

# Problemas de Interfase Electrizada

Química Física Avanzada

Iñaki Tuñón 2010/2011

**IE1.** Calcula el espesor de la doble capa eléctrica para las siguientes disoluciones acuosas a 25°C:

a)  $10^{-2}$  M KCl; b)  $10^{-6}$  M KCl; c)  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{MgSO}_4$ ; d) 2.0 M  $\text{MgSO}_4$

La constante dieléctrica del agua a 25 ° C es  $\epsilon = 78.5 \cdot \epsilon_0$ , siendo  $\epsilon_0 = 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .

El espesor de la doble capa viene dado por la expresión:

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2}$$

donde:

$$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$\epsilon = 78.5 \cdot 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} = 6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La fuerza iónica de una disolución  $10^{-2}$  M de KCl es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 10^{-2} + (-1)^2 \cdot 10^{-2}] = 10^{-2} \text{ M} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$\begin{aligned} x_D &= \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} \\ &= 9.45 \cdot 10^{-7} \left( \frac{\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}}{\text{C}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{N}^{-1} \cdot \text{J}}{\text{m}^{-1}} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{N}^{-1} \cdot \text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^{-1}} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-9} \text{ m} = \\ &= 3.04 \text{ nm} \end{aligned}$$

b) La fuerza iónica de una disolución  $10^{-6}$  M de KCl es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 10^{-6} + (-1)^2 \cdot 10^{-6}] = 10^{-6} \text{ M} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 304 \text{ nm}$$

c) La fuerza iónica de una disolución  $5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{MgSO}_4$  es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [2^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} + (-2)^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}] = 0.02 \text{ M} = 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 2.15 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 2.15 \text{ nm}$$

c) La fuerza iónica de una disolución 2 M de  $\text{MgSO}_4$  es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [2^2 \cdot 2 + (-2)^2 \cdot 2] = 8 \text{ M} = 8 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 8 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 1.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

**IE2.** Se ha determinado la curva electrocapilar de un electrodo de Hg en una disolución de NaF 0,01M a 25 ° C en función del potencial aplicado.

- Ajustar los datos experimentales a un modelo de doble capa rígida.
- Usando dicho modelo obtener la carga y capacidades superficiales a los distintos potenciales aplicados.
- Calcular la posición del plano de Helmholtz dentro de dicho modelo.
- Comparar los resultados obtenidos con las predicciones del modelo de Gouy-Chapman, en la aproximación de campo débil.

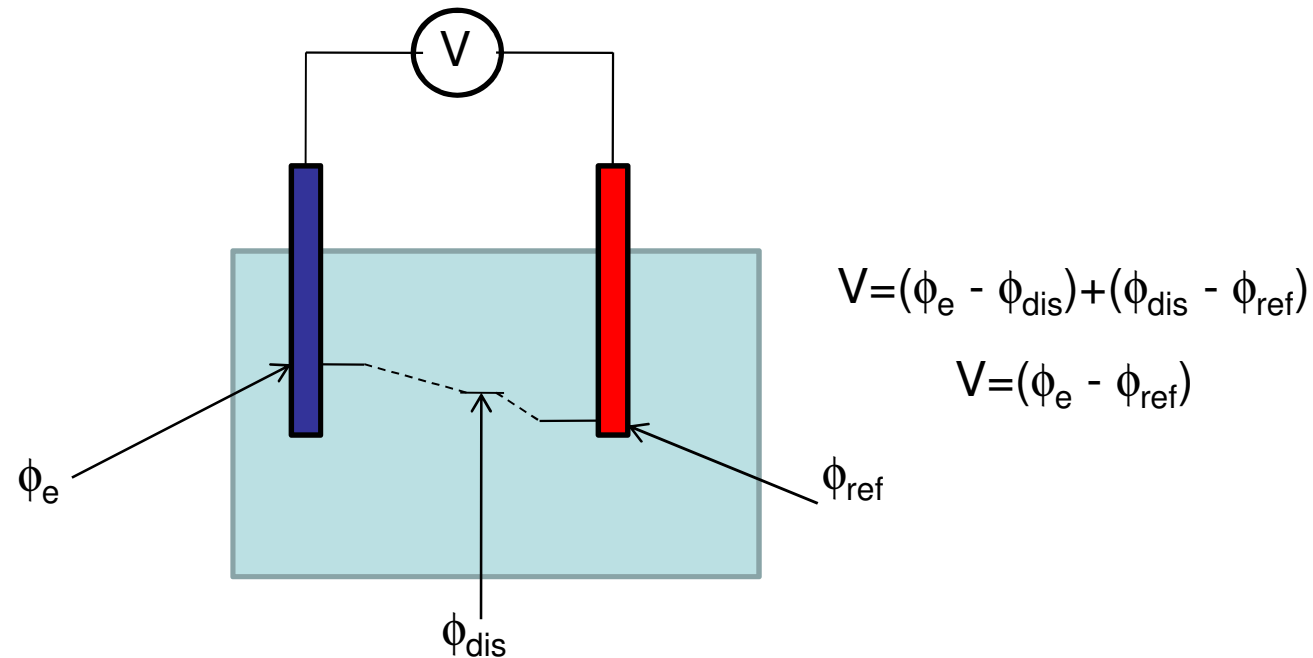
Datos  $\epsilon(\text{Agua}, 25^\circ \text{C})=78.5\epsilon_0$        $\epsilon_0=8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

V(Volts)	Tens. Sup. (N/m)
-0,1	0,376
-0,2	0,397
-0,3	0,41
-0,4	0,418
-0,5	0,422
-0,6	0,422
-0,7	0,419
-0,8	0,414
-0,9	0,405
-1	0,395

a) El modelo de doble capa rígida predice un variación parabólica de la tensión superficial frente al potencial del electrodo.

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2$$

En esta ecuación el máximo de la tensión superficial aparece a un potencial de electrodo nulo. El potencial  $V$  que aparece en la tabla incorpora otras contribuciones (como el potencial del contraelectrodo).



En el máximo electrocapilar la carga sobre el electrodo de trabajo es cero y por lo tanto también su potencial. El potencial de referencia es constante.

$$V^{\max} = (\phi_e - \phi_{\text{ref}}) = -\phi_{\text{ref}}$$

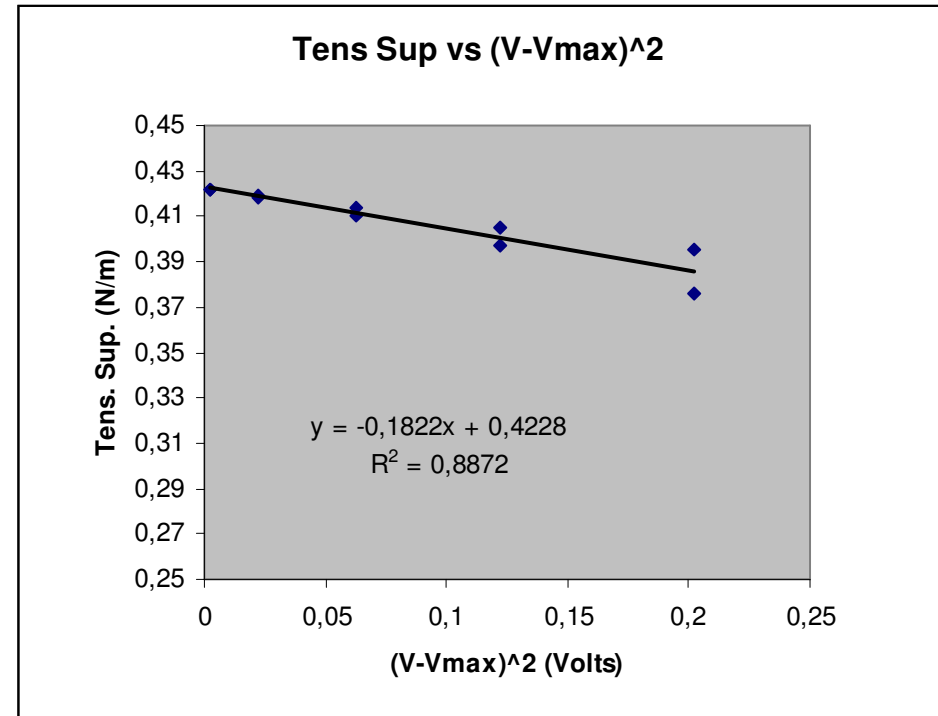
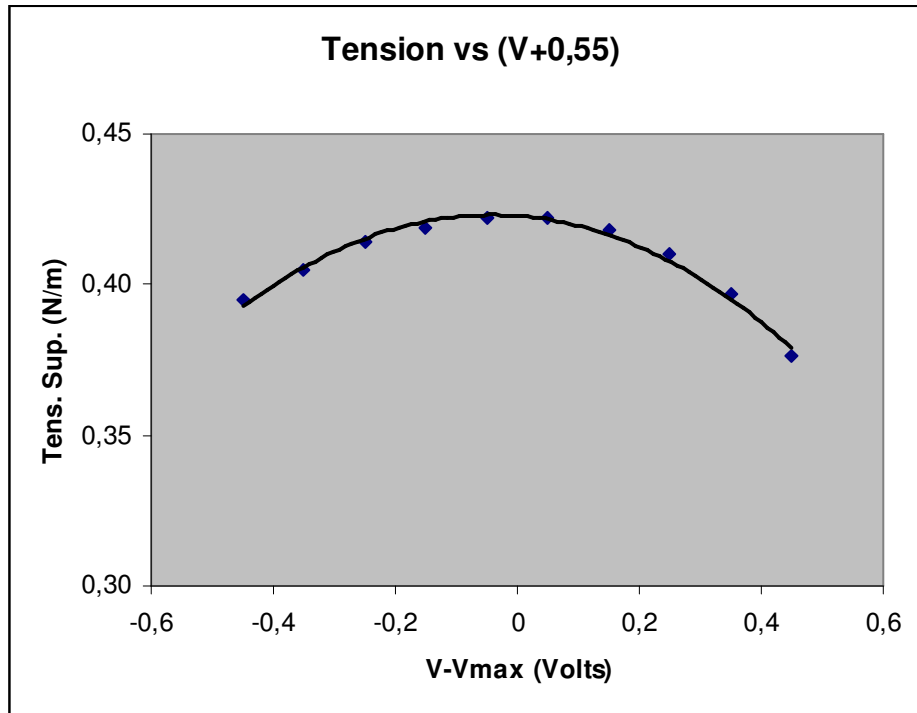
Por lo tanto, la relación entre el potencial total y el del electrodo será:

$$V = (\phi_e - \phi_{\text{ref}}) = \phi_e + V^{\max}$$



$$\phi_e = V - V^{\max}$$

Así pues no podemos hacer directamente el ajuste  $\gamma$  vs  $V^2$ , sino  $\gamma$  vs  $(V - V_{\max})^2$ . A partir de los datos de la tabla podemos ver que el máximo de la tensión superficial se encuentra simétricamente localizado entre  $-0,5$  y  $-0,6$  Volts, por lo que  $V_{\max} = -0,55$  Volts.



El resultado del ajuste es:  $\gamma = 0,4228 - 0,1822(V - V_{\max})^2$   $R = 0,942$  (1)

Lo que implica que  $\gamma^{\max} = 0,423$  N/m y  $\frac{\epsilon}{2d} = 0,1822$  N/mV<sup>2</sup>

El hecho de que en la representación gráfica aparezcan los puntos desdoblados implica que las dos ramas de la parábola no son exactamente simétricas.

b) A partir de esta ecuación electrocapilar podemos obtener la densidad de carga superficial y la capacidad superficial, completando así la tabla original:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right) = -[-2 \cdot 0,1822(V - V_{\max})] = 0,3644(V - V_{\max}) \quad (2)$$

$$C = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right) = 0,3644 \quad (3)$$

V(Volts)	$\gamma$ exp. (N/m)	$\gamma$ (N/m) (ec 1)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) (ec 2)	C(F/m <sup>2</sup> ) (ec 3)
-0,1	0,376	0,3859	0,1640	0,3644
-0,2	0,397	0,4005	0,1275	0,3644
-0,3	0,41	0,4114	0,0911	0,3644
-0,4	0,418	0,4187	0,0547	0,3644
-0,5	0,422	0,4223	0,0182	0,3644
-0,6	0,422	0,4223	-0,0182	0,3644
-0,7	0,419	0,4187	-0,0547	0,3644
-0,8	0,414	0,4114	-0,0911	0,3644
-0,9	0,405	0,4005	-0,1275	0,3644
-1	0,395	0,3859	-0,1640	0,3644

c) Teniendo en cuenta que:

$$\frac{\varepsilon}{2d} = 0.1822 \quad \text{Nm}^{-1}\text{V}^{-2}$$

$$d = \frac{\varepsilon(\text{C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2})}{2 \cdot 0.1822(\text{Nm}^{-1}\text{V}^{-2})} = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1.9 \text{ nm} \quad (\text{recordar que el } V = \text{J/C} = \text{Nm/C})$$

d) En el modelo de doble capa difusa, dentro del límite de campo débil, la curva electrocapilar viene dada por:

$$\gamma = \gamma^{\text{max}} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2$$

En este caso el espesor de la doble capa se puede calcular a partir de la fuerza iónica resultando:

$$x_D = \left( \frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3.04 \text{ nm}$$

Así, tomando el valor del máximo calculado con anterioridad, la curva electrocapilar, la densidad de carga y la capacidad superficial serían:



$$\gamma(\text{N/m}) = 0.4228 - 0.1143\phi_e^2 (\text{Volts}) = 0.4228 - 0.1143(V - V_{\max})^2 (\text{Volts}) \quad (4)$$

$$\sigma(\text{C}\cdot\text{m}^{-2}) = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial V}\right) = -[-2 \cdot 0.1143\phi_e] = 0.2286(V - V_{\max}) \quad (5)$$

$$C(\text{F}\cdot\text{m}^{-2}) = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right) = 0.2286 \quad (6)$$

Podemos por lo tanto completar la tabla anterior con las tensiones superficiales, cargas y capacidades obtenidas con el modelo de doble capa difusa:

V(Volts)	$\gamma$ exp. (N/m)	$\gamma$ (N/m) (ec 1)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) (ec 2)	C(F/m <sup>2</sup> ) (ec 3)	$\gamma$ (N/m) (ec 4)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) (ec 5)	C(F/m <sup>2</sup> ) (ec 6)
-0,1	0,376	0,3859	0,1640	0,3644	0,3997	0,1029	0,2286
-0,2	0,397	0,4005	0,1275	0,3644	0,4088	0,0800	0,2286
-0,3	0,41	0,4114	0,0911	0,3644	0,4157	0,0572	0,2286
-0,4	0,418	0,4187	0,0547	0,3644	0,4202	0,0343	0,2286
-0,5	0,422	0,4223	0,0182	0,3644	0,4225	0,0114	0,2286
-0,6	0,422	0,4223	-0,0182	0,3644	0,4225	-0,0114	0,2286
-0,7	0,419	0,4187	-0,0547	0,3644	0,4202	-0,0343	0,2286
-0,8	0,414	0,4114	-0,0911	0,3644	0,4157	-0,0572	0,2286
-0,9	0,405	0,4005	-0,1275	0,3644	0,4088	-0,0800	0,2286
-1	0,395	0,3859	-0,1640	0,3644	0,3997	-0,1029	0,2286

Puede sorprender que el modelo de doble capa rígida proporcione valores mejores para la tensión superficial pero debemos recordar que con este modelo hemos ajustado el valor de **d** para reproducir los valores experimentales mientras que en el modelo de doble capa difusa no hay parámetros ajustables y por tanto tiene más capacidad predictiva.

**IE3.** a) Se introduce un capilar de 0.1 mm de diámetro relleno de mercurio en el interior de una disolución acuosa que contiene 0.01 M de  $\text{CaCl}_2$  a  $25^\circ \text{C}$ . Se conecta este capilar, junto con un electrodo de referencia, a una fuente de alimentación. Cuando se aplica una diferencia de potencial de  $-0.45 \text{ V}$  la carga superficial en la interfase mercurio/disolución se anula y la tensión superficial vale  $0.428 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Utilizando el modelo de doble capa difusa determina cuál será la altura del mercurio en el capilar en equilibrio cuando la diferencia de potencial total aplicada sea nula.

b) Se decide trabajar a un potencial constante igual a  $-0.45 \text{ V}$  y se añade un soluto neutro cuya concentración superficial de exceso puede expresarse, en el sistema internacional, como  $\Gamma = 1.6 \cdot 10^{-5} \cdot C$  (para  $C < 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ). ¿Cuál será la altura alcanzada por el mercurio en el capilar si la concentración de soluto es de  $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ?

Datos: la densidad del mercurio a  $25^\circ \text{C}$  es  $13579 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Este problema recoge dos formas diferentes de variar la tensión superficial: cambiando el potencial eléctrico (a) y cambiando la composición (b)

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^\alpha d(\Delta\phi) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta\phi = \text{cte} & d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \\ \mu = \text{cte} & d\gamma = -\sigma^\alpha d(\Delta\phi) \end{array} \right.$$

a) La altura dependerá de la tensión superficial y esta a su vez del potencial. Para estudiar la variación con el potencial usamos el modelo de doble capa difusa:

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2 = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} (V - V^{\max})^2$$

Cuando  $\sigma = 0 \Rightarrow \phi_e = 0 \Rightarrow V = V^{\max} \Rightarrow \gamma = \gamma^{\max}$

Por lo tanto, en este sistema  $V^{\max} = -0.45 \text{ V}$

$$\gamma^{\max} = 0.428 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

El espesor de la doble capa viene dado por la expresión:

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2}$$

Donde la fuerza iónica de una disolución  $10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{CaCl}_2$  es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [2^2 \cdot 10^{-2} + (-1)^2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 30 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

Con lo que el espesor de la doble capa vale:

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = 1.756 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Una vez determinados todos los parámetros que aparecen en la expresión de la doble capa difusa podemos obtener la tensión superficial cuando  $V=0$  y con ella la altura

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} (V - V^{\max})^2 = 0.428 - \frac{78.5 \cdot 8.8542 \cdot 10^{-12}}{2 \cdot 1.756 \cdot 10^{-9}} (0 + 0.45)^2 = 0.388 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

Y la altura de la columna será:

$$h = \frac{2\gamma}{R\rho_{\text{Hg}}g} = \frac{2 \cdot 0.388 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot 13579 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3} \cdot 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}} = 0.1165 \text{ m} = 11.65 \text{ cm}$$

b) Ahora trabajamos a potencial constante y cambiamos la composición. De acuerdo con la isoterma de Langmuir:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T \quad \Rightarrow \quad -\frac{RT}{C} \Gamma dC = d\gamma$$

La concentración superficial viene dada por  $\Gamma(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}) = b \cdot C(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$  siendo  $b = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Para saber la altura necesitamos determinar la tensión superficial cuando  $C = 0.5 \text{ M} = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ . Para ello integraremos la isoterma de Langmuir. Las condiciones iniciales son  $C=0$  y  $\gamma=\gamma^{\max}$  (ya que  $V=-0.45\text{V}$ )

$$-\int_0^C \frac{RT}{C} b \cdot C dC = \int_{\gamma^{\max}}^{\gamma} d\gamma$$

Resolviendo la integral obtenemos:

$$\gamma = \gamma^{\max} - RTb \cdot C =$$

$$= 0.428(\text{N}\cdot\text{m}^{-1}) - 8.3145(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot 298.15(\text{K}) \cdot 1.6 \cdot 10^{-5}(\text{m}) \cdot 0.5(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}) = 0.408 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

Y la altura de la columna será:

$$h = \frac{2\gamma}{R\rho_{\text{Hg}}g} = \frac{2 \cdot 0.408 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot 13579 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3} \cdot 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}} = 0.1226 \text{ m} = 12.26 \text{ cm}$$

**IE4.** a) La altura que alcanzan en un capilar las disoluciones acuosas de un determinado tensioactivo a 20 °C depende de la concentración molar de éste de acuerdo con la expresión:

$$h = 14.87 \cdot 10^{-2} - 2.655 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(1 + 2.5 \cdot 10^4 \cdot C)$$

Donde h es la altura en metros y C la concentración molar de tensioactivo.

Sabiendo que la tensión superficial del agua pura a esta temperatura es de  $72.8 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , calcular el radio del capilar empleado. Datos: suponga que la densidad de la disolución es aproximadamente la del agua pura  $0.9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La aceleración de la gravedad es de  $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

b) Asumiendo un comportamiento ideal ¿Cuál es el área ocupada por molécula de tensioactivo en el límite de concentraciones altas del mismo?

c) A continuación se utiliza el mismo capilar en un electrómetro y se determina la altura que alcanza la columna de mercurio a 25 °C en función del potencial aplicado. Los resultados se ajustan a una parábola obteniéndose:

$$h = 3.833 - 8.554 \cdot V^2 - 9.409 \cdot V$$

Donde h es la altura en centímetros y V el potencial total en voltios.

¿A qué valor del potencial se alcanza el máximo electrocapilar? ¿Cuánto vale la tensión superficial en el máximo electrocapilar? Datos: la densidad del mercurio es de  $13.597 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . En caso de no haber encontrado el radio del capilar en el apartado a, utilice un valor cualquiera, pero razonable, indicándolo claramente en la resolución del problema.

d) Utilizando el modelo de doble capa difusa determine el espesor de la capa iónica. Si se ha utilizado un electrolito de tipo 1:2, ¿cuál es su concentración en moles por litro?. Datos: la constante dieléctrica de la disolución de electrolito es  $78.5 \cdot \epsilon_0$

a) Cuando  $C=0$  (agua pura) la altura es de  $h=14.87 \text{ cm} = 0.1487 \text{ m}$ .

La ecuación de ascenso capilar nos dice que:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$$

Y despejando el radio:

$$r = \frac{2\gamma}{\rho g h} = 10^{-4} \text{ m} = 0.1 \text{ mm}$$

b) El área ocupada por molécula puede obtenerse a partir de la concentración superficial. La concentración superficial viene dada por la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial C}$$

Para calcular la derivada de la tensión superficial con la concentración podemos de la tensión superficial con la concentración podemos utilizar la regla de la cadena:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial C} = \frac{\partial \gamma}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial C} = \frac{\rho g r}{2} \left[ -2.655 \cdot 10^{-2} \frac{2.5 \cdot 10^4}{1 + 2.5 \cdot 10^4 C} \right]$$

Si  $C$  es muy grande:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial C} = \frac{\rho g r}{2} \left[ -2.655 \cdot 10^{-2} \frac{2.5 \cdot 10^4}{1 + 2.5 \cdot 10^4 C} \right] \approx \frac{\rho g r}{2} \left[ -2.655 \cdot 10^{-2} \frac{2.5 \cdot 10^4}{2.5 \cdot 10^4 C} \right] = -\frac{2.655 \cdot 10^{-2} \rho g r}{2C}$$

Por lo que la concentración superficial queda:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial C} = \frac{2.655 \cdot 10^{-2} \rho_{gr}}{2 \cdot RT}$$

Y el área ocupada por molécula será:

$$A = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} = \frac{2 \cdot RT}{2.655 \cdot 10^{-2} \rho_{gr} \cdot N_A} = 31.12 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$



c) En el máximo electrocapilar se cumplirá  $\frac{\partial h}{\partial V} = 0$

$$\frac{\partial h}{\partial V} = -2 \cdot 0.271 \cdot V - 0.298 = 0 \Rightarrow V^{\max} = -0.55 \text{ V}$$

Y la altura máxima la obtendremos sustituyendo este valor en la ecuación que da la altura en función del potencial:

$$h^{\max} = 3.833 - 8.554 \cdot (-0.55)^2 - 9.409 \cdot (-0.55) = 6.42 \text{ cm} = 6.42 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Y utilizando la ecuación del ascenso del mercurio en el capilar de  $r=0.1 \text{ mm}$ :

$$\gamma^{\max} = \frac{h^{\max} \rho_{\text{Hg}} g r}{2} = 0.428 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

d) En el modelo de doble capa difusa:

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2$$

Donde:

$$\phi_e = V - V^{\max} = V + 0.55 \Rightarrow \gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} (V + 0.55)^2$$

A partir de la tensión superficial podemos obtener la altura de la columna de mercurio:

$$h = \gamma \frac{2}{\rho_{\text{Hg}} g r} = \gamma^{\text{max}} \frac{2}{\rho_{\text{Hg}} g r} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \frac{2}{\rho_{\text{Hg}} g r} (V + 0.55)^2$$

Si utilizamos el sistema internacional la altura vendría en metros. Si la queremos directamente en centímetros sólo hay que multiplicar por 100:

$$h(\text{cm}) = \gamma^{\text{max}} \frac{200}{\rho_{\text{Hg}} g r} - \frac{\varepsilon}{x_D} \frac{100}{\rho_{\text{Hg}} g r} (V + 0.55)^2$$

Si comparamos esta expresión con la que nos dan el enunciado del problema podemos comprobar que necesariamente el término que multiplica  $V^2$  deberá ser:

$$\frac{\varepsilon}{x_D} \frac{100}{\rho_{\text{Hg}} g r} = 8.554$$

La única incógnita es el espesor de la doble capa. Recordando que las magnitudes vienen en unidades del SI podemos obtener:

$$x_D = 6.09 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

El espesor de la doble capa viene relacionado con la concentración de electrolito a través de la fuerza iónica:

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2}$$

Para un electrolito 1:2 se cumplirá:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 2C + 2^2 \cdot C] = 3C$$

Con lo que nos queda:

$$x_D = 6.09 \cdot 10^{-10} = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 3C} \right)^{1/2}$$

Y la concentración será despejando:

$$C = \frac{\epsilon RT}{6F^2 x_D^2} = 83 \text{ mol m}^{-3} = 0.083 \text{ M}$$