa compacta, o bien es expulsado de ella por el yoduro.
- ii- no es posible explicar los valores obtenidos para la carga adsorbida de cloruro mediante la teoría de la capa difusa, salvo que se considere que la di-

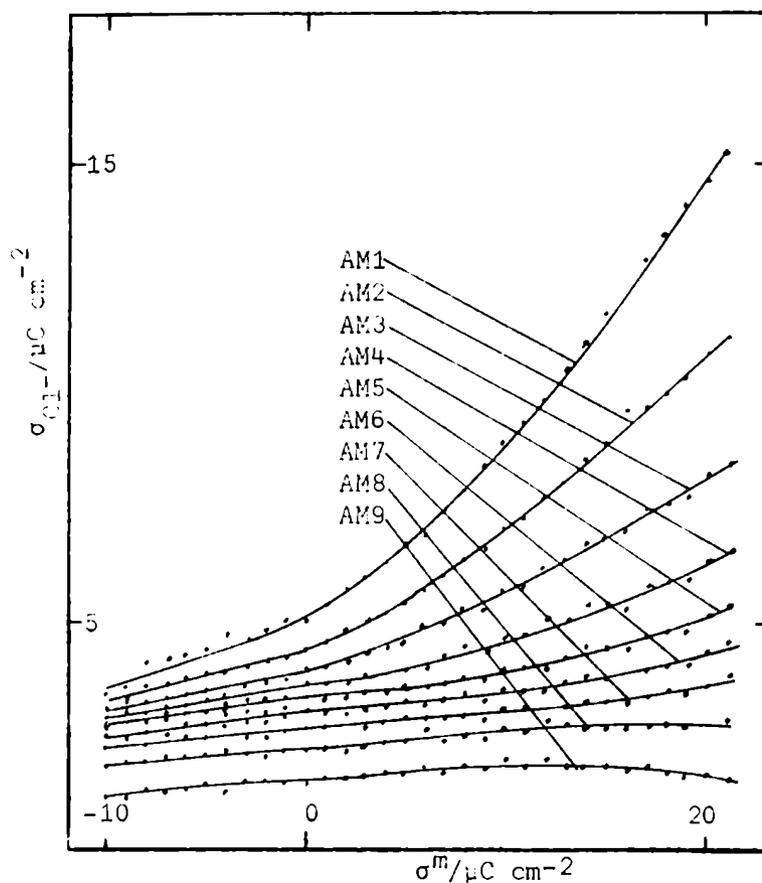


Figura 4.29.a : carga adsorbida de cloruro a partir de soluciones KCl + KI , para la serie AM, en función de la carga, σ^m .

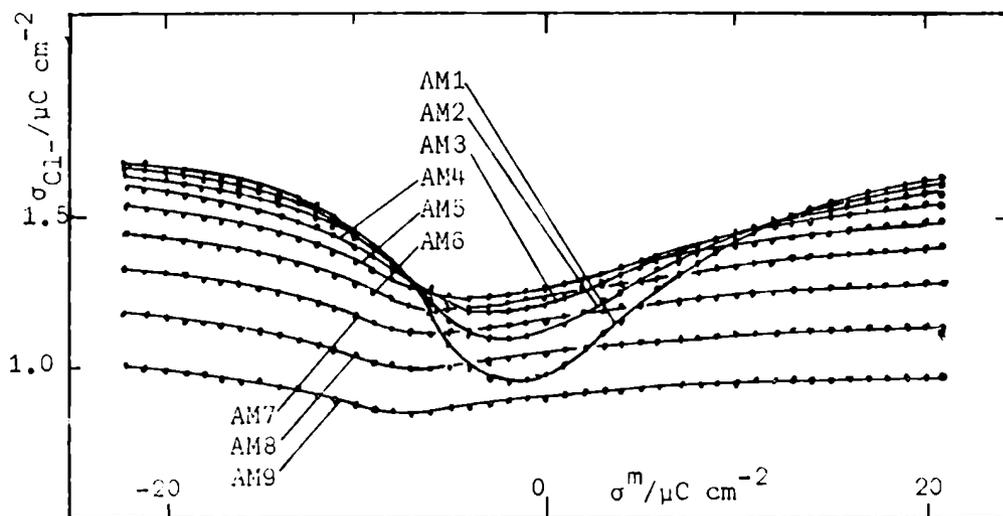


Figura 4.29.b : carga adsorbida de cloruro obtenida bajo la suposición de ausencia de adsorción específica del mismo, y de la validez de la teoría de GSGCh (ec. IV.24.a).

ferencia entre ambas se deba a:

a- parcial expulsión del cloruro de la doble capa, lo cual es equivalente a suponer un PEH distinto para este ion .

b- variación de la cantidad de agua de la interfase entre σ^m y σ_R^m .

a- En forma semejante a lo indicado para el yoduro es:

$$\Delta\sigma_{Cl^-}^d = m_{Cl^-} F \Delta P_{1-2}^{Cl^-}, \quad IV.24.b$$

donde $\Delta\sigma_{Cl^-}^d$ es la diferencia antes mencionada y $\Delta P_{1-2}^{Cl^-}$ es la separación entre las posiciones del PEH del cloruro para σ_R^m y σ^m . Sin embargo, dado que m_{Cl^-} varía entre 0.1m y 0.07m (para la serie AM) , aún para un $\Delta P_{1-2}^{Cl^-}$ apreciable, como en el caso de yoduro, la corrección es pequeña (aproximadamente $1 \mu C \text{ cm}^{-2}$) como para poder explicar los valores observados.

b- La variación de la cantidad de agua entre la carga de referencia y la carga en cuestión contribuye, similarmente a lo que ocurre con yoduro (ec. IV.21 , al valor obtenido para la carga de cloruro en $-(x_{Cl^-}/x_{H_2O}) F \Delta \Gamma_{H_2O}^*$. En este caso la molalidad de cloruro oscila en un entorno de 0.1m, razón por la cual la contribución mencionada tiene mayor peso que en el caso del yoduro. Aproximando el valor de la carga de cloruro al límite aceptable por la teoría de la doble capa difusa, o sea $\sigma_{Cl^-}^d = A_{Cl^-}$, se obtienen las variaciones de la cantidad de agua para todas las composiciones y σ^m . Se observa que cuando la actividad de KI aumenta Δn_{H_2O} tiende a cero, mientras que para las menores actividades de KI Δn_{H_2O} es del orden de $3 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ (figura 4.30). Considerando que una monocapa de agua contiene aproximadamente $10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ⁷⁶ , esto implicaría un aumento de tres veces en la cantidad de dicho solvente en la interfase, al pasar desde el extremo catódico al anódico, para soluciones diluidas en yoduro. Por lo visto en la sección 4.i.1 esta cantidad no modifica, prácticamente , los valores de la carga asignada al yoduro.

Si bien lo expresado en el punto b, o conjuntamente con el a, puede explicar formalmente, dentro del contexto de la teoría de la doble capa, los resultados obtenidos, queda planteado hallar por que Δn_{H_2O} aumenta cuando la actividad de KI disminuye.

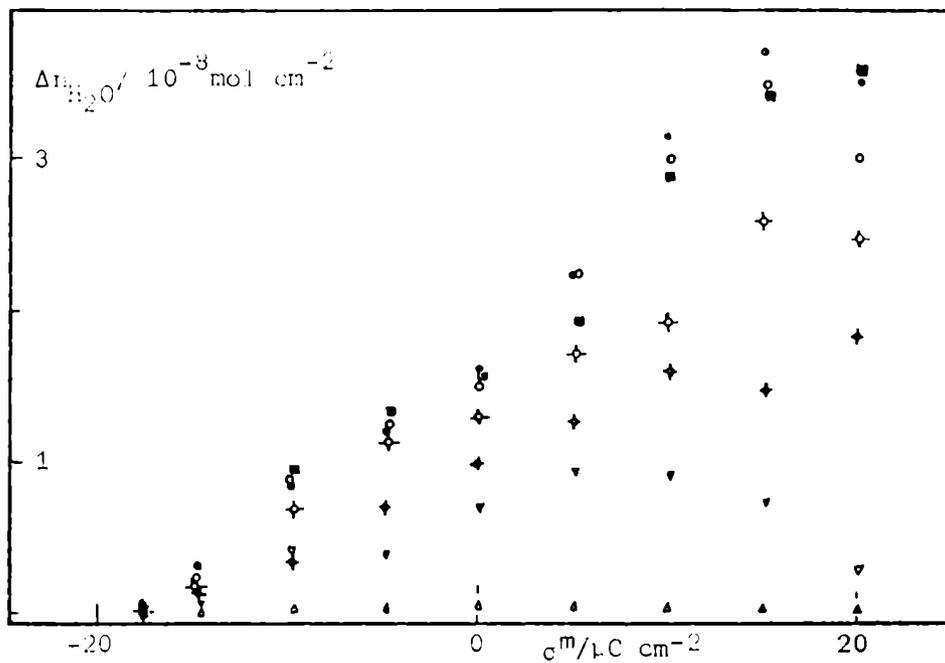


Figura 4.30 : variación de la cantidad de agua en la interfase en función de la carga sobre el metal, para las soluciones AM1 (\bullet), AM2 (\circ), AM3 (\blacksquare), AM4 (\diamond), AM5 ($+$), AM6 (∇) y AM7 (\blacktriangle).

4.h.5 Cantidades adsorbidas de potasio

Las cantidades adsorbidas de potasio se determinaron, una vez conocidas las de los aniones, aplicando la condición de electroneutralidad. De esta forma cualquier error en alguna de aquellas se propaga a estas. Por lo tanto las cantidades de cloruro que, como se menciona en la sección anterior, no pueden ser asignadas a la capa compacta y sobrepasan los valores predichos por la teoría de la capa difusa se manifiesta en la carga asignada al potasio. En efecto, en la figura 4.31 se muestran las curvas σ_{K^+} en función de σ^m , y las obtenidas considerando la carga específicamente adsorbida de yoduro (ec. 1.61) La diferencia entre ambas es una clara indicación del apartamiento de los resultados obtenidos respecto de las predicciones de la teoría de la doble capa difusa aplicada sin consideraciones especiales.

4.h.6 Potencial en el plano externo de Helmholtz

El potencial en el plano externo de Helmholtz se calculó aceptando la validez de la teoría de la capa difusa (sección 1.e), utilizando las ecuaciones 1.53 y 1.54. El mismo se encuentra representado en función de la carga sobre el metal en la figura 4.32. Como se observa de la figura mencionada dicho potencial es negativo en todo el rango de cargas. Esto es una consecuencia de la existencia de recarga de la interfase en la zona anódica y para todas las composiciones estudiadas.

4.h.7 Conclusiones

En líneas generales la dependencia con la carga observada para los excesos superficiales de cloruro y yoduro pueden ser explicados simultáneamente por un corrimiento del PEH para los iones y una variación de la cantidad de agua en la interfase. Otros efectos que podrían invocarse para explicar el comportamiento indicado serían de menor magnitud o difíciles de cuantificar, tales como los efectos de cargas discretas y de formación de cargas imágenes en el PEH, que dependen de la fuerza iónica total, la cual no ha sido mantenida constante en este estudio.

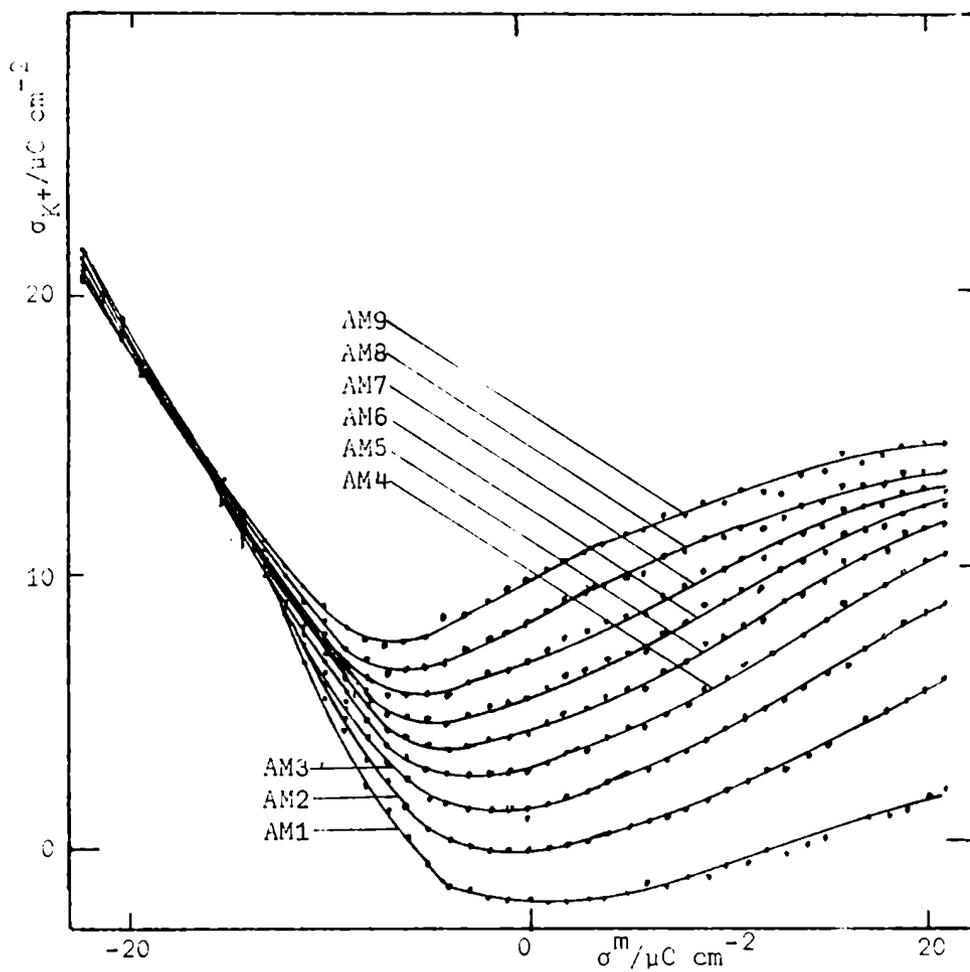


Figura 4.31.a : carga adsorbida de potasio a partir de soluciones KCl + KI , para la serie AM, en función de la carga sobre el electrodo.

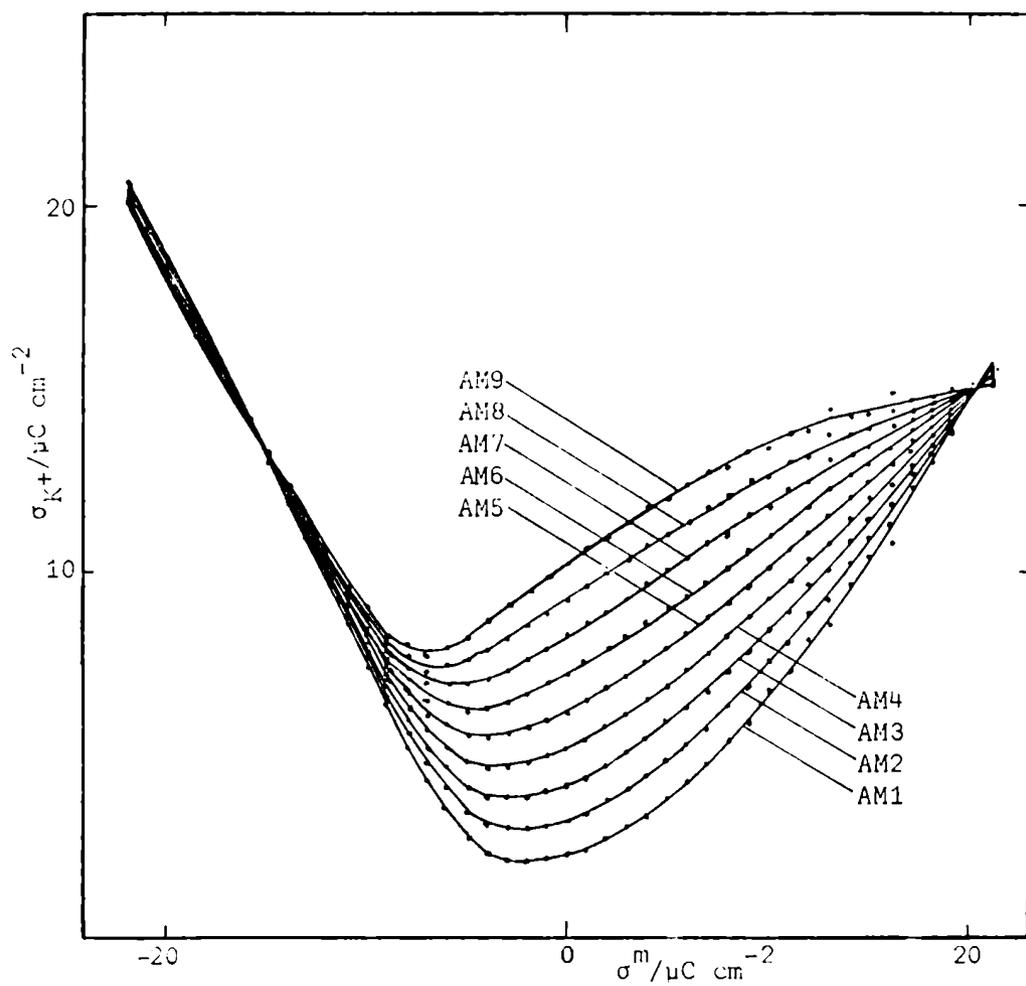


Figura 4.31.b : exceso superficial relativo de potasio obtenido utilizando la ecuación 1.61 , bajo la consideración de ausencia de adsorción específica de cloruro.

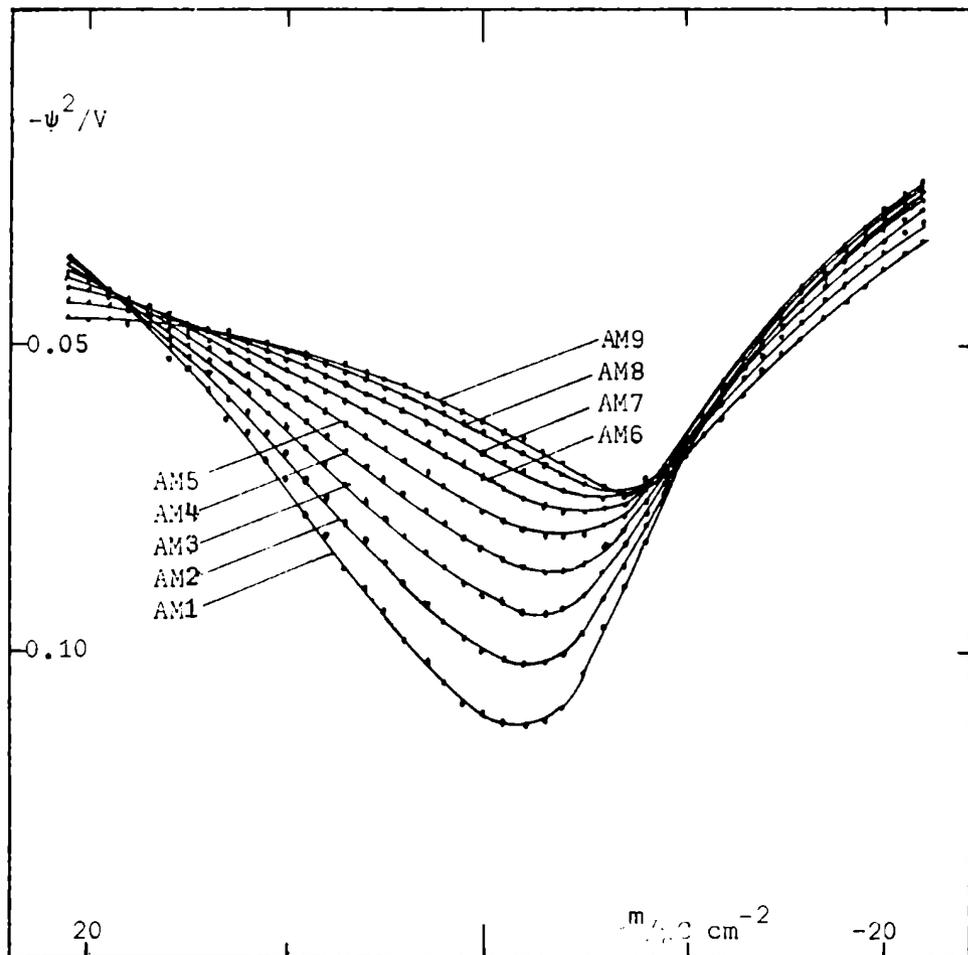


Figura 4.32.a : potencial en el plano externo de Helmholtz, PEH, para la interfase Hg- KCl(aq)+KI(aq). Las composiciones corresponden a las de la serie AM.

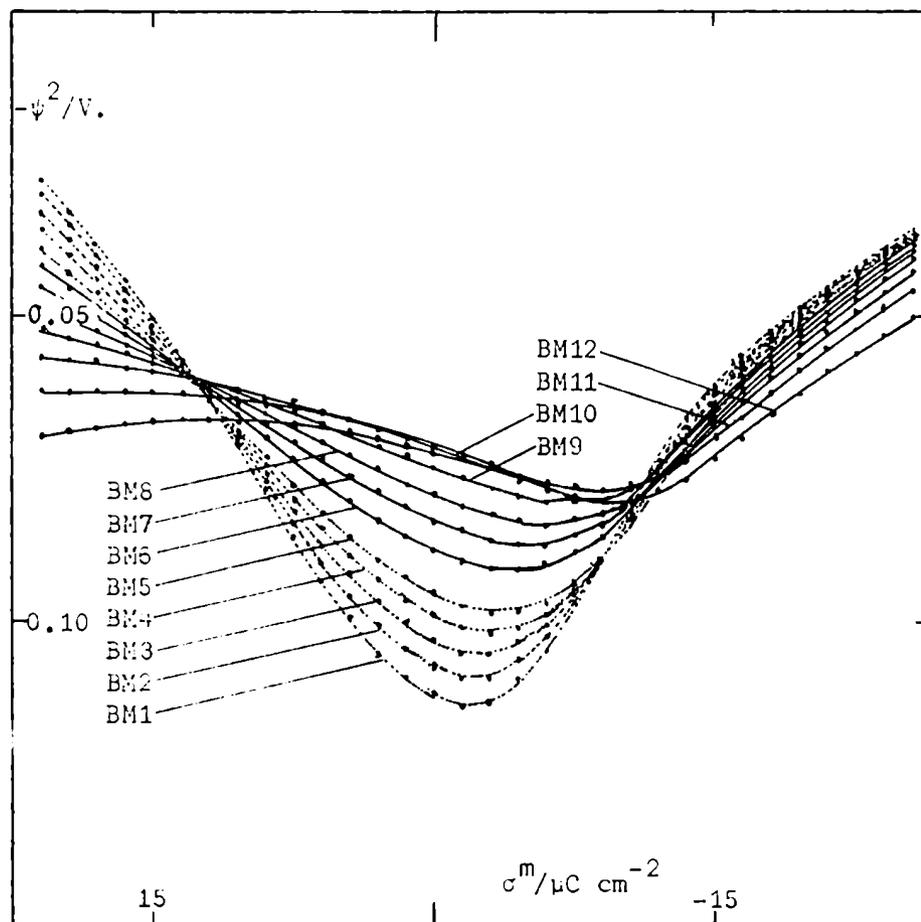


Figura 4.32.b : potencial en el plano externo de Helmholtz para la interfase Hg- KCl(aq)+KI(aq), para la serie BM .

Las explicaciones dadas para tratar de encuadrar los resultados obtenidos dentro de las predicciones de la teoría de la doble capa no resultan llenamente convincentes. Dicha teoría no tiene en cuenta las interacciones químicas entre las distintas especies presentes en la interfase, y condiciona la relación entre las cantidades adsorbidas en la zona difusa (ecs. 1.64 y 1.65). Sin embargo desde el punto de vista de la condición de electroneutralidad $\sigma_{K^+}^d + \sigma_{Cl^-}^d$ deben compensar $\sigma^m + \sigma_{I^-}$. Esto implica que es posible hallar distintas combinaciones de las cargas de potasio y cloruro que satisfagan la condición mencionada. La que lleve a un mínimo de entalpía libre determinará la distribución más estable. A la entalpía mencionada contribuye no sólo la existencia de especies iónicas sino también el solvente. Esto no es tenido en cuenta por la teoría de la doble capa, aunque se han realizado intentos por considerarlo .

El relativamente alto error con que se determinaron los excesos superficiales de cloruro* no permiten analizar claramente su comportamiento, pero si queda claro que este no se adsorbe específicamente, al menos en el rango de composiciones utilizadas. A fin de aclarar esta situación se planifica, para un futuro próximo, ampliar el estudio de este sistema poniendo énfasis en la determinación del comportamiento del cloruro.

En el caso del yoduro los resultados se estiman aceptables, ya que el error que normalmente se tiene, en este tipo de tratamiento y número de puntos de composición intervinientes en la determinación de las derivadas correspondientes (ec. III.24), se estima de alrededor de $1 \mu C \text{ cm}^{-2}$ o menos.

* El error en la determinación del exceso superficial relativo de cloruro es elevado en razón de que para ella se utilizaron, para cada carga sobre el metal, sólo tres concentraciones.

4.i CAPA COMPACTA

En el sistema en estudio, $\text{Hg/ KI(aq) + KCl(aq)}$, la capa compacta está constituida por la superficie metálica, moléculas de agua y aniones yoduro, como se concluye de lo expuesto en las secciones anteriores.

Conocido el potencial en el PEH, ψ^2 (sección 4.i.4), es posible obtener la caída de potencial en la capa compacta, ψ^u , ya que :

$$\psi^u = E^m - E^m(\sigma^m=0, \sigma^1=0) - \psi^2, \quad \text{IV.25}$$

donde $E^m(\sigma^m=0, \sigma^1=0)$ es el potencial que se obtiene extrapolando los PCC a una situación en la que no exista adsorción específica ($\sigma^1=0$). Esta caída de potencial, ψ^u , depende de la carga específicamente adsorbida y de la carga del electrodo, σ^m . De acuerdo con el principio de superposición de campos (sección 1.e.1.1.), formalmente se puede escribir⁵⁴ (ec. 1.43) :

$$\psi^u = \psi^v + \psi^{02}, \quad \text{IV.26 .a}$$

donde

$$\psi^{02} = \sigma^m / K^{02} \quad \text{IV.26.b}$$

y

$$\psi^v = \sigma_{1-}^1 / K^{12}, \quad \text{IV.26.c}$$

donde K^{02} y K^{12} , definidas por las ecuaciones 1.44, representan la capacidad integral de la capa interna y la capacidad integral entre el PIH y el PEH respectivamente. De acuerdo con las ecuaciones IV.26 un gráfico de ψ^u en función de σ^1 debería ser lineal para cada carga sobre el metal, σ^m , si K^{02} y K^{12} fuesen independientes de σ^1 . En principio no existe razón para esperar esto. Sin embargo los resultados experimentales para KCl(aq) ⁶⁴ y KI(aq) ⁵⁵ muestran que dichos gráficos son lineales y que las pendientes son aproximadamente independientes de σ^m (figura 4.33). Resultados similares se observan para otros aniones (figura 4.33). En estos casos el paralelismo entre las rectas se interpreta aceptando que los aniones tienen muy poca influencia sobre K^{02} (o K^n). O sea, la capa interna se comporta como un capacitor común frente a la carga debida a los aniones específicamente adsorbida. Por otro lado σ^m tiene una gran influencia sobre K^{02} , que no depende de la naturaleza de los aniones. Debe ser notado que la dependencia de K^n con σ^m y de K^{02} con σ^1 ⁶⁴ es sólo aproximadamente válida (aunque se la considera una buena aproximación⁶⁴).

En el presente caso los gráficos de ψ^u en función de σ_{1-}^1 muestran relaciones aproximadamente lineales, como se observa en la figura 4.34.

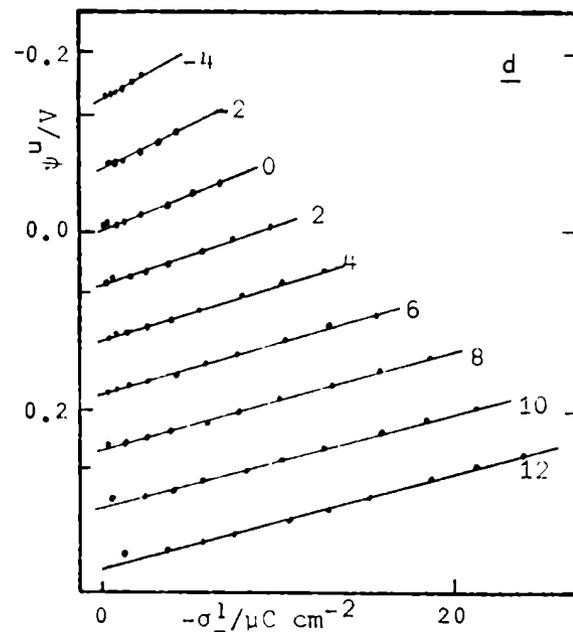
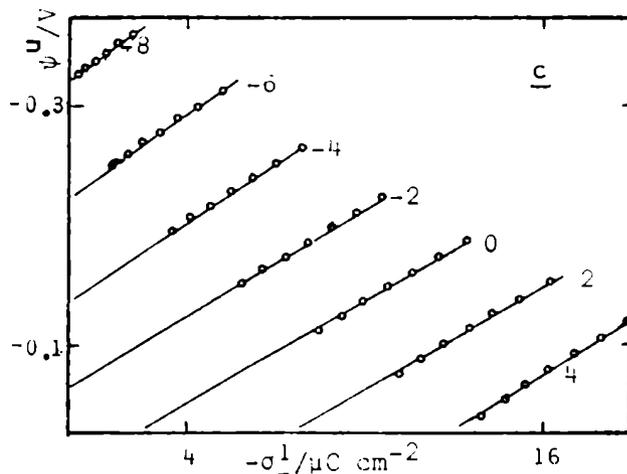
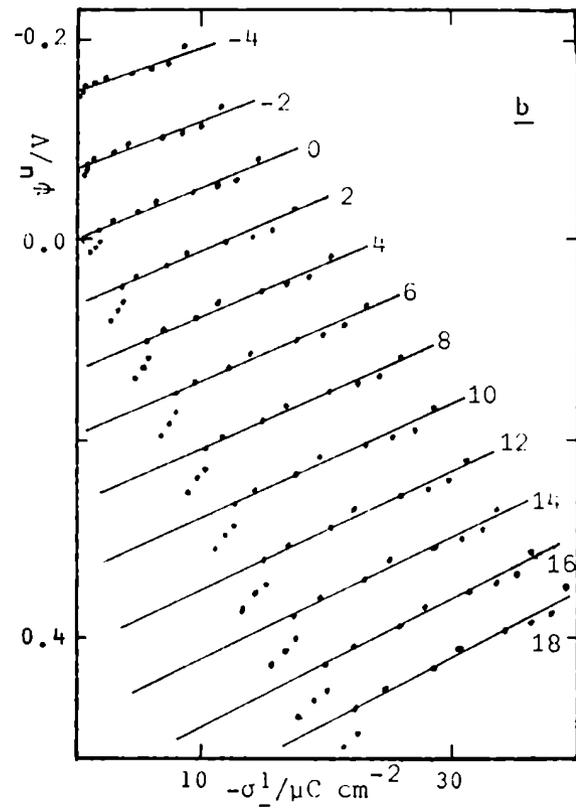
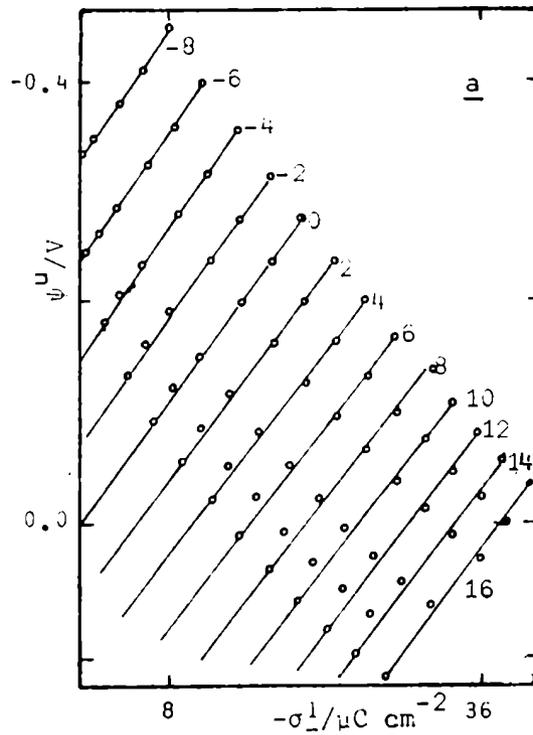


Figura 4.33 : caída de potencial a través de la región interna de la doble capa en función de la carga específicamente adsorbida a partir de a) KI(aq)⁵⁵, b) KCl(aq)⁶⁴, c) χ M KI + (0.25- χ)M KF³⁶ y d) χ M KCl + (1- χ)M KF¹²⁰. Los valores indicados dentro de las figuras corresponden a $\sigma^m/\mu\text{C cm}^{-2}$.

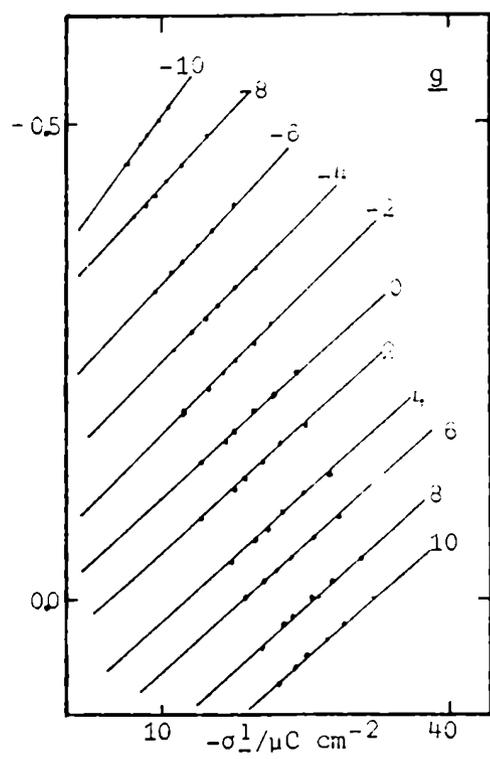
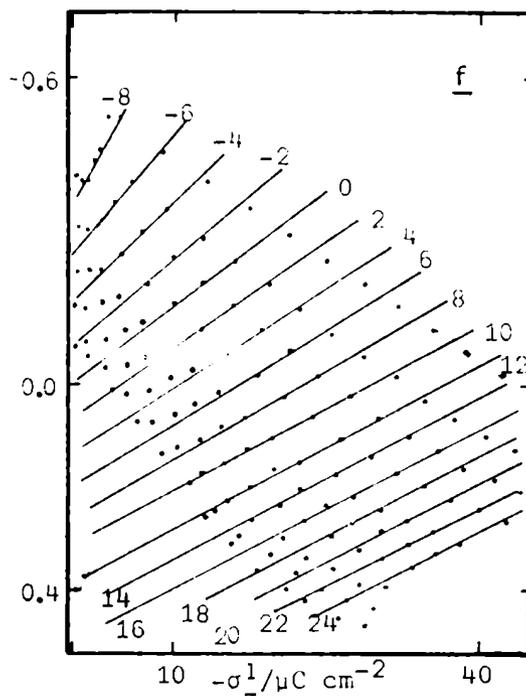
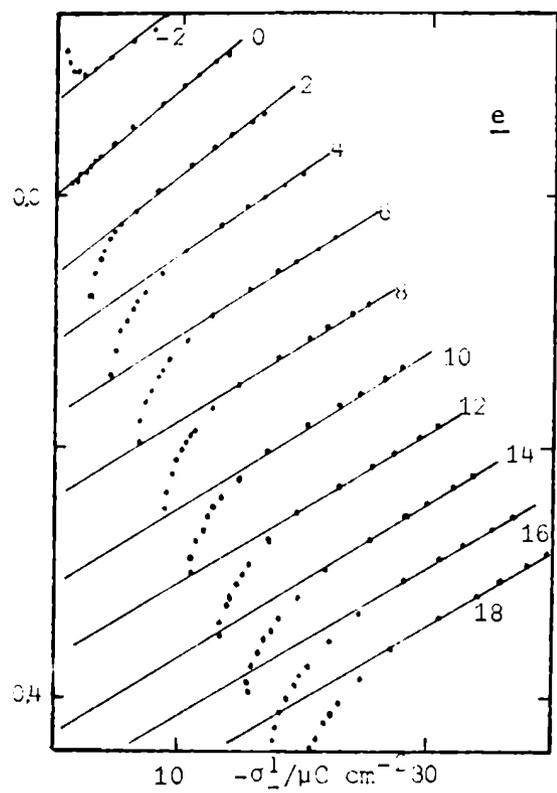


Figura 4.33 : e) $\text{KN}_3(\text{aq})$ ⁴⁷ , f) $\text{KBr}(\text{aq})$ ⁹⁰ y g) $\text{KSCN}(\text{aq})$ ⁹⁸ .

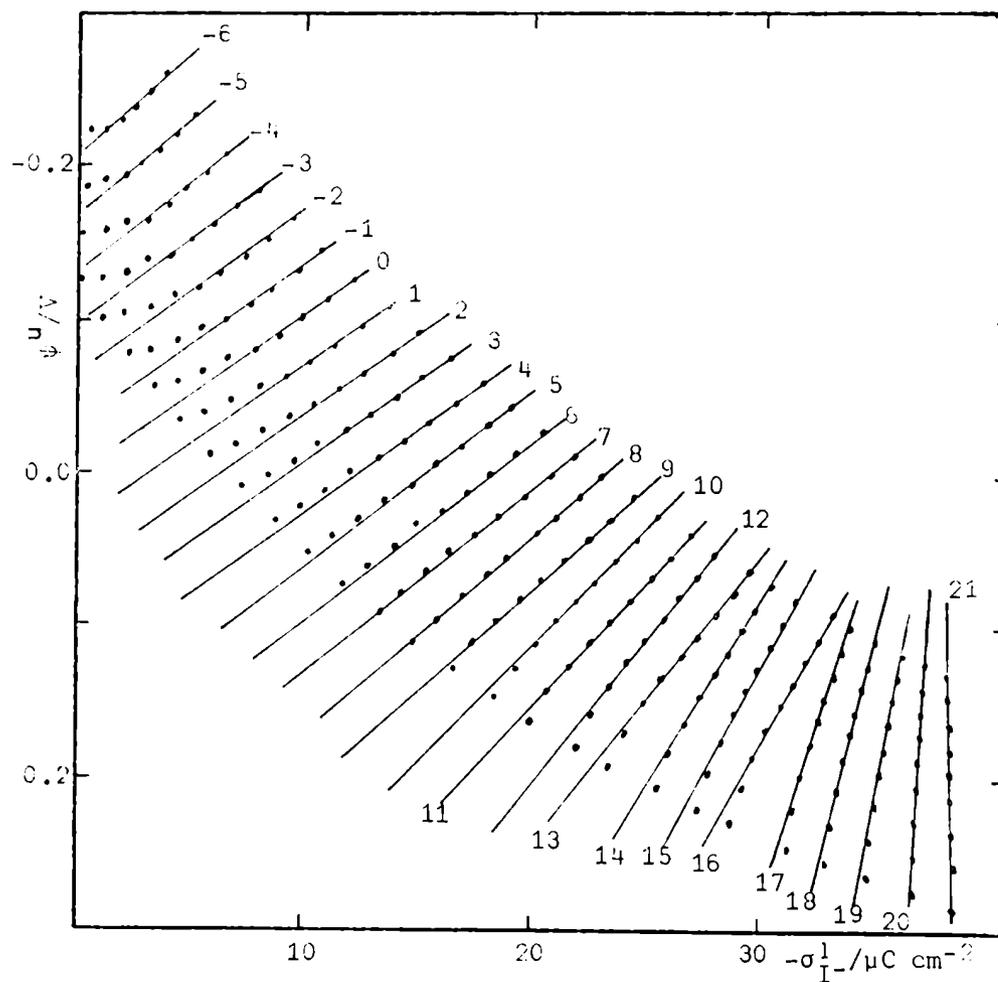


Figura 4.34 : caída de potencial en la capa compacta (ψ^u) en función de la carga específicamente adsorbida de yoduro, para distintas cargas sobre el metal (en $\mu\text{C cm}^{-2}$).

Previamente se ha calculado ψ^u con el valor de $E^m(\sigma^m=0, \sigma^1=0)$ correspondiente al potencial de carga cero de una solución de KF(aq) de la misma concentración de trabajo. Esto se basa en el hecho de que el anión fluoruro no se adsorbe específicamente en un entorno amplio del PGC. En el presente trabajo se ha utilizado el valor extrapolado a ausencia de adsorción específica, $E^m(\sigma^m=0, \sigma^1=0) = -0.5562$ V respecto del electrodo de calomel decinormal.

Contrariamente a lo observado para el KCl(aq) ⁶⁴ y el KI(aq) ⁵⁵ (figura 4.33), los gráficos en cuestión muestran que las rectas obtenidas no son paralelas (figura 4.34). Es posible aproximar tal condición para cargas sobre el metal que van desde aproximadamente $-2 \mu\text{C cm}^{-2}$ hasta $10 \mu\text{C cm}^{-2}$. Esto muestra una fuerte dependencia de K^{12} con σ^m , como se muestra en la tabla 4.7, pero no con la carga específicamente adsorbida, dentro de la aproximación lineal y para las soluciones más concentradas. La desviación para las más diluidas se explica normalmente como debida al mayor error experimental para las mismas ⁶⁴. Para estas últimas se observa una desviación en el mismo sentido que la mostrada por Grahame para KI(aq) ⁵⁵. También K^{02} muestra una fuerte dependencia con σ^m (tabla 4.7). La relación entre las anteriores se muestra en la figura 4.35 juntamente con los resultados publicados para KF(aq), KCl(aq) y KI(aq).

Contrariamente a lo observado para KI(aq), no se puede considerar que la capa compacta se comporte, en este caso, como un capacitor simple frente a las cargas específicamente adsorbidas, ni frente a σ^m . Comparando K^{02} con los resultados obtenidos para otros sistemas se observa cierto grado de coincidencia para cargas σ^m , entre 5 y $-20 \mu\text{C cm}^{-2}$ (figura 4.35). En cambio para cargas más positivas la constante en cuestión disminuye notablemente en comparación a las otras. Esto se explicaría por la saturación de la carga específicamente adsorbida de yoduro (sección 4.h.2) (figura 4.38).

Otra característica que normalmente se analiza de la interfase es la relación entre las distancias PEH-PIH, $(x_2 - x_1)$, y metal PEH, (x_2) , que de acuerdo con las ecuaciones 1.44 (a y b) es:

$$K^{02}/K^{12} = (x_2 - x_1)/x_2 \quad \text{IV.27}$$

Dadas las constantes K^{02} y K^{12} , obtenidas de la ordenada al origen y la pendiente de los gráficos de las figura 4.34, se halló la relación mencionada.

$\sigma^m / \mu Ccm^{-2}$	ψ^{02} / V	$K^{02} / \mu Fcm^{-2}$	$K^{12} / \mu Fcm^{-2}$	$(x_2 - x_1) / x_2$	$T / (B+T)$
-10	-0.395	25.32	293.8	0.09	0.00
-9	-0.344	26.19	186.6	0.140	0.00
-3	-0.293	27.33	121.6	0.225	0.104
-7	-0.247	28.39	94.27	0.301	0.248
-6	-0.200	29.96	89.48	0.335	0.272
-5	-0.165	30.35	97.92	0.310	0.270
-4	-0.129	31.00	103.2	0.301	0.269
-3	-0.096	31.03	106.2	0.295	0.294
-2	-0.064	31.47	108.1	0.291	0.313
-1	-0.031	32.43	107.0	0.309	0.347
0	0.000		108.7		0.366
1	0.031	32.10	108.9	0.301	0.347
2	0.064	31.21	106.2	0.294	0.406
3	0.097	30.80	103.6	0.298	0.420
4	0.132	30.31	101.0	0.300	0.439
5	0.175	28.64	93.47	0.306	0.459
6	0.209	28.68	91.83	0.312	0.495
7	0.246	28.48	89.29	0.319	0.516
8	0.298	26.83	81.24	0.330	0.549
9	0.339	26.53	78.60	0.338	0.562
10	0.416	24.04	67.92	0.354	0.593
11	0.464	23.71	65.45	0.362	0.602
12	0.568	21.13	55.47	0.381	0.631
13	0.590	22.02	57.52	0.383	0.632
14	0.771	18.16	44.37	0.409	0.662
15	0.928	16.17	37.80	0.428	0.680
16	0.946	16.91	39.29	0.430	0.680
17	1.562	10.88	23.37	0.467	0.711
18	2.020	8.93	18.42	0.485	0.725
19	2.650	7.17	14.35	0.500	0.733
20	6.520			0.527	0.752

Tabla 4.7 : propiedades de la región interna de la doble capa eléctrica.

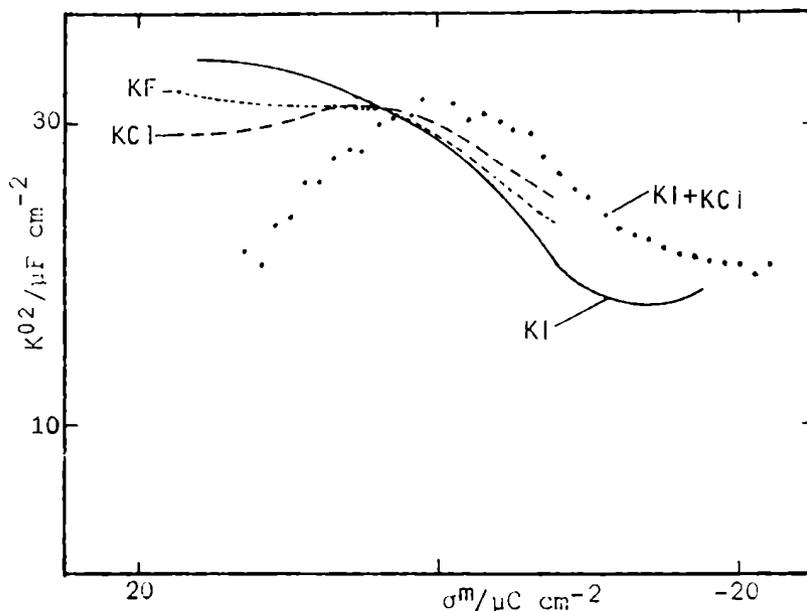


Figura 4.35 : capacidad integral de la capa compacta (K^{02}) en ausencia de adsorción específica para el sistema estudiado (\cdot), comparado con la correspondiente a la de KF (.....), KI (—) y KCl(---).

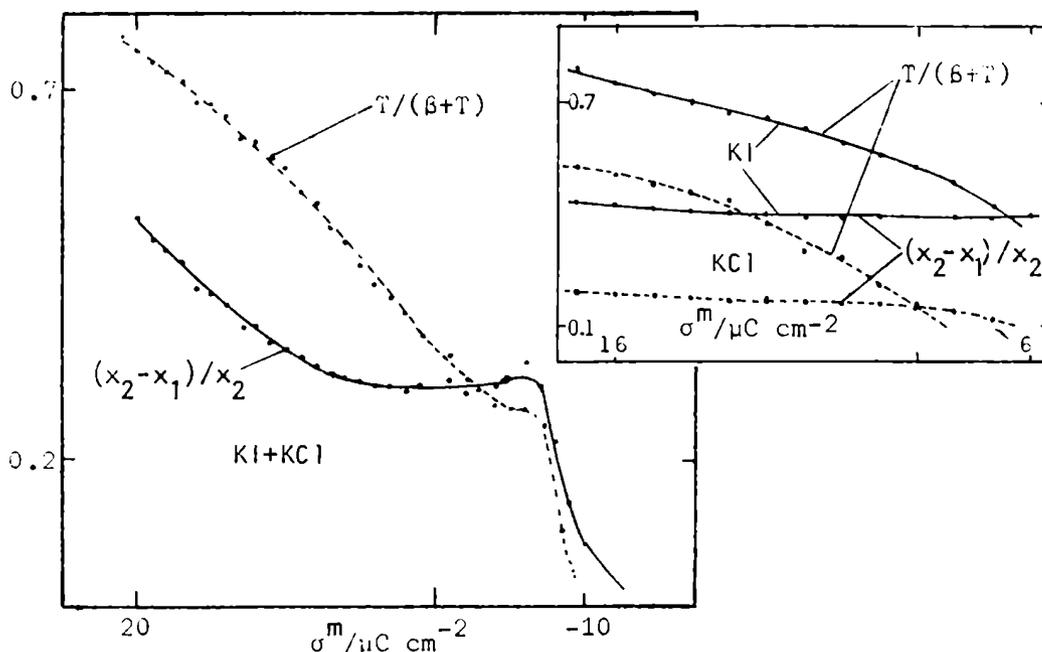


Figura 4.36 : relaciones de distancias y potenciales en la capa compacta para el sistema estudiado y para KI(aq)⁵⁵ y KCl(aq)⁶⁴.

La misma se muestra en la tabla 4.7, y en la figura 4.36 se la compara con las correspondientes a KCl(aq) y KI(aq) . Dicha relación de distancias para estas sales se mantiene aproximadamente constante. Los diferentes valores entre ambas han sido interpretados en base a diferencias en los tamaños iónicos⁶⁴. En el caso en estudio la relación de distancias indicada presenta una variación más amplia que la de KI(aq) ; entre .5 y .3, mientras que para esta última sal en sistema binario es de aproximadamente 0.4.

Suponiendo que la distancia metal-PIH, x_1 , no varíe con σ^m , ya que en principio se la puede pensar como aproximadamente igual al radio cristalino del ioduro, se puede estimar el grado de modificación de la posición del PEH con la carga. Esto es importante ya que en la sección 4.i.1 se ha utilizado como argumento el posible desplazamiento de dicho plano. Llamando $r(\sigma^m)$ a la relación de distancias es:

$$x_2(\sigma^m) = x_1 / (1 - r(\sigma^m)) \quad \text{IV.28}$$

Como $r(\sigma^m)$ es creciente con σ^m , de la ecuación IV.28 se encuentra que x_2 también aumenta con σ^m . Esto lleva a un aumento de la cantidad de agua en la capa compacta. A partir de la ecuación IV.28 se puede hallar la relación entre $x_2(\sigma^m)$ y $x_1(\sigma_R^m)$. Por dificultades en los cálculos no es posible hallar dicha relación utilizando $\sigma_R^m = -18 \mu\text{C cm}^{-2}$; pero si se utiliza como tal $-8 \mu\text{C cm}^{-2}$ se hallan* los valores mostrados en la tabla 4.8. De la misma se encuentra que el desplazamiento del PEH entre la carga mencionada y $20 \mu\text{C cm}^{-2}$ es relativamente alto ya que la relación entre los x_2 correspondientes es mayor que 1.5.

No existe ninguna razón para suponer que se modifique x_1 y x_2 no. Pero si así fuera, dado que:

$$x_1(\sigma^m)/x_1(\sigma_R^m) = (1 - r(\sigma^m))/(1 - r(\sigma_R^m)), \quad \text{IV.28.b}$$

x_1 disminuiría al aumentar σ^m . Tendría que tender a un valor mínimo, coincidente con el radio iónico del ioduro (2.16 \AA) mientras exista adsorción específica de este ion. Dado el modelo planteado x_1 debe modificarse al pasar desde el extremo catódico hasta la región de carga donde exista este tipo de adsorción, y luego permanecer constante.

* En realidad no tiene sentido determinar esta relación para cargas sobre el metal muy negativas ya que en ausencia de adsorción específica dicha relación carece de sentido.

$\sigma^m / \mu\text{Ccm}^{-2}$	$x_2(\sigma^m) / x_2(-8\mu\text{Ccm}^{-2})$	$\sigma^m / \mu\text{Ccm}^{-2}$	$x_2(\sigma^m) / x_2(-8\mu\text{Ccm}^{-2})$
-10	0.85	7	1.14
-9	0.90	8	1.16
-8	1.00	9	1.17
-7	1.11	10	1.20
-6	1.16	11	1.22
-5	1.12	12	1.23
-4	1.11	13	1.26
-3	1.10	14	1.31
-2	1.10	15	1.35
-1	1.11	16	1.36
0		17	1.46
1	1.11	18	1.50
2	1.10	19	1.56
3	1.11	20	1.64
4	1.11	21	1.76
5	1.12		
6	1.13		

Tabla 4.8 : relación de las distancias metal-PFH entre $-8\mu\text{C cm}^{-2}$ y otras cargas sobre el metal, considerando x_1 invariante.

Otra relación que se considera en el análisis de la capa compacta es la que existe entre la caída de potencial entre el PIH y el PEH, y la total en esta región, o sea:

$$r(\sigma^m) = (\psi^1 - \psi^2)/\psi^u = T / (T + \beta') , \quad \text{IV.29}$$

donde los términos de la segunda igualdad se definen más adelante.

Una isoterma de adsorción puede describirse como (sección 1.g.):

$$f(\sigma_{1-}^1) = a_{1-} \beta_{1-} , \quad \text{IV.30}$$

donde $\beta_{1-} = \text{cte.} \exp(-\Delta G^\circ/RT)$. La entalpía libre molar de adsorción se considera compuesta por un término químico y otro eléctrico¹²², se puede escribir como:

$$\ln \beta_{1-}' = \text{cte.} + (F/RT) \psi^1 \quad \text{IV.31.a}$$

o bien

$$\ln(f(\sigma_{1-}^1)/a_{1-}) = \text{cte.} + (F/RT) \psi^1 . \quad \text{IV.31.b}$$

La diferencia de potencial entre el PIH y el PEH puede expresarse como una fracción de la caída total en la capa compacta (ψ^u), si se considera que la caída entre el metal y el PEH es lineal. Entonces, si T es la distancia entre el metal y el PIH, y β es la correspondiente entre aquel y el PEH, se cumple la segunda igualdad de la ecuación IV.29. Reemplazando en la ecuación IV.31 es:

$$\ln(f(\sigma_{1-}^1)/a_{1-}) - (F/RT)\psi^2 = \text{cte.} + (F/RT)(T/(T+\beta)) \psi^u . \quad \text{IV.31.c}$$

Grahame^{55 ó 4} encuentra rectas graficando ψ^u en función de σ^1 , o sea considera $f(\sigma^1) = \sigma^1$ (isoterma de Henry), para KI(aq) y KCl(aq). La no concordancia entre $T/(T+\beta')$ y $(x_2 - x_1)/x_2$ lo lleva a interpretar al primer cociente como una relación entre caídas de potencial más que como una proporción entre distancias. En la figura 4.36 se comparan los graficos obtenidos para dichas relaciones entre si y con los obtenidos para el sistema en estudio. El cociente $T/(T+\beta')$ es siempre mayor que $(x_2 - x_1)/x_2$, pero en todos los casos varía más bruscamente con la carga sobre el metal. Sin embargo no existe razón para suponer, en general, que la caída de potencial entre el metal y el PEH sea lineal. Por otro lado es conocido que^{109 140} la adsorción específica de yoduro sigue una isoterma tipo virial, o sea que $f(\sigma^1) = \sigma^1 \exp(-2B \sigma^1)$.

4.J ISOTERMAS DE ADSORCION

Como se indica en el capítulo I , sección 1.g , una isoterma de adsorción puede escribirse como:

$$\Gamma_i = \Gamma_i(\beta_i, a_i) \quad , \quad 1.87.b$$

donde $\beta_i = \beta_i(X)$ contiene a la entalpía libre estándar de adsorción de la especie en cuestión; y X es la variable eléctrica elegida para el estudio del sistema. Para cada valor de la variable eléctrica se tiene una isoterma de adsorción. Si todas ellas pueden superponerse en una sola curva, se dice que son congruentes¹³⁰. Con ciertas excepciones las isotermas correspondientes a los aniones son congruentes, en primera aproximación, cuando la variable eléctrica mencionada es la carga sobre el metal¹²². Los análisis de congruencia se realizan usualmente a partir de las curvas de presión superficial bidimensional¹⁰⁶ (ec. 1.89) .

4.J.1 Métodos de ajuste de las isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción pueden ajustarse por distintos caminos según cuales sean los datos experimentales utilizados. Es posible partir de los siguientes:

i- Excesos superficiales relativos: en este caso para la determinación de la isoterma de adsorción específica se identifica la cantidad adsorbida en la zona compacta, calculada mediante la utilización de la teoría de la doble capa, con la concentración superficial. El ajuste de la isoterma es directo, graficando n_i^1 en función del $\ln a_i$ ^{38 44}. Dado que los excesos superficiales son obtenidos a través de la función de Parsons*, ξ , (ec. 1.29) en general su precisión no es la suficiente como para distinguir en forma clara entre los diferentes tipos de isotermas. En muchos casos, dada la experiencia previa a cerca de ciertos sistemas, o por extrapolación del comportamiento de sistemas similares, se justifica presuponer que el estudiado debe adecuarse a determinado tipo de isoterma de adsorción. Entonces se realiza la prueba directa. Por ejemplo si se estima que la isoterma adecuada para el sistema analizado es la del virial, descripta según:

$$\ln(\sigma_i^1/a_i) = \ln\beta + 2B\sigma_i^1/z_i \quad , \quad IV.32$$

se representa el término de la izquierda de la igualdad anterior en función de σ_i^1 , y se comprueba la bondad del ajuste obtenido.

* Esta se obtiene por derivación, con la consiguiente degradación de los datos.

ii- Presión superficial: esta se calcula según la ecuación 1.90 . Los gráficos experimentales de la presión superficial bidimensional, ϕ , en función del logaritmo de la actividad de la especie en cuestión, y a σ^m constante, se comparan con los teóricos (tabla 1.1) . Alternativamente se comparan los gráficos $\ln\phi$ en función de $\ln a_i$. La posición de la curva respecto del origen de los ejes ϕ (o $\ln\phi$) y $\ln a_i$ depende de los valores de la constante de la isoterma y de la entalpía libre de adsorción para cada carga. En la figura 4.37 se muestran las curvas teóricas y las de algunos sistemas de interés .

Si las isotermas de adsorción son congruentes, sólo la entalpía libre de adsorción depende de σ^m . En efecto si :

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\sigma^m=0) + f(\sigma^m) \quad , \quad \text{IV.33}$$

aplicando la ecuación de estado bidimensional (tabla 1.1) a la isoterma de adsorción, es:

$$\ln\beta_i^\circ + f(\sigma^m) + \ln a_i = g(\phi) = g'(\ln\phi) \quad \text{IV.34}$$

Entonces es posible hacer coincidir todas las isotermas en una sola desplazando cada una de ellas según una $f(\sigma^m)$ adecuada sobre el eje del $\ln a_i$, obteniéndose así la función indicada.

Este método presenta la ventaja de que se trabaja con cantidades integradas

iii- Capacidades diferenciales: Parsons¹⁰⁹ mostró que para isotermas a σ^m constante es :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_b} = - RT \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \left(\Gamma^1 \frac{\partial \ln\beta}{\partial \sigma^m} \right)_{P,T,\mu_i} \quad , \quad \text{IV.35}$$

donde C_b es la capacidad del electrolito base, y se desprecia la contribución de la capa difusa al exceso superficial relativo. Sin embargo resulta muy complicado poder deducir de los datos experimentales y la ecuación precedente la naturaleza de la isoterma de adsorción específica.

4.J.2 Cálculo de la presión superficial ϕ

Como se indica en el capítulo I (ec. 1.) la contribución a la presión superficial originada por la adsorción específica de yoduro es dada por :

$$\phi_{I^-}^1 = \xi_-(\mu_{KI}, \mu_{KCl}) - \xi_-(\mu_{KI} \rightarrow -\infty, \mu_{KCl}) + \int_0^{a_{KI}} RT \Gamma_{I^-}^d d \ln a_{KI} \quad \text{IV.36}$$

donde $\xi_-(\mu_{KI} \rightarrow -\infty, \mu_{KCl})$ puede, en principio, suponerse igual a $\xi_-(\mu_{KCl})$ (o ξ_b). Esta última se obtuvo de los datos publicados por Grahame⁵⁸ para $KCl(aq)$ 0.1N. Dado que se han utilizado soluciones de actividad de KI cuyo extremo inferior es de $1.28 \cdot 10^{-4}$ (serie AM) y $3 \cdot 10^{-5}$ (serie BM), no fue posible calcular completamente la integral que aparece en la expresión IV.36. Si en cambio se aproximó. Dada la baja concentración de yoduro y el hecho de que cloruro sobrepasa el límite permitido por la teoría de la doble capa, por la ecuación 1.65 es posible considerar que $\sigma_{I-}^d \approx A_{I-}$. Entonces la integral anterior puede ser escrita como:

$$I = (RT/F) 5.86 \int_0^{m_{I-}(\text{inf})} (m_{I-}/\sqrt{m}) \ln m_{I-} + \int_{m_{I-}(\text{inf})}^{m_{I-}} (RT) \Gamma_{I-}^d \ln a_{KI} \quad \text{IV.37}$$

donde se considera que para muy bajas concentraciones de yoduro la actividad de potasio no varía apreciablemente. El primer término de la derecha resulta ser despreciable frente al resto (del orden de $10^{-3} \text{ erg cm}^{-2}$), lo cual muestra que es aceptable calcular la integral de la ecuación IV.36 desde el límite inferior de concentración de KI utilizada. De esta manera se calcularon las presiones superficiales. De las mismas no es posible hallar la condición de congruencia.

Este tratamiento supone que :

$$\xi_-(\mu_{KI}, \mu_{KCl}) \rightarrow \xi_-(\mu_{KCl}) \text{ cuando } a_{KI} \rightarrow 0,$$

lo que es equivalente a suponer que el comportamiento del sistema tiende al del $KCl(aq)$ cuando la actividad del KI tiende a cero. Sin embargo, como se ve en la sección 4.h, para la región de cargas mucho mayores que cero (región anódica) no solo no se observa el comportamiento mencionado sino que tampoco parece cumplirse "normalmente" la teoría de la doble capa difusa, la que a su vez se utiliza en el cálculo de la integral I (ec. IV.36). Por otro lado representando ξ_- en función del $\ln a_{KI}$ como se observa en la figura 4.37, se observa que para cargas negativas $\xi_-(\mu_{KI}, \mu_{KCl}) \rightarrow \xi_b = \xi_-(\mu_{KCl})$ cuando $a_{I-} \rightarrow 0$. Sin embargo para cargas sobre el metal mayores que $5 \mu\text{C cm}^{-2}$ dicha tendencia no se puede asegurar. Formalmente es posible calcular ϕ_{I-}^1 y realizar el tratamiento correspondiente, aunque se plantea el problema de la determinación generada en la integral I. Por lo antes expresado, no es posible asegurar un sentido físico a los valores de presión superficial formalmente hallados para altas cargas anódicas. Dado este inconveniente se optó por utilizar el método de la representación directa bajo la suposición previa de que los resultados se ajustan

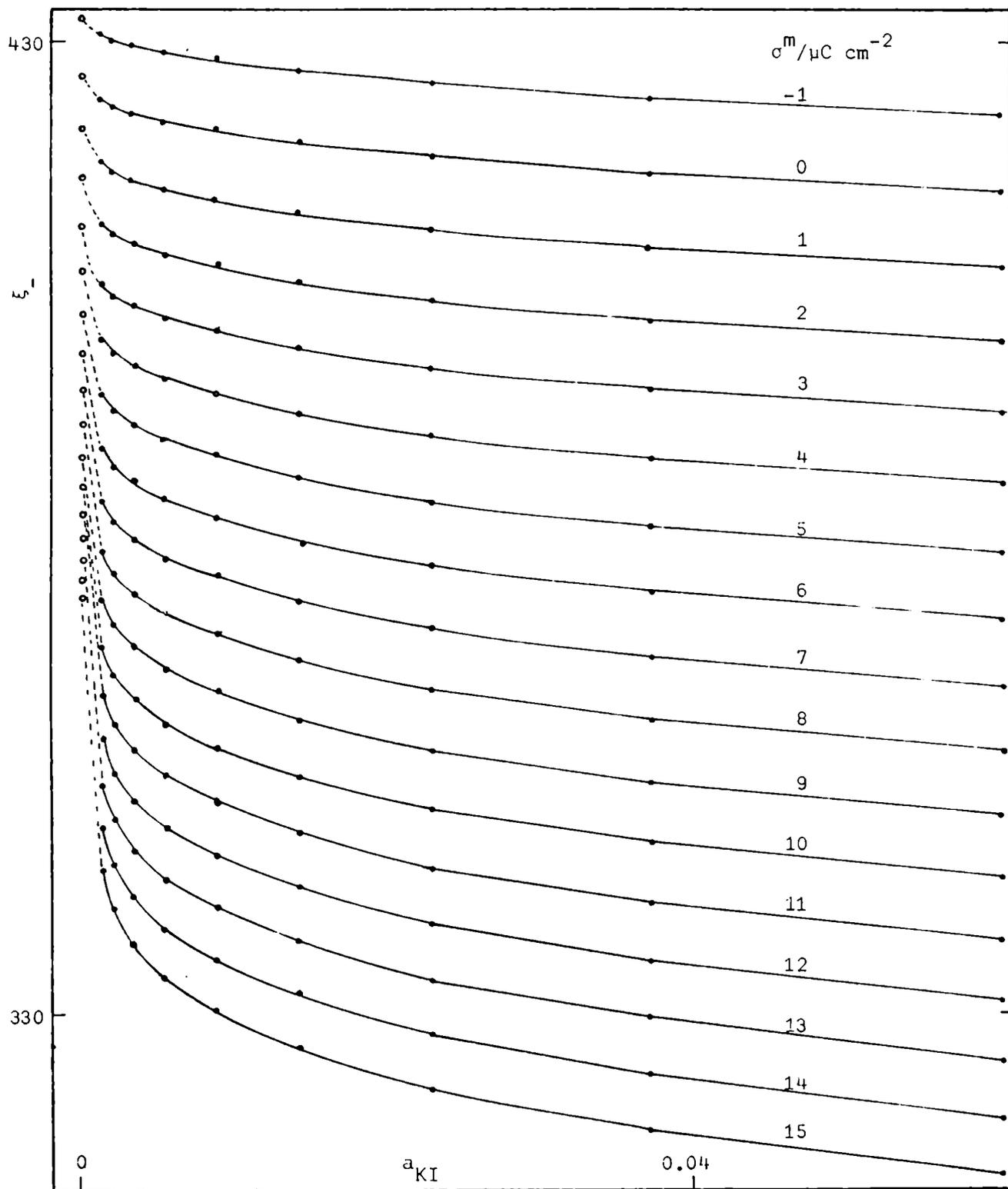


Figura 4.37 : función de Parsons, ξ_- , en función de la actividad de ioduro de potasio para el sistema KI+KCl.(•) , y para el electrolito base (◦), KCl(aq) .

tan a una isoterma tipo virial . Dicha suposición se basa en el hecho de que el $KI(aq)$ responde a la misma¹⁴⁰ así como otros iones no oxigenados¹²² . El iodo también presenta este comportamiento en otros sistemas mezcla³⁶ .

4.J.3 Isoterma del virial

El análisis de la dependencia de la adsorción específica de varios sistemas iónicas²⁴ con la concentración a partir de sistemas binarios y mezclas de electrolitos a fuerza iónica constante queda descrita por la ecuación IV.32 . En ella B es el coeficiente del virial. Para la mayoría de los sistemas estudiados experimentalmente la energía de adsorción de los iones i depende linealmente de la carga sobre el electrodo, y puede expresarse como $\ln\beta = a + b\sigma^m$. En este caso la condición de congruencia, en primera aproximación, queda determinada por las siguientes expresiones:

$$\ln\beta_i = \ln\beta_i^0 + f(\sigma^m) \quad IV.33$$

$$Y \quad B \neq g(\sigma^m) \quad IV.38$$

En el presente caso sólo se cumple la segunda condición para $\sigma^m \leq 5 \mu C \text{ cm}^{-2}$.

4.J.3.1 Cálculo de las isotermas

Obtenido $\sigma_{I-}^1 = \sigma_{I-}^1(\sigma^m, \mu_{KI}, \mu_{KCl})$ se graficó $\ln(\sigma_{I-}^1/a_{KI})$ en función de σ_{I-}^1 para cada carga sobre el metal. Esto se halla representado en la figura 4.38 . Estas muestra que entre $\sigma^m = -3 \mu C \text{ cm}^{-2}$ y $8 \mu C \text{ cm}^{-2}$ las rectas son aproximadamente paralelas , lo que implica que en esa región de cargas, y en primera aproximación, existe congruencia. En la figura 4.39 esta representado el valor de B en función de la carga. Se encuentra que para bajas σ^m , B es casi constante aumentando a partir de $\sigma^m = 8 \mu C \text{ cm}^{-2}$. B puede ser expresado como:

$$B = B_0 + g(\sigma^m) = \sum_{\alpha} P_{\alpha} (\sigma^m)^{\alpha} \quad IV.39$$

Y el valor hallado para un entorno de $\sigma^m = 0$ es de 0.275, lo cual resulta semejante a lo reportado para $KI(aq)$ ¹⁴⁰ . Entonces se puede expresar :

$$\ln(\sigma_{I-}^1/a_{KI}) = (1/RT)(\Delta G^0 + f(\sigma^m)) + (B_0 + g(\sigma^m)) \sigma_{I-}^1 \quad IV.40$$

englobando a las isotermas, para las distintas σ^m , en una sola expresión.

El coeficiente de virial negativo se interpreta como debido a la existencia de repulsión entre los aniones iodo específicamente adsorbidos. Dado que B no es constante esta repulsión aumenta con σ^m . La descripción mate-

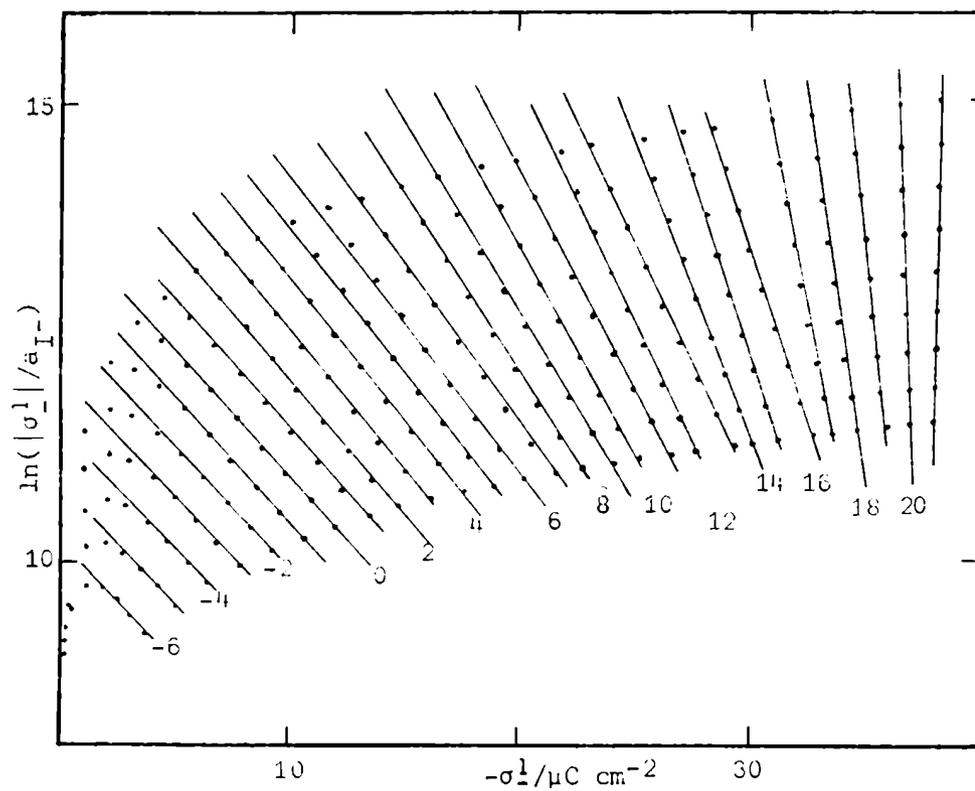


Figura 4.38.a: ajuste de los resultados experimentales a una isoterma tipo virial, para cada carga sobre el metal (en $\mu C \text{ cm}^{-2}$), utilizando la actividad de yoduro como variable de concentración.

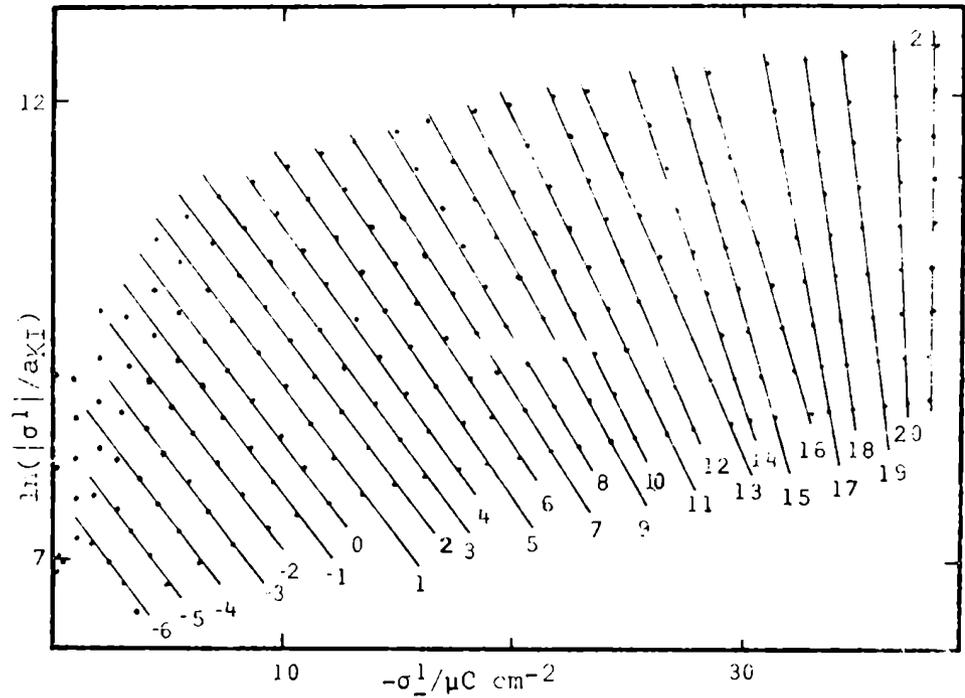


Figura 4.38.b: ajuste de los resultados experimentales a una isoterma tipo virial, para cada carga sobre el metal (en $\mu\text{C cm}^{-2}$), utilizando la actividad de KI como variable de concentración.

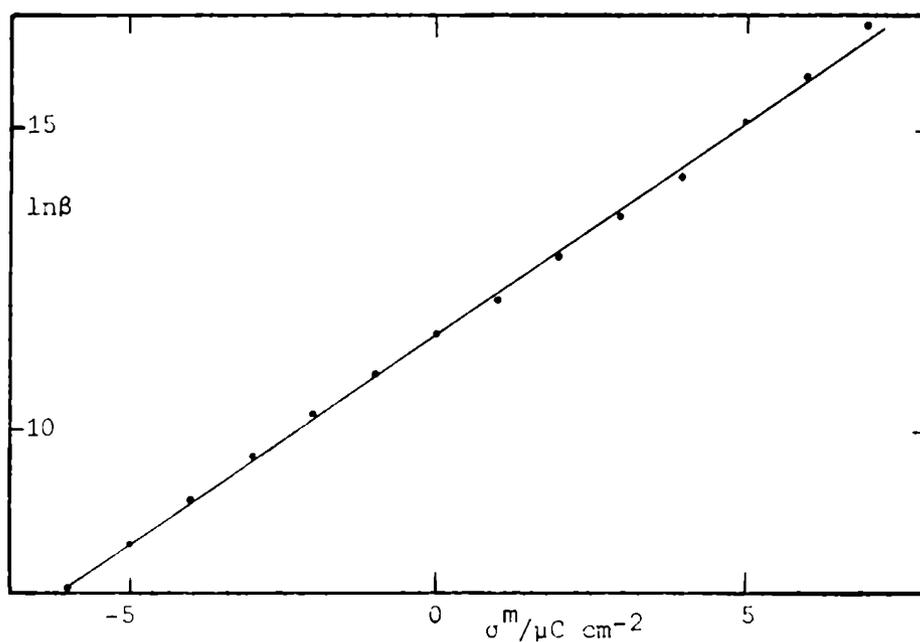
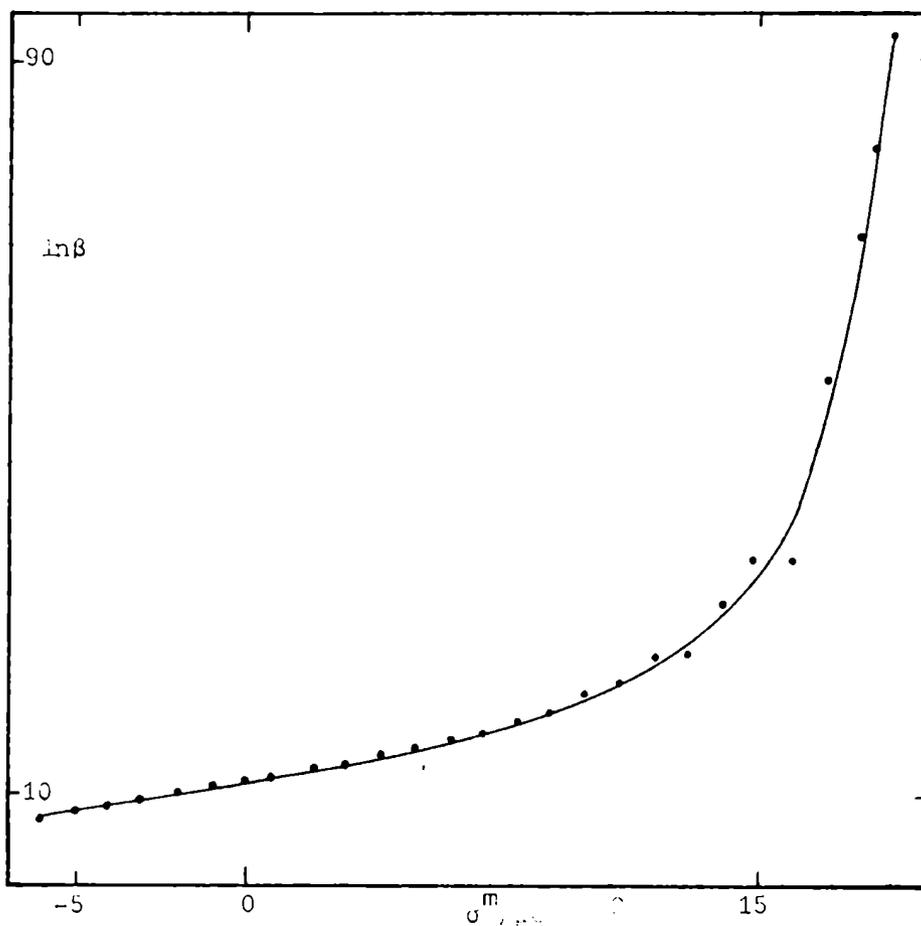


Figura 4.38.c : dependencia de la entalpía libre de adsorción con la carga sobre el metal (correspondiente a fig. 4.38.b.).

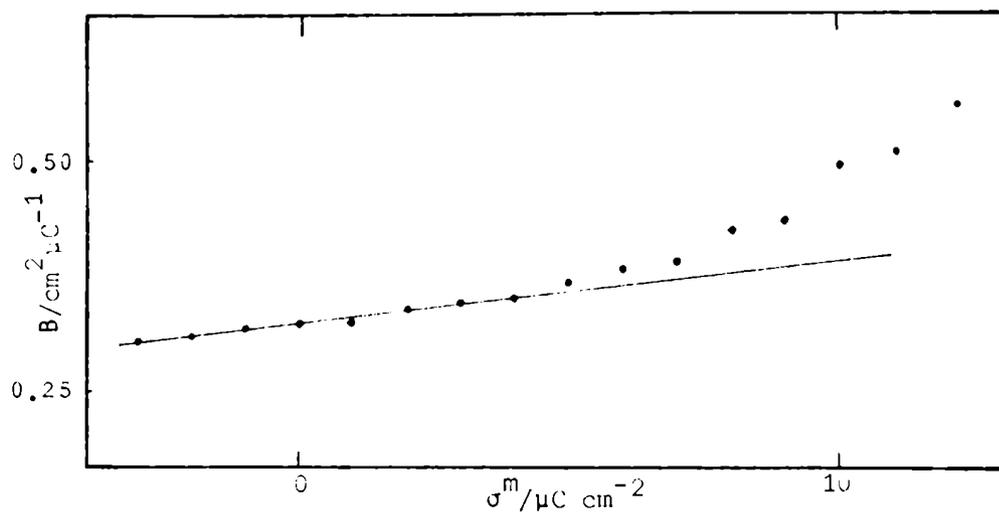


Figura 4.39 : coeficiente del virial en función de la carga sobre el metal.

mática de dicha interacción está dada en términos de la distancia de separación entre los aniones específicamente adsorbidos. Una medida equivalente a esta está dada por el área asociada a cada uno de estos iones: la co-área. El coeficiente del virial B , dado en cm^2/C , equivale al área ocupada por toda la carga adsorbida de la manera indicada. Siendo $z_i F/N_a$ (N_a es el número de Avogadro) la carga de un ión, entonces el área por ión es:

$$a = z_i (F/N_a) B = z_i 1.6028 \cdot 10^3 B \text{ \AA}^2/\text{ión} \quad \text{IV.41}$$

En este caso B es función de σ^m , por lo tanto a también lo es. Para el sistema en estudio se hallan valores entre 220 y 330 $\text{\AA}^2/\text{ión}$ que son comparables a los encontrados para $\text{KI}(\text{aq})$, los cuales oscilan entre 250 y 300 $\text{\AA}^2/\text{ión}$.

De la ordenada al origen de las isotermas de adsorción, tal como están representadas en la figura 4.40, se obtiene la entalpía libre estándar de adsorción para cada carga sobre el metal. En este caso sólo exhibe una relación lineal con σ^m para cargas menores que $8 \mu\text{C cm}^{-2}$. Para un rango mayor se requiere una descripción polinomial de la misma, como en el caso del coeficiente del virial. El valor obtenido para la variación de la misma con la carga en un entorno del origen es de 0.70, lo cual es mayor que el encontrado para $\text{KI}(\text{aq})$ (0.6). Notese que los valores de B se reflejan en una mayor adsorción en esta mezcla que en las sales puras (sistemas binarios). Los valores indicados han sido hallados utilizando como variable de concentración la actividad de KI , cuando se utiliza como tal la actividad del ion yoduro (figura 4.41) se obtienen valores semejantes a los anteriores (tabla 4.8). La causa de esta semejanza probablemente resida en el hecho de que el cubrimiento superficial de cloruro es, en todo momento, nulo. En la tabla 4.8 se comparan las cantidades mencionadas y las entalpías libres estándar obtenidas entre sí y con las publicadas para sistemas binarios de $\text{KI}(\text{aq})$, observándose para dichas entalpías una buena coincidencia entre los distintos casos.

Es importante remarcar dos hechos en relación con la adsorción específica del ión yoduro a cargas altas sobre el metal ($\sigma^m > 8 - 10 \mu\text{C cm}^{-2}$). En primer lugar en esta región de cargas la curva de capacidad en función del potencial aumenta sin solución de continuidad con una pendiente cada vez mayor. Cuanto mayor es la pendiente indicada ($\partial C/\partial E^m$) mayor es el error cometido en la medida de la capacidad. Por lo tanto los resultados en esta región de cargas sobre el metal deben ser considerados con cautela. En segundo lugar, en la mayoría de los estudios previos a cerca de la adsorción de yoduro sobre mercurio rara vez se alcanzan valores de carga sobre el metal mayores que $10 \mu\text{C cm}^{-2}$. Es por esta razón que se cree que los puntos de cruce no han sido observados con mayor frecuencia. Este segundo hecho también dificulta la comparación del comportamiento observado en la isoterma de adsorción con los observados en otros sistemas donde no se alcanzan cargas tan altas. La disminución de la entalpía libre estándar de adsorción y la pérdida de congruencia resultan como consecuencia directa del cruce de las curvas σ_{I^-} en función de σ^m . De cualquier manera dependencias cuadráticas de la entalpía libre de adsorción con la carga sobre el metal han sido encontradas experimentalmente, como en el caso de la adsorción de cloruro sobre mercurio a partir de KCl(aq) ^{64, 112, 120}. También se ha formulado un modelo teórico que considera dependencias lineales y cuadráticas de la entalpía libre de adsorción con la carga sobre el metal²⁶.

Var. conc.	Sistema KI + KCl		Ref.	Sistema KI(aq)		
	a_{KI}	a_{I^-}				
$-\Delta G^\circ / \text{KJ mol}^{-1}$	57.11	50.01		47.15	63.68	58.81
$\partial \ln \beta / \partial \sigma^m$ 10	6.98	6.34		6.01	---	---
Coárea/ $\text{\AA}^2/\text{ion}$	262	219		275		

Tabla 4.8 : comparación de los parámetros de adsorción entre los sistemas binarios y mezcla. Referencias: *) Sosa¹⁴⁰, **) Gonzales Maroto y otros⁴⁹ y ***) Bockris y otros¹.

CONCLUSIONES

En grandes rasgos las conclusiones generales pueden sintetizarse en:

- 1.- El comportamiento de la mezcla estudiada no es la resultante de la superposición de los comportamientos individuales de cada una de las sales.
- 2.- No se encuentra en este sistema, y en el rango de composiciones estudiadas, diferencias notables entre las distintas variables de concentración analizadas, en lo que se refiere a la relación carga sobre el metal-carga adsorbida de las distintas especies e isothermas de adsorción.
- 3.- El cruce de las curvas de adsorción específica de yoduro en función de la carga sobre el metal se produce en ausencia de adsorción específica de cloruro. Este último presenta dicho tipo de adsorción a partir de sus soluciones individuales, en tanto que el fluoruro ciertamente no se adsorbe específicamente en el PCC y lo hace debilmente a cargas sobre el metal mucho mayores que cero. De lo anterior es posible inferir que los cruces observados para las mezclas con este último anión difícilmente sean causados por la adsorción específica de fluoruro, como se postulara previamente.
- 4.- Dado el comportamiento observado para el cloruro, y teniendo en cuenta la diferencia de comportamiento entre este y el fluoruro en lo que respecta a la adsorción específica, es lógico pensar en la corrección de la suposición utilizada en el método de Parsons para mezclas con fluoruro.
- 5.- No se observan diferencias notables en el comportamiento del yoduro al comparar estas mezclas con las soluciones binarias del mismo, en lo que se refiere a rangos y magnitud de la adsorción específica, y parámetros de esta última (salvo para cargas sobre el metal elevadas).
- 6.- El cloruro muestra un comportamiento muy distinto al que es de esperar a partir del observado en sistemas binarios. El mismo es difícilmente encuadrable dentro de las predicciones de la teoría de la doble capa, lo cual muestra la conveniencia de realizar un estudio más detallado de este sistema, poniendo especial énfasis en el comportamiento de este anión.

Demisio Kafados

[Signature]

APENDICE I

COEFICIENTES DE ESIN Y MARKOV EN MEZCLAS

Se deducen las expresiones para los coeficientes de Esin y Markov aplicando la teoría de la doble capa difusa (SGCh) para las siguientes variables de concentración:

- a- actividades de las sales.
- b- actividades de los aniones.
- c- molalidad de una sal a fuerza iónica constante.

a- A partir de la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 1.72) se obtiene la siguiente expresión para los CEM:

$$F \left. \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \mu_{si}} \right|_{\mu_{sj}, \sigma^m} = \alpha_i^{\pm} + \left. \frac{\partial \sigma_i^1}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu_{si}, \mu_{sj}} + \left. \frac{\partial \sigma_i^d}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu_{si}, \mu_{sj}} \quad 1.73$$

donde los símbolos utilizados tienen el significado indicado en el capítulo I. La aplicación del formalismo de la teoría de la doble capa difusa permite la evaluación del tercer término de la derecha de la expresión anterior. En efecto, de acuerdo con la ecuación 1.61 es :

$$\sigma_{i-}^d = -A_i (v + \{ v^2 + 1 \}^{1/2} - 1) \quad , \quad \text{Apl.1}$$

con lo cual

$$\partial \sigma_{i-}^d / \partial \sigma^d = (\partial \sigma_{i-}^d / \partial v) (\partial v / \partial \sigma^d) \quad , \quad \text{Apl.2}$$

y de la ecuación 1.54 es $\partial v / \partial \sigma^d = -1/2A$. De la ecuación Apl.1 se obtiene:

$$\partial \sigma_{i-}^d / \partial v = -A_i (1 + v \{ v^2 + 1 \}^{-1/2}) = -A_i (1+f(v)) \quad , \quad \text{Apl.3}$$

con lo cual, y considerando que $-\sigma^d = \sigma^m + \sum \sigma_i^1$, se halla la expresión 1.74 :

$$\partial \sigma_{i-}^d / \partial \sigma^m = (-c_i^s/c) (f(v)+1) (1 + \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \sum \sigma_j^1) \quad 1.74$$

La combinación de las ecuaciones 1.73 y 1.74 conducen a la expresión del CEM expresado mediante la ecuación 1.76.

b- Considerando las actividades de los aniones como variables de concentración la ecuación de adsorción de Gibbs puede expresarse como (ec. 1.24) :

$$-F d\xi_- = F E_- d\sigma^m + (\sigma_{1-} - \sigma_+ \frac{\partial \mu_+}{\partial \mu_{1-}}) d\mu_{1-} + (\sigma_{2-} - \sigma_+ \frac{\partial \mu_+}{\partial \mu_{2-}}) d\mu_{2-} \quad \text{Apl.4.a}$$

y

$$-F d\xi_+ = F E_+ d\sigma^m + (\sigma_{1-} - |\sigma_{1+}^m| \frac{\partial \mu_+}{\partial \mu_{1-}}) d\mu_{1-} + (\sigma_{2-} - |\sigma_{2+}^m| \frac{\partial \mu_+}{\partial \mu_{2-}}) d\mu_{2-} \quad \text{Apl.4.b}$$

Considerando la igualdad de las derivadas segundas cruzadas es :

$$F \frac{\partial E_-}{\partial \mu_{i-}} = \alpha_i^- + (\partial \sigma_i^1 / \partial \sigma^m) + (\partial \sigma_i^d / \partial \sigma^m) - (\partial \mu_+ / \partial \mu_{i-}) (\partial \sigma_+ / \partial \sigma^m) \quad \text{Apl.5.a}$$

y

$$F \frac{\partial E_+}{\partial \mu_{i-}} = (\partial \sigma_i^1 / \partial \sigma^m) + (\partial \sigma_i^d / \partial \sigma^m) - (1 + |\partial \sigma_+ / \partial \sigma^m|) (\partial \mu_+ / \partial \mu_{i-}) \quad \text{Apl.5.b}$$

La derivada $\partial \sigma_i^d / \partial \sigma^m$ está expresada por la ecuación 1.74. En forma similar a la anterior se obtiene :

$$\partial \sigma_+ / \partial \sigma^m = 0.5 (f(v) - 1) \left(1 + \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \sum \sigma_i^1 \right) \quad \text{Apl.6}$$

Por otro lado, si $\gamma_+ \approx \gamma_{i-}$, es (ver apéndice 3) :

$$\left. \frac{\partial \mu_+}{\partial \mu_{i-}} \right|_{\mu_{j-}} = m_{i-} / m_+ \quad , \quad \text{Apl.7}$$

lo cual, junto con las ecuaciones anteriores conduce a :

$$F \left. \frac{\partial E_-}{\partial \mu_{i-}} \right|_{\sigma^m, \mu_{j-}} = \alpha_i^- + \left. \frac{\partial \sigma_i^1}{\partial \sigma^m} \right|_{\mu_{i-}, \mu_{j-}} - (c_i^s / c) \left(1 + \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \sum \sigma_i^1 \right) (f(v)) \quad \text{Apl.8.a} \quad (1.78)$$

y

$$F \left. \frac{\partial E_+}{\partial \mu_{i-}} \right|_{\sigma^m, \mu_{j-}} = (\partial \sigma_i^1 / \partial \sigma^m) - (c_i^s / c) (f(v) | 1 + \frac{\partial}{\partial \sigma^m} \sum \sigma_i^1 | - 1) \quad \text{Apl.8.u}$$

c- En el caso de considerar la molalidad de una de las sales y la fuerza iónica la ecuación electrocapilar queda descripta por las ecuaciones 1.23. Bajo la consideración de que los coeficientes de actividad no varían con la molalidad de la sal, a fuerza iónica constante, y de la ecuación 1.65, la ec. 1.23.a se transforma en:

$$-(F/RT) d\xi_+ = E_+ d\sigma^m + (\sigma_{i-}^1 - |x_{s_i} / (1 - x_{s_j})| \sigma_{j-}) d \ln x_{s_i} \quad \text{Apl.9}$$

la cual conduce en forma inmediata a la ecuación 1.80 .

Nota: en todos los casos los símbolos utilizados tienen el significado indicado en el capítulo I .

APENDICE 2

RELACION UTILIZADA ENTRE LA MOLALIDAD Y MOLARIDAD

La molalidad (m_{si}) de una sal (si) en solución está relacionada con la molaridad correspondiente (c_{si}) según:

$$c_{si} = m_{si} \delta_s / (1 + 10^{-3} \sum m_{si} W_{si}) \quad , \quad \text{Ap2.1}$$

donde δ_s es la densidad de la solución y W_{si} el peso molecular de la sal indicada. Para una mezcla de dos sales con catión común, $s1$ y $s2$, es:

$$c_+ = c_{s1} + c_{s2} = (m_{s1} + m_{s2}) \delta_s / (1 + 10^{-3} \sum m_{si} W_{si}) \quad . \quad \text{Ap2.2}$$

Dado que

$$1 / (1 + 10^{-3} \sum m_{si} W_{si}) = 1 - (Q_1 m_{s1} + Q_2 m_{s2}) + (Q_1 m_{s1} + Q_2 m_{s2})^2 + R \quad , \quad \text{Ap2.3}$$

donde $Q_i = 10^{-3} W_{si}$ y $|R| < (Q_1 m_{s1} + Q_2 m_{s2})^3$. Considerando el orden de las molalidades utilizadas (0.1) se encuentra que $|R| < 10^{-5}$. Entonces combinando las ecuaciones Ap2.2 y Ap2.3 y despreciando R , se halla :

$$c_+ / m_+ = \delta_s \left\{ 1 - |(Q_1 m_{s1} + Q_2 m_{s2}) / (m_{s1} + m_{s2})| m_+ + \right. \\ \left. + |(Q_1 m_{s1} + Q_2 m_{s2}) / (m_{s1} + m_{s2})|^2 m_+^2 \right\} \quad \text{Ap2.4}$$

donde $m_+ = m_{s1} + m_{s2}$. Definiendo :

$$Q_1' = (Q_1 m_{s1} + Q_2 m_{s2}) / (m_{s1} + m_{s2}) \quad , \quad \text{y} \quad Q_2' = Q_1'^2 \quad , \quad \text{Ap2.5}$$

se obtiene a partir de la ecuación Ap2.4 la ecuación III.13.b :

$$c_+ / m_+ = \delta_s - Q_1' m_+ + Q_2' m_+^2 \quad . \quad \text{Ap2.6}$$

Harned y Owen⁷⁵ dan una expresión similar para un solo electrolito en solución, toman la densidad como un valor constante (0.9970 g cm^{-3}) y ajustan los coeficientes Q_1' y Q_2' de manera de obtener una adecuada relación c_+ / m_+ . Dado la analogía de las expresiones se consideró aceptable utilizar:

$$Q_1' = (m_{KCl} Q_1(KCl) + m_{KI} Q_1(KI)) / (m_{KCl} + m_{KI}) \quad \text{III.13.c}$$

y

$$Q_2' = (m_{KCl} Q_2(KCl) + m_{KI} Q_2(KI)) / (m_{KCl} + m_{KI}) \quad \text{III.13.c}$$

donde $Q_1(KCl)$, $Q_2(KCl)$, $Q_1(KI)$ y $Q_2(KI)$ son los coeficientes correspondientes a los sistemas binarios de dichas sales (tabla 3.11).

APENDICE 3

RELACION ENTRE LAS VARIABLES DE CONCENTRACION

Las relaciones indicadas a continuación se obtienen para un sistema mezcla de dos electrolitos con catión común, totalmente disociados, en solución, y bajo la suposición de que los coeficientes de actividad iónica individuales de todas las especies son iguales entre sí.

Indicando los electrolitos mencionados como s_i y s_j , y siendo $m = m_{s_i} + m_{s_j}$ (donde m representa la molalidad), se obtiene bajo las consideraciones antes mencionadas:

$$\left. \frac{\partial \mu_{i-}}{\partial \mu_{s_i}} \right|_{\mu_{s_j}} = \left. \frac{\partial \ln a_{i-}}{\partial \ln a_{s_i}} \right|_{a_{s_j}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{m_{s_j}}{m} \right) \quad , \quad \text{Ap3.1}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_{j-}}{\partial \mu_{s_i}} \right|_{\mu_{s_j}} = \left. \frac{\partial \ln a_{j-}}{\partial \ln a_{s_i}} \right|_{a_{s_j}} = - \frac{1}{2} \left(\frac{m_{s_i}}{m} \right) \quad , \quad \text{Ap3.2}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_{s_i}}{\partial \mu_{i-}} \right|_{\mu_{j-}} = \left. \frac{\partial \ln a_{s_i}}{\partial \ln a_{i-}} \right|_{a_{j-}} = 1 + \left(\frac{m_{s_i}}{m} \right) \quad , \quad \text{Ap3.3}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_{s_j}}{\partial \mu_{i-}} \right|_{\mu_{j-}} = \left. \frac{\partial \ln a_{s_j}}{\partial \ln a_{i-}} \right|_{a_{j-}} = \frac{m_{s_i}}{m} \quad , \quad \text{Ap3.4}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_{+}}{\partial \mu_{s_i}} \right|_{\mu_{s_j}} = \left. \frac{\partial \ln a_{+}}{\partial \ln a_{s_i}} \right|_{a_{s_j}} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_{s_i} + m_{s_j}}{m} \right) \quad \text{Ap3.5}$$

y

$$\left. \frac{\partial \mu_{+}}{\partial \mu_{i-}} \right|_{\mu_{j-}} = \left. \frac{\partial \ln a_{+}}{\partial \ln a_{i-}} \right|_{a_{j-}} = \frac{m_{s_i}}{m} \quad . \quad \text{Ap3.6}$$

BIBLIOGRAFIA

1. Andersen T. y Bockris J. O'M., *Electrochim. Acta*, 9(1964)347.
2. Argade S. D. y Gileadi E., "Electrosorption", (ed. Gileadi) Plenum Press, New York (1967).
3. Avaca L. A., González E. R. y Rocha Filho R.C., *J. Can. Chem.*, no publicado.
4. Avaca L. A., González E. R. y Rocha Filho R. C., 6° Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, México (1983).
5. Bagotskaya I. A., Damaskin B. B. y Levi M. D., *J. Electroanal. Chem.*, 115(1980)189.
6. Bashforth M. y Adams R., "An attempt to test the theories of capillary action", Cambridge University Press, London (1883).
7. Bates R. G., "El problema de la actividad iónica individual" (Conferencia QR), CNEA-AC-68, Buenos Aires (1981).
8. Bates R. G., Staples B.R. y Robinson R. A., *Analytical Chem.*, 42(8)(1970)867.
9. Baught L. M. y Parsons R., *J. Electroanal. Chem.*, 58(1975)229.
10. Bellier J. P., Tesis, Paris(1980).
11. Bickerman J. J., *Phil. Mag.* |7| 33(1942)884.
12. Bockris J. O'M. y Devanathan M. A. V. y Müller K., *Proc. Roy. Soc. (London)* A274(1963)55.
13. Bockris J. O'M., Gileadi E. y Müller K., *J. Chem. Phys.*, 44(1966)1445.
14. Bockris J. O'M. y Habib M. A., *J. Electroanal. Chem.*, 65(1975)473.
15. Bockris J. O'M. y Reddy A. K. N., "Electroquímica Moderna", vol. 2, ed. Reverté, Barcelona(1980).
16. Bowden F. P. y Green M., *Disc. Faraday Soc.* 1(1947)91.
17. Crawford S. R. y McKay H. A., *J. Phys. Chem.*, 39(1935)545.
18. Chapman D. L., *Phil. Mag.*, 25(1913)475.
19. D'Alkaine C. V., González E. R. y Parsons R., *J. Electroanal. Chem.*, 32(1971) 57.
20. Daghetti A. y Trasatti S., *Can. J. Chem.*, 59(1981)1925.
21. Damaskin B. B., *Russian Chem. Rev.*, Vol. 30,2,(1961)78.
22. Damaskin B. B., *J. Electroanal. Chem.*, 7(1964)155.
23. Damaskin B. B. y Frumkin A. N., *Electrochim. Acta*, 19(1974)173.

24. Damaskin B. B., Kuznetsova L., Palm U., Väartnõu M. y Salve M., J. Electroanal. Chem., 100(1979) 365.
25. Damaskin B. B., Palm U. y Väartnõu M., J. Electroanal. Chem., 78(1976)103.
26. Damaskin B. B., Palm U., Väartnõu M. y Salve M. J. Electroanal. Chem., 108(1980)203.
27. Davies J. T. y Rideal E. K., "Interfacial Phenomena", Academic Press, New York (1963).
28. Delahay P., "Double Layer and Electrode Kinetics", Wiley(Intersciencie), New York (1965).
29. Devanathan M. A. V. y Canagaratna S. G., Electrochim. Acta, 8(1963)77.
30. Devanathan M. A. V. y Peries M., Trans. Faraday Soc., 50(1954)1236.
31. Durkiewicz E. y Parsons R., J. Electroanal. Chem., 11(1966)100.
32. Elkin V. V., Alekseev V. N., Solomatin E. A., Mishuk V. Ya., Leikis D. I. y Knots L. L., J. Electroanal. Chem., 65(1975)11.
33. Ershler B.V. , Zhur. Fiz. Khim., 20(1946)679.
34. Esin O. A. y Markov B. F., Acta Physicochim., URSS, 10(1939)353.
35. Esin O. A. y Shikov V., Zhur. Fiz. Khim., 17(1943)236.
36. Fawcett W. R. y McCarrick T. A., J. Electrochem. Soc., 123(1976)1325.
37. Frank H. S., J. Phys. Chem., 67(1963)1554.
38. Frumkin A. N., Z. Physik. Chem.(leipzig), 116(1925)466.
39. Frumkin A. N., J. Chem. Phys., 7(1939)552.
40. Frumkin A. N., J. Electroanal. Chem., 7(1964)152.
41. Frumkin A. N., Damaskin B. B., Grigoryev N. y Bagotskaya I. A., Electrochim. Acta, 19(1974)69.- idem: 19(1974)75.
42. Frumkin A. N. y Gorodetskaya P., Z. Physik. Chem., 136,215(1928)415.
43. Gibbs J. W., "The Collected Works", I, Yale UP (1948).
44. Gilman S., Electrochim. Acta, 9(1964)1025.
45. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., 51(1955)1235.
46. González E. R., Tesis, Buenos Aires. (1965).
47. González E. R., J. Electroanal. Chem., 90(1978)431.
48. González Maroto J. R., Tesis, La Plata (1976).
49. González Maroto J. R., Posadas D. y Arvía A. J., J. Chem. Phys., 83(1979) 1733.
50. Gordon C., Anals of The New York Academy of Sciences, 65,5, (1957)357-652.

51. Gouy G., J. Phys. 9(1910)457.
52. Grahame D. C., Chem. Rev., 41(1947)441.
53. Grahame D. C., Ann. Rev. Phys. Chem., 6(1955)337.
54. Grahame D. C., Z. Electrochim., 62(1958)264.
55. Grahame D. C., J. Am. Chem. Soc., 80(1958)4201.
56. Grahame D. C., J. Chem. Phys., 18(1950)903.
57. Grahame D. C., J. Chem. Phys., 21(1953)1054.
58. Grahame D. C., J. Am. Chem. Soc., 71(1949)2975.
59. Grahame D. C., J. Am. Chem. Soc., 63(1941)1207;66(1945)301; 68(1946)301; 74(1952)1207.
60. Grahame D. C., Z. Elektrochem., 62(1958)264.
61. Grahame D. C., Tech. Rep. N°14 to ONR, Feb 18 (1954).
62. Grahame D. C., Tech. Rep. N° 5 to ONR, Aug. 1 (1947).
63. Grahame D. C., Larsen R. P. y Poth M. A., J. Am. Chem. Soc., 71(1949)2978.
64. Grahame D. C. y Parsons R., J. Am. Chem. Soc., 83(1961)1291.
65. Grahame D. C. , Poth M. A. y Cumings J. I., Tech. Rep. N°7 to ONR.
66. Grahame D. C. y Sodeberg B. A., J. Chem. Phys., 22(1954)449.
67. Grimley T. y Mott N. F., Disc. Faraday Soc., 43(1947)3.
68. Guggenheim E. A., J. Phys. Chim., 33(1929)842; 34(1930)540; 34(1930)1758.
69. Guggenheim E. A., Phil. Mag., 19(1935)588.
70. Guggenheim E. A., Trans. Faraday Soc., 36(1940)397.- "Thermodynamics", 3° ed, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1949).
71. Hague B., " AC Bridge Methods", Pitman, London (1946), 5° ed..
72. Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E. y Popov A., J. Electroanal. Chem., 145(1983)225-264.
73. Harkins W. D. y Brown F. E., J. Am. Chem. Soc., 41(1919)499.
74. Harned H. S., J. Phys. Chem., 30(1926)433.
75. Harned H. S. y Owen B. B., " The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" ,Reinhold Pub. Co., New York (1950).
76. Harrison J. A., Randles J. E. B. y Schiffrin D. J., J. Electroanal. Chem., 41(1973)359.
77. Helmholtz H. L. von, Wiss.akhandl.Physik. Tech.Reich, 1(1879)925; Ann. Physik, 89(1853)211; 7(1879)337.
78. Heyrovsky J. y Kuter J., " Principles of Polarography", Academic Press New York (1965).

79. Hills G. J. y Reeves R. M., *J. Electroanal. Chem.*, 31(1971)269.
80. Hills G. J. y Reeves R. M., *J. Electroanal. Chem.*, 42(1973)355.
81. Hurlem T., *Acta Chem. Scandinavica*, A33(1979)631.
82. Hurwitz A. D. W., Sanfeld A. y Stein Chen-Sanfeld A., *Electrochim. Acta*, 9(1964)929.
83. Ives D. J. G. y Janz G. S., "Reference Electrodes", Academic Press Inc., New York (1961).
84. Joshi K. M. y Parsons R., *Electrochim. Acta*, 4(1961) 129.
85. Koeing F., *J. Phys. Chem.*, 38(1939)339.
86. Kolthoff M. I. y Lignane J. J., "Polarography", Tomos 1 y 2, Int. Pub. Inc., 2^oed., London (1952).
87. Kuo S. S., "Numerical Methods and Computers", Addison-Wesley Pub. Co.-Inc., USA (1965).
88. Lakshmanan S. y Rangarajan S. K., *J. Electroanal. Chem.*, 27(1970)127.
89. Lakshmanan S. y Rangarajan S. K., *J. Electroanal. Chem.*, 27(1970)170.
90. Lawrence J., Parsons R. y Payne R., *J. Electroanal. Chem.*, 16(1968)193.
91. Levi M. D. y Damaskin B. B., *Élektrokimiya*, 18(1982)452; 19(1983)515.
92. Levie R. de y Husovsky A. A., *J. Electroanal. Chem.*, 20(1969)181.
93. Lipmann G., *Ann. Physik.*, 149(1873)546.
94. Lorenz W. y Salié Z., *Physik Chem.*, 218(1961)259.
95. Mac Donald J. R. y Barlow C. A., Proc. 1^o Australian Conference of electrochemistry, Pergamon, New York (1964).
96. Mac Nevis N. M. y Balis E. N., *J. AM. Chem. Soc.*, 65(1943)660.
97. Milazzo G. y Defay R., *J. Electroanal. Chem.*, 4(1962)419.
98. Minc S. y Andrezejczak J., *J. E.lectroanal. Chem.*, 17(1968)101.
99. Mohilner D. M., "The Electrical Double Layer", *Electroanal. Chem.*, A. J. Bard ed., vol. 1 (1966).
100. Mott N. F. y Watts Tobin R. J., *Electrochim. Acta*, 4(1961)79.
101. Müller E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 66(1944)1022.
102. Nancollas G. H. y Vincent G. A., *Electrochim. Acta*, 10(1965)97.
103. Newberry C. L. y Chistian G. D., *J. Electroanal. Chem.*, 9(1965)468.
104. Onsager L., *Z. Physik*, 28(1927)277.
105. Parsons R., "Moderns Aspects of Electrochemistry", vol. 1, Bockris J. O'M. y Conway B. E. eds., Butterworth (1954).

106. Parsons R., Trans. Faraday Soc., 51(1955)1518.
107. Parsons R., Proc. 2° Intern. Congr. Surface act., 111, (1958)38, Butterworth.
108. Parsons R., Can. J. Chem., 37(1959)308.
109. Parsons R., Trans. Faraday Soc., 55(1959)999.
110. Parsons R., " Handbook of Electrochemical Constants", Butterworths, London (1959).
111. Parsons R., J. Electroanal. Chem., 8(1964)93.
112. Parsons R., Rev. Pure Appl. Chem., 18(1968)91.
113. Parsons R., J. Electroanal. Chem., 59(1975)229.
114. Parsons R. y Devanathan M. A. V., Trans. Faraday Soc., 49(1953)404.
115. Parsons R. y Trasatti S., Trans. Faraday Soc., 65(1969)3314.
116. Parsons R., "Adv. Elect. and Elect. Eng.", Vol. 7, C.3, W. Int., New York (1970).
117. Paschen E., Ann. Physik, 39(1890)43.
118. Paus G. y Posadas D., Anal. Soc. Cient. Arg., tomo CXCI, entrega V-VI, Nov/Dic. 1971 (La Plata).
119. Payne R., J. Phys. Chem., 7(1964)343.
120. Payne R., Trans. Faraday Soc., 64(1968)1638.
121. Payne R., "Techniques of Electrochemistry", Vol. 1, eds. Yeager E. y Salkid A. J., Wiley Intersciencie, New York (1972).
122. Payne R., J. Electroanal. Chem., 41(1973)277.
123. Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., 8(1963)3533.
124. Pearson R. G., Chemistry in Britain, 3(1967)103.
125. Posadas D., J.C.S., Faraday Trans. 1, 76(1980)1633.
126. Posadas D. y Gordillo G. J., J. Electroanal. Chem., en prensa.
127. Proskurnin M. y Frumkin A. N., Trans. Faraday Soc., 31(1935)110.
128. Rabinovich V. A., Alekseeva T. E. y Vorontina L. A., Élektrokimiya 9 (1973)1434; 10(1974)521; 13(1977)306.
129. Randles J. E. B., J. Electroanal. Chem., 41(1973)272.
130. Rangarajan S. K., Specialist P. Reports, 7(1981)4.
131. Reeves R. M., " Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 9, eds. Bockris J. O'M. y Conway B. E., Butterworths and Co., London (1972).
132. Robinson R. A. y Stokes R. H., " Electrolyte Solutions", 2° ed., Butterworths, London (1959).

133. Rosseinsky D. R. y Hill R., J. Electroanal. Chem., 30(1971)app7.
134. Schiffrin D. J., Trans. Faraday Soc., 67(1971)3318.
135. Sears A. R. y Lyons P. A., J. Electroanal. Chem., 42(1973)69.
136. Shatkey A. y Lerman A., Anal. Chem., 41(1969)514.
137. Smith G. S., J. Am. Chem. Soc., 47(1951)63.
138. Smith G. S., Nature, 164(1949)664.
139. Smolders C. A. y Duyvins P. E., Rev. Trav. Chim., 80(1961)635.
140. Sosa M. I., Tesis, La Plata (1980).
141. Sparnaay H., Rev. Trav. Chim., 77(1958)389.
142. Sparnaay M., "The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics", Topic 14, Vol. 4, ed. Everett D. H., Pergamon Press Ltd., Oxford (1972).
143. Stern O., Z. Elektrochem., 30(1924)508.
144. Susbieles G., J. Electroanal. Chem., 12(1966)230.
145. Szabo Z. G., Z. Phys. Chem., A181(1938)169.
146. Tamamushi R., Bull. Chem. Soc. Japan, 47(1974)1921.
147. Taylor P. T., J. Phys. Chem., 31(1927)1478.
148. Trasatti S., J. Electroanal. Chem., 53(1974)335.
149. Trasatti S., J. Electroanal. Chem., (1980)121.
150. Trasatti S., J. Electroanal. Chem., 33(1971)351; 54(1974)437; 64(1975)128.
151. Trasatti S., J. Chim. Phys., 72(1975)561.
152. Trasatti S., J. Chem. Soc. Far. 1, 70(1974)437; Z. Physik Chem. Neue Folge 98(1975)75.
153. Trasatti S., "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 10, eds. Grishier H. y Tobias C. H. W., John Wiley & Sons, New York (1977).
154. Trasatti S. y Parsons R., Trans. Faraday Soc., 65(1969)3314.
155. Valente G., J. Electroanal. Chem., 132(1982)34.
156. Verkrrost A. W. M., Slijters-Rehbach M. y Slijters J. H., J. Electroanal. Chem., 24(1970)1.
157. Vorotyntsev M. A., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 30(3)(1982)167.
158. Wilkinson M. C., Chem. Reviews, 72(1972)575.