

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REVISION DEL MODELO DE POTENCIAL METAL-ION CON MIRAS A
LA ELIMINACION DEL USO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

SALVADOR GERARDO MEDINA MENDEZ

INGENIERO QUIMICO

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1979
ABO. M.T.
FECHA 222
PROC
S

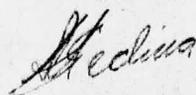


JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

Presidente Prof. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ
Vocal Prof. ANTONIO REYES CHUMACERO
Secretario Profa. SILVIA TEJADA CASTAÑEDA
1er. Suplente Profa. MAGDALENA ALVAREZ DE CECEÑA
2o. Suplente Profa. YOLANDA FRIAS DE STOUT

Esta tesis se desarrolló en la Facultad de Química de la
Universidad Nacional Autónoma de México.

Sustentante: SALVADOR GERARDO MEDINA MENDEZ.



Asesor del tema: I.Q. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

INDICE

INTRODUCCION _____	4
ANTECEDENTES EN TORNO AL SISTEMA METAL-ION____	5
SISTEMA METAL-ION:	
a) ASPECTOS EXTERNOS _____	8
b) ASPECTOS INTERNOS _____	14
EL MODELO DE NERNST:	
a) CARACTERISTICAS CLASICAS _____	18
b) DESVIACIONES DEL MODELO FRENTE A LA REALIDAD _____	21
EL MODELO PROPULSTO _____	24
CONCLUSIONES _____	54
BIBLIOGRAFIA _____	56

INTRODUCCION

Este trabajo surgió de la conveniencia práctica de contar con un modelo matemático sencillo que elimine el problema del uso de los coeficientes de actividad en la determinación de los potenciales de un sistema metal-ión.

No se pretende obtener una ecuación definitiva, ya que antes es necesario explorar las alternativas para obtener un modelo matemático que dependa solamente de la concentración, ya que actualmente se utiliza el modelo de Nernst, modificado con la introducción del coeficiente de actividad.

Evidentemente existen actualmente, muchos puntos de partida, por lo que se revisó el Chemical Abstracts en busca de trabajos al respecto, sin localizar alguno que trate éste problema, razón por la cual se escogió modificar la ecuación de Nernst tratando de obtener un modelo sencillo y práctico que nos permita resolver el problema planteado.

El trabajo que se presenta no contiene todas las alternativas que se probaron, ya que no todas aportan información que lleve al esclarecimiento de la resolución buscada.

ANTECEDENTES EN TORNO AL SISTEMA METAL-ION.

Volta, en 1797, realizó los primeros estudios sobre la acción electroquímica, demostrando que si dos placas de metales diferentes se juntaban y después se separaban, adquirían cargas eléctricas.

Volta encontró que los metales podían dividirse en dos grupos, dependiendo de la carga que adquirían. Demostró el hecho de que en cualquier circuito cerrado que consistiera de conductores metálicos, las fuerzas electromotrices estarían balanceadas y no se obtendría corriente. Si, no obstante, dos metales en contacto se conectaran mediante un electrolito, se observaría fluir corriente a través del circuito.

Posteriormente Ritter, en 1800, observó que la acción de la pila voltaica estaba acompañada de un cambio químico en el electrolito o los electrodos, adjudicando dicho cambio como causante del fenómeno eléctrico.

Hasta aquí se marcaron diferencias en cuanto a la naturaleza del fenómeno, la teoría del contacto y la teoría química de la fuerza electromotriz. Dicho conflicto llegó a su punto crítico en 1830, cuando De la Rive negó la existencia de la fuerza electromotriz por contacto, atribuyendo los resultados de Volta a reacciones químicas en la unión de las placas metálicas con el aire.

Los trabajos de Faraday, en 1840, vinieron a reforzar la teoría química. Favre por su parte, en 1866, aplicó el principio de conservación de la energía y demostró que la energía eléctrica de la celda provenía de la energía química de la reacción.

Peltier, había encontrado, en 1834, que cuando una corriente eléctrica pasa a través de una unión entre dos metales, se libera o absorbe calor de acuerdo al flujo de la corriente. Basados en esto, Le Roux, en 1866, y Edlund, en 1870, realizaron estudios para calcular el potencial de contacto entre dos metales por división de la energía calorífica absorbida o liberada por la corriente que causa el efecto. De éste modo se obtuvieron valores para la fuerza electromotriz de contacto, los cuales resultaron del orden de milésimas de volt. Posteriormente Maxwell, en 1873, llegó a las mismas conclusiones independientemente. Maxwell estableció que el efecto Peltier proporcionaba el único método digno de confianza para determinar la fuerza electromotriz de contacto entre los metales. Los argumentos de todo éste proceso, fueron resumidos en un reporte por Lodge (1).

De acuerdo a Ostwald, ésta evidencia de que las fuerzas electromotrices de contacto eran despreciables, fué una consideración generalizada y convincente. Helmholtz y Lord Kelvin sin embargo, mantuvieron que el efecto Peltier no correspondía directamente al potencial de contacto, sino que estaba relacionado al coeficien

te de temperatura del potencial de contacto.

Lord Kelvin (2), quien a la vez contribuyó más al estudio del efecto Volta que ningún otro, fué de la opinión de que el efecto era debido a la atracción de dos metales por sí mismos en su unión.

Oliver Lodge (3), tomó el lado opuesto y atribuyó el potencial de contacto a la acción del oxígeno en la superficie metálica.

Como regla general, desde los trabajos de Ostwald (4) y Nernst, de 1889 a 1893, sobre los potenciales de las celdas electrolíticas, los electroquímicos negaron la existencia de potenciales de contacto como una propiedad intrínseca de los metales del electrodo, aunque los físicos siguieron divididos en sus opiniones.

SISTEMA METAL-ION

a) ASPECTOS EXTERNOS:

Considerando la actividad de los elementos galvánicos en el proceso de producción de corriente, se nota que el hecho más importante de éste proceso es obviamente la solución y precipitación de los metales del electrodo, y se observa que los metales están caracterizados por ser sólo capaces de ir hacia la solución en forma iónica cargados positivamente.

En la simple inmersión de zinc en ácido sulfúrico, al formarse el sulfato de zinc, los iones metálicos aparecen en la solución bajo todas las circunstancias. En éste proceso, fuerzas de naturaleza eléctrica juegan un papel muy importante (fig. 1).

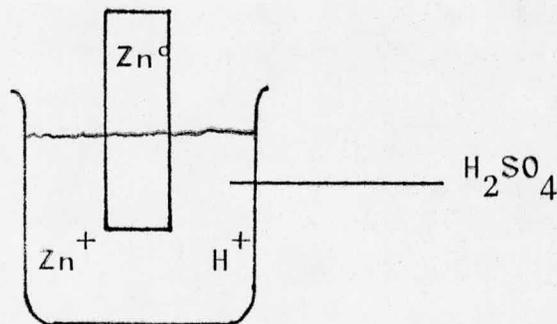


Fig. 1

Se puede adscribir a cada metal una cierta presión de solución p , pudiendo entender por ésto una fuerza expansiva, la cual tiende a llevar las moléculas de la sustancia hacia la solución. Y como se dijo anteriormente, las moléculas del metal (M^0) están po-

sitivamente cargadas al dejar los metales (M^+), por lo que ésta presión de solución se denomina electrolítica.

En el caso de las moléculas neutras electricamente, ésta fuerza está en equilibrio debido a la presión osmótica π de la solución saturada, la cual expresa la tendencia de los iones metálicos a reducirse.

Aquí se ve que si $p > \pi$, habrá un proceso de oxidación, con la consiguiente disolución del metal



Si por el contrario, $\pi > p$, se llevará a cabo un proceso de reducción y habrá depósito del metal



En base a lo expuesto anteriormente, se simplifica el análisis del proceso que ocurre en la inmersión de un metal en solución.

Si se considera el caso cuando una pequeña cantidad de los iones del metal se encuentran presentes en la solución, sucederá que un número de iones dirigidos por la presión de solución del metal pasarán a la solución cargándola positivamente de inmediato, y el metal quedará cargado negativamente, o sea, un proceso de oxidación. Es por éstas cargas eléctricas que el paso furtivo de los iones metálicos a la solución no se realiza fácilmente, y por otro

lado, se tiende a manejar a los iones metálicos que se encuentran en la solución de regreso al metal.

Dada la enorme capacidad electrostática de los iones, ésstas fuerzas adquieren un valor extremadamente alto antes de que una cantidad pesable del metal haya pasado a la solución. Uno de ésstos dos eventos sucederán:

Ya sea que 1.- la acción de la presión de solución del metal estará exactamente compensada por las cargas electrostáticas y un estado de equilibrio será establecido; en éste caso no pasará a la solución el metal, y tampoco podrán sacarse más iones de la solución.

ó 2.- las cargas electrostáticas llegarán a una cantidad como resultado de la magnitud de la presión de solución, que los iones positivos contenidos en solución son forzados hacia el metal. Observamos una ilustración de éste caso, en la precipitación de un metal en otro, o sea un proceso de reducción.

Por otro lado, sabemos que las diferencias de potencial se pueden formar en la frontera entre dos fases, no obstante, el mecanismo de formación no es necesariamente el mismo en cada caso particular y es dependiente de la naturaleza de dichas fases.

Podemos definir la diferencia de potencial entre dos puntos como el trabajo requerido para transportar una unidad de carga de un punto a otro. Si los dos puntos se encuentran en una misma

fase, la transferencia de cargas será sólo eléctrica. Si los puntos se encuentran en dos diferentes fases, la transferencia de carga unitaria de un punto a otro involucra no sólo el trabajo eléctrico sino también químico, ya que los potenciales químicos de las especies cargadas no son iguales en las diferentes fases. La energía de la partícula cargada está caracterizada generalmente por la suma del potencial químico y la energía eléctrica de una fase determinada, o sea:

$$\mu_{eq} = \mu_{\pm} + zFg$$

En donde: μ = potencial electroquímico en sistema real

z = número de cargas elementales correspondientes a la reacción estequiométrica.

F = constante de Faraday (96500 coul/equivalente)

g = diferencia de potencial entre un punto en la fase material y un punto a una distancia infinita en el vacío.

Evidentemente se logrará el equilibrio entre dos fases, cuando los potenciales respectivos sean de igual magnitud, o sea:

$$\mu_{eq_1} = \mu_{eq_2}$$

De igual manera la diferencia de potencial y el trabajo de transporte de carga de una fase a otra se cuantifica por diferencia de potencial entre sus potenciales electroquímicos.

De aquí que para calcular la energía total y su efecto, es necesario considerar simultáneamente el trabajo químico y el trabajo eléctrico.

Hasta aquí hemos considerado la interacción de un metal con sus iones de manera aislada, vimos el fenómeno de oxidación y el de reducción separadamente, pero basta un breve análisis para comprender que son reacciones que se realizan de manera simultánea de modo que la suma de dichas reacciones da por resultado un fenómeno completo conocido como reacción de oxido-reducción ó Redox. Para fijar nuestros conceptos podemos considerar como ejemplo una celda Daniell (fig. 2).

Si introducimos una barra de cobre dentro de un vaso poroso que contenga solución de sulfato de cobre, y éste vaso lo rodeamos con un cilindro de zinc sumergido en una solución de sulfato de zinc, observaremos que el zinc, debido a su mayor presión electrofónica o de solución, enviará una cantidad de iones positivos dentro de la solución, mientras que de manera recíproca, si la presión osmótica de los iones cobre es suficientemente grande, los iones cobre serán depositados en la barra de cobre recibiendo una carga positiva.

Las reacciones que se llevarán a cabo según lo anterior, son las siguientes:

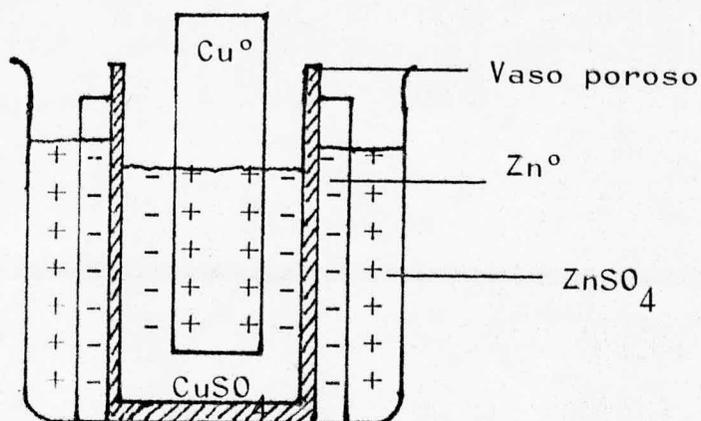
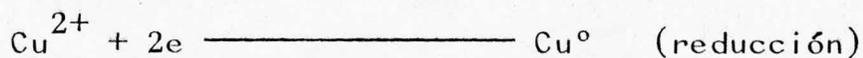


Fig. 2



la primera sucede en el cátodo en tanto que la segunda se verifica en el ánodo.

Hasta aquí se han considerado tan sólo los aspectos externos del fenómeno, hace falta considerar los aspectos internos del mismo para poder comprender las relaciones cuantitativas entre la energía eléctrica de los sistemas electroquímicos y el cambio de la energía química de las reacciones productoras de corriente que se llevan a cabo en dichos sistemas.

b) ASPECTOS INTERNOS:

Podemos obtener un panorama más completo del fenómeno si aplicamos las leyes de la termodinámica junto con la teoría cinética molecular a los sistemas electroquímicos.

Hemos observado que en la disolución de los metales, el intercambio iónico no puede deberse sólo a la diferencia de potencial que aparece en la interfase. Por tanto, si existe equilibrio entre el metal y la solución, la magnitud del potencial de electrodo será una medida del cambio de energía libre de Gibbs G (o de Helmholtz \mathcal{F}) de la reacción de electrodo correspondiente.

El potencial de electrodo debe estar definido y tener un valor constante para una reacción dada. Para entender cómo puede establecerse esto es necesario analizar la estructura de la interfase metal-solución. Ya vimos que en el límite entre el metal y la solución se forma una capa eléctrica, dicha capa está formada por iones. Podemos hacer la analogía con un condensador plano, este modelo fue propuesto por Helmholtz en 1879 (5), y corresponde a la realidad si la temperatura del sistema fuera cero absoluto, es decir, sin movimiento térmico. En realidad, al elevar la temperatura, parte de los iones salen de la superficie del metal hacia la llamada parte difusa de la doble capa, y la otra parte permanece en la superficie del electrodo. (fig. 3)

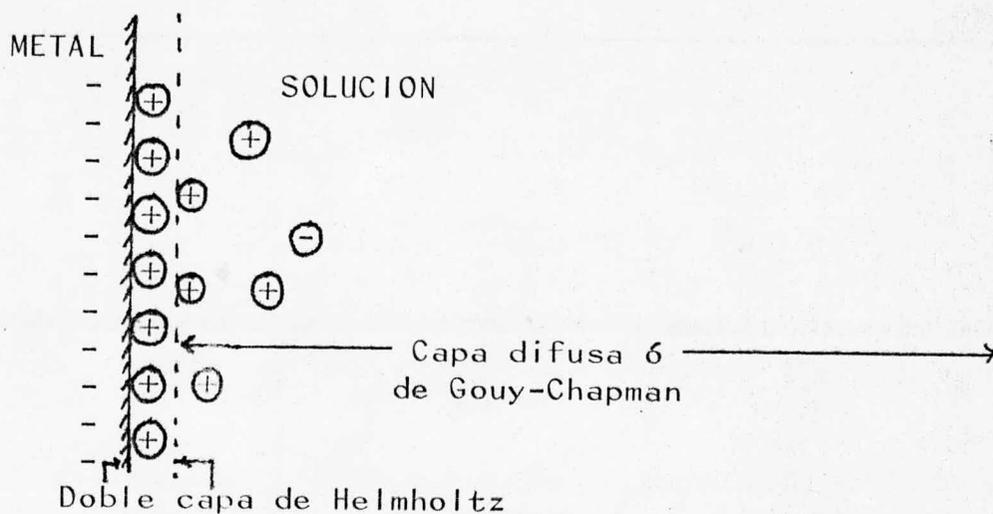


Fig. 3

La zona entre la parte difusa de la doble capa y la superficie del metal se llama parte compacta de la capa eléctrica doble o doble capa de Helmholtz (o capa estacionaria de Stern (6)), y la capa difusa es conocida como capa de Gouy-Chapman (7), en donde a medida que nos alejamos del metal perdemos concentración de iones y aumenta progresivamente la concentración de iones de signo contrario.

Debido a que en el interior de la parte densa de la doble capa no existen cargas eléctricas, la variación del potencial respecto a la distancia al electrodo es lineal. En la parte difusa no es así, en ésta el potencial varía exponencialmente. El espesor de la parte compacta de la doble capa es aproximadamente igual al radio de los iones que forman la capa. Y el espesor de la capa difusa varía en función de la temperatura, la carga y concentración

de los iones en dicha capa.

El potencial total μ se puede presentar en forma de suma de dos términos: μ_1 , potencial de la parte difusa de la doble capa y $\mu - \mu_1$, potencial de la parte compacta de la doble capa.

Con lo anterior se puede establecer más claramente la necesidad de considerar, como ya habíamos mencionado antes, el trabajo químico y el eléctrico de manera simultánea. Para tener un proceso reversible de reducción por ejemplo, vemos que existirá una concentración de cargas positivas en el límite entre el metal y la solución, que será ocasionada al realizarse un trabajo eléctrico cuando los iones positivos tengan que desplazarse hacia la zona estacionaria a través de la capa difusa, y un trabajo químico generado por el paso del ión al metal.

Con esto se puede entender que la ecuación para el potencial de electrodo esté dada por:

$$\mathcal{E}_{LM} = \mu_{MPt} + \mu_{LM} - \mu_{LPt}$$

en donde: μ_{MPt} = potencial de Volta

μ_{LM} = potencial de Galvani

μ_{LPt} = potencial del platino

además μ_{MPt} y μ_{LPt} son cantidades constantes, y en el equilibrio

$$\mathcal{E}_{LM} = \mu_{LM} = \text{constante}$$

lo que puede interpretarse como que la diferencia de potencial metal-solución en el equilibrio estará gobernada por la naturaleza de la reacción y no estará afectada por la presencia de sustancias activas.

De la misma manera, si pusieramos en contacto los dos metales considerados, zinc y cobre, aceleraríamos el paso de los electrones pero de ninguna manera se modificaría la diferencia de potencial creada, de no ser así se podría obtener de esto movimiento perpetuo.

Como se ha demostrado, el cambio de energía en un sistema electroquímico está determinado totalmente por las reacciones químicas en los electrodos. Por tanto, los cambios en la estructura de la doble capa eléctrica en los electrodos no se reflejarán en los valores de equilibrio de los potenciales de los electrodos, no obstante, dichos cambios influyen en la velocidad de los procesos electroquímicos.

EL MODELO DE NERNST

a) CARACTERISTICAS CLASICAS:

El modelo de potencial de electrodo propuesto por Nernst en 1890 (8), es conclusión de su teoría osmótica del potencial de electrodo y la fuerza electromotriz.

De acuerdo con el análisis hecho por L. Antropov (9), el modelo está basado en los siguientes principios:

1.- El potencial de electrodo está determinado por la diferencia de potencial metal-solución, mientras que la fuerza electromotriz de una celda electroquímica es la diferencia de dos diferencias de potencial sencillas (de media celda).

2.- Un potencial de electrodo se origina sólo del cambio iónico entre el metal y la solución.

3.- Las fuerzas que dirigen el cambio iónico son, la presión osmótica del soluto y la presión de disolución electrolítica del metal.

Con éste desarrollo cualitativo, Nernst dedujo (10) la relación cualitativa entre el valor de ésta diferencia de potencial metal-solución, y la composición de la solución. Su razonamiento fué el siguiente:

Analizó la solución de los metales postulando que inme-

diatamente que eran sumergidos en solución, los iones aparecían en un cambio metal-solución. Pudiendo presentarse los siguientes casos:

- 1) $\pi > p$
- 2) $\pi < p$
- 3) $\pi = p$

que como ya vimos, ocasionan: reducción, oxidación, y equilibrio, respectivamente.

En cualquier caso, la diferencia de potencial que se genera de la distribución de carga disforme, tendrá un efecto de catalizador acelerando las reacciones lentas y frenando las rápidas, ésto es típico del mecanismo de cambio de desarrollo de una diferencia de potencial interfacial. Después de un corto período de tiempo, la diferencia de potencial equilibrará a los rangos de cambio en ambas direcciones y serán iguales en magnitud al cambio de corriente.

Bajo éstas condiciones, el trabajo osmótico:

$$RT \ln \frac{p}{\pi}$$

estará balanceado por el trabajo eléctrico:

$$g_q zF$$

esto es:

$$RT \ln \frac{p}{\pi} + g_q zF = 0$$

por tanto,

$$g_q = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{\pi}$$

y como el potencial de electrodo en teoría es igual al potencial galvánico en la interfase metal solución:

$$E_{LM} = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{\pi}$$

Siguiendo la teoría de Arrhenius (11), Nernst supuso que las leyes de los gases ideales se cumplían en las soluciones electrolíticas y que por tanto podía expresar la presión osmótica en términos de la concentración iónica del sistema:

$$\pi = RTc$$

por lo que sustituyendo, tenemos:

$$E_{LM} = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{RT} + \frac{RT}{zF} \ln C_M^{n+}$$

Cuando C_M^{n+} es igual a un átomo gramo por litro, tenemos

$$E_{LM} = E_{LM}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln C_M^{n+}$$

que es la ecuación de Nernst para potencial de electrodo. Si multiplicamos la concentración por fugacidad obtenemos que la ecuación anterior puede identificarse con el potencial estandar reemplazando concentración por actividad:

$$E_{LM} = E_{LM}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln C_M^{n+} f_M^{n+} = E_{LM}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_M^{n+}$$

b) DESVIACIONES DEL MODELO FRENTE A LA REALIDAD:

Para comenzar hay que considerar que el primero de los principios en que está basado el modelo de Nernst es incorrecto, ya que la diferencia de potencial a través de la interfase metal-solución no coincide en general con el potencial de electrodo, como se vió en un principio. De hecho es erróneo considerar que con los dos potenciales galvánicos se pueda determinar la fuerza electromotriz de la celda siempre, ya que, como vimos anteriormente, es tá presente el potencial de Volta entre los metales que forman parte de la celda.

Para ubicar correctamente la teoría de Nernst, habría que analizarla como la teoría metal solución del potencial galvánico, y la ecuación de Nernst será válida entonces sólo para electro dos del primer tipo.

Es claro que ésta ecuación representa la diferencia de potencial a través de la interfase en el equilibrio. Por ello los intentos de aproximarse hacia el proceso cinético termodinámicamente muy lejos del equilibrio, estaban destinados a fallar.

Por otro lado, Lehfeltdt (12), observó que los valores de p requeridos para explicar las diferencias de potencial, variaban de muy grandes, a valores tan pequeños que podían ser despreciados lo que implica una dificultad para darles un significado físico.

Sin embargo, ésta dificultad desaparece cuando vemos que p no representa una diferencia de concentración meramente, sino incluye un término que representa la diferencia de potencial ó de energía de los iones en sus dos fases, la cual puede ser grande.

Como se vió al describir las características del modelo de Nernst, no es de mucha utilidad la ecuación original, ya que está basada en las leyes de los gases ideales, y sólo se acerca a la realidad en soluciones muy diluidas, no así en las de concentraciones mayores a 0.01 molar, por lo que ha sido corregida para su aplicación multiplicando la concentración por el coeficiente de actividad, lo cual nos da por resultado que se trabaje con actividades en vez de concentraciones.

Esta limitación fué detectada desde hace tiempo y se trató de resolver el problema de diferentes formas. Por un lado, el estudio del fenómeno fotoeléctrico fue necesario para redondear los conceptos de diferencia de potencial de contacto. Este fue experimentado primero por Richardson y Compton (13) y posteriormente por Millikan (14), probando la influencia de dicho fenómeno en el potencial de contacto, y corroborado por las experiencias de Hennings y Kadesch (15). Todos ellos basados en la teoría de Einstein (16), demostraron que ocurren diferencias de potencial considerables en la unión de metales diferentes.

En general los trabajos en torno al fenómeno se pueden

agrupar en cuatro grupos:

- 1) Teoría de la diferencia de potencial de contacto.
- 2) Teoría Química.
- 3) Teoría de Nernst de diferencia de potencial en electrodos metálicos.
- 4) Relación entre fuerza electromotriz y cambio de energía total expresada en la ecuación Gibbs-Helmholtz.

Sólo I. Langmuir (17) y J.A.V. Butler (18), trataron de conciliar todas las partes del fenómeno. Puede decirse que después de Butler,¹ los electroquímicos modernos estudiaron el fenómeno basados en los estudios preliminares, profundizando según los nuevos descubrimientos en la teoría de soluciones, pero sin hacer modificaciones a la ecuación de Nernst, aparte de las ya mencionadas.

MODELO PROPUESTO.

Considerando la dificultad que representa el cálculo de los coeficientes de actividad, paso necesario para determinar los potenciales utilizando la ecuación de Nernst, es conveniente plantear una nueva alternativa.

Analizando la deducción que hizo Nernst, se planteó como posibilidad, modificar la ecuación considerando la ecuación vi_{ri}al de Van der Waals en lugar de tomar la ley de los gases ideales, ya que aunque el modelo de Van der Waals es también idealista, introduce correcciones que nos dan valores más cercanos a la realidad.

Relacionando el volúmen observado de los gases a presiones altas, obtenemos b ; del mismo modo, se introduce otro número para corregir las presiones ideales, o sea a .

Matemáticamente ésto puede expresarse como:

$$V_{(obs)} = V_{(ideal)} + b$$

$$P_{(ideal)} = P_{(obs)} + \frac{a}{V^2}$$

Si las relaciones anteriores son sustituidas en la ecuación general de los gases ideales: $PV = nRT$, obtenemos la ecuación

de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Para poder relacionar ésta ecuación con la ecuación de Nernst, es necesario despejar el volúmen.

Determinación del volúmen por el método Tartaglia-Cardano: Partiendo de la ecuación original, la multiplicamos por V^2

$$V(PV^2 + an^2) - nb(PV^2 + an^2) = nRTV^2$$

haciendo las operaciones e igualando a cero:

$$PV^3 + an^2 V - nbPV^2 - an^3 b = nRTV^2$$

$$PV^3 - (nbP + nRT) V^2 + an^2 V - abn^3 = 0$$

Para simplificar la ecuación, dividimos entre P y asignamos nuevos valores a los coeficientes de V:

$$V^3 - \underbrace{\left(\frac{nbP + nRT}{P}\right)}_{\delta} V^2 + \underbrace{\left(\frac{an^2}{P}\right)}_{\beta} V - \underbrace{\left(\frac{abn^3}{P}\right)}_{\psi} = 0$$

$$\therefore V^3 + \delta V^2 + \beta V - \psi = 0$$

Si hacemos $V = x - \frac{\delta}{3}$, según el método:

$$\left(x - \frac{\delta}{3}\right)^3 + \delta \left(x - \frac{\delta}{3}\right)^2 + \beta \left(x - \frac{\delta}{3}\right) - \psi = 0$$

resolviendo y simplificando la ecuación obtenemos:

$$x^3 + x\sigma^2 + \frac{2\sigma^3}{27} + \beta x - \frac{\beta\sigma}{3} - \psi = 0$$

suponiendo que:

$$(\sigma^2 + \beta) = p$$

$$y \frac{2\sigma^3}{27} - \frac{\beta\sigma}{3} - \psi = q$$

$$x^3 + px + q = 0$$

Si ahora hacemos, siguiendo el método propuesto,

$$D = \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}$$

entonces:

$$x = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + D} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - D}$$

ésta es la forma general de la ecuación según el método Tartaglia-Cardano, y según éste, cuando $D^2 < 0$: se realiza un cálculo por tanteos, ya que los valores de x no se pueden determinar por métodos ordinarios.

Si $D^2 > 0$, entonces:

$$x_1 = -\sqrt[3]{4q}$$

$$x_2 = x_3 = \sqrt[3]{\frac{q}{2}}$$

Si $D^2 = 0$, se determinan:

$$A = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + D}, \text{ y } B = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - D}$$

y en éste caso:

$$x_1 = A + B;$$

$$x_2 = -\frac{x_1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{3} (A - B)i$$

$$x_3 = -\frac{x_1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{3} (A - B)i$$

una vez conocidos x_1 , x_2 y x_3 , se sustituye el valor de x , recordando que $V = x - \frac{d}{3}$ y encontramos los valores correspondientes.

El paso siguiente es sustituir el valor del volúmen en la ecuación de Nernst, pero dado que el resultado obtenido a partir de la ecuación virial completa nos da valores difíciles de integrar, procedemos a reducirla para obtener una ecuación más sencilla.

Suponiendo que $b = 0$:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) V = nRT$$

Procediendo de manera análoga a la anterior se obtiene:

$$V (PV^2 + an^2) = nRTV^2$$

$$PV^3 + an^2V - nRTV^2 = 0$$

$$V^3 - \underbrace{\left(\frac{nRT}{P}\right)}_d V^2 + \underbrace{\left(\frac{an^2}{P}\right)}_\beta V = 0$$

$$V^3 + d V^2 + \beta V = 0$$

Se pueden apreciar cambios en ésta nueva ecuación, pero sigue teniendo la misma forma que la anterior, o sea que se tendría un modelo matemático muy complejo, antes de optar por dicho modelo, procedemos a suprimir el otro número virial.

Entonces, si $a = 0$:

$$P(V - nb) = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} + nb$$

Hemos obtenido una ecuación mucho más simple que las anteriores, la vamos a tomar para deducir otro modelo matemático para la ecuación de Nernst. Siguiendo la deducción termodinámica que hizo Nernst tenemos:

Partiendo de la ecuación para el trabajo osmótico, si

$$\tau_o = \int V dP$$

suponiendo que $n = 1$, sustituimos nuestra ecuación de volúmen en la de trabajo osmótico:

$$\begin{aligned} \tau_o &= RT \int_p^\pi \frac{dP}{P} + b \int_p^\pi \frac{dP}{P} \\ &= RT \ln \frac{\pi}{p} + bP \Big|_p^\pi = RT \ln \frac{\pi}{p} + b(\pi - p) \end{aligned}$$

Como el trabajo osmótico τ_o es equivalente al trabajo eléctrico τ_e , ya que se efectúan de manera simultánea según vimos anteriormente, y ya que

$$\zeta_e = nFE_i$$

tenemos entonces:

$$\begin{aligned} nFE_i &= RT \ln \frac{\pi}{P} + b(\pi - P) \\ &= RT \ln \pi - RT \ln P + b(\pi - P) \end{aligned}$$

Ya se mencionó anteriormente que el trabajo osmótico se puede expresar en términos de la concentración iónica (C), como

$\pi = \alpha C$, sustituyendo

$$nFE_i = RT \ln \alpha - RT \ln P + RT \ln C + b(\alpha C - P)$$

o sea,

$$E_i = \frac{RT}{nF} \ln \alpha - \frac{RT}{nF} \ln P + \frac{RT}{nF} \ln C + \frac{b}{nF} (\alpha C - P)$$

sabemos que:

$$E_o = \frac{RT}{nF} \ln P + \frac{RT}{nF} \ln \alpha$$

por lo que:

$$E_i = E_o + \frac{RT}{nF} \ln C + \frac{b}{nF} (\alpha C - P)$$

Como vimos al revisar el modelo de Nernst, E_o está en función de P, por lo que vamos a considerar que $P = \mu E_o$, y calcularemos μ para tener nuestra ecuación en función de la concentración solamente, por lo que finalmente tenemos:

$$E_i = E_o + \frac{RT}{nF} \ln C + \left(\frac{b\alpha}{F} \frac{1}{n} C \right) - \left(\frac{b\mu E_o}{F} \frac{1}{n} \right)$$

Este es el nuevo modelo matemático, habrá que contrastarlo con el modelo de Nernst para corregirlo en caso necesario.

Como tenemos una ecuación con tres incógnitas, le asignaremos a b un valor de 0.1, considerando que es el valor promedio que le corresponde en la ecuación de Van der Waals.

Y para calcular α y μ , calcularemos primero E_i con la ecuación de Nernst original, tomando como modelo a el sistema cobre sulfato de cobre, por ser un sistema sencillo.

Para que se entienda mejor el procedimiento, se pone a continuación un ejemplo del cálculo a una concentración de 0.8 M

$$\gamma = 0.048$$

$$E = 0.337 + 0.02955 \log 0.8 (0.048) = 0.2952$$

éste es el valor obtenido a partir de la ecuación de Nernst, ahora lo sustituimos en nuestro modelo:

$$0.2952 = 0.337 + 0.02955 \log 0.8 + b\alpha \frac{0.8}{193000} - b\mu \frac{0.337}{193000}$$

$$= 0.3341 + \alpha(4.1451 \times 10^{-6}) - \mu(1.7461 \times 10^{-6})$$

$$\text{o sea, } -0.0389 = \alpha(4.1451 \times 10^{-6}) - \mu(1.7461 \times 10^{-6})$$

Como se puede apreciar es necesario ahora hacer sistemas de ecuaciones simultáneas, tomando en cuenta los resultados obtenidos a diferentes concentraciones, escogidas de manera aleatoria, los datos mencionados pueden observarse en la tabla 1.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos con los diferentes sistemas de ecuaciones simultáneas, tomando ésta me

TABLA 1

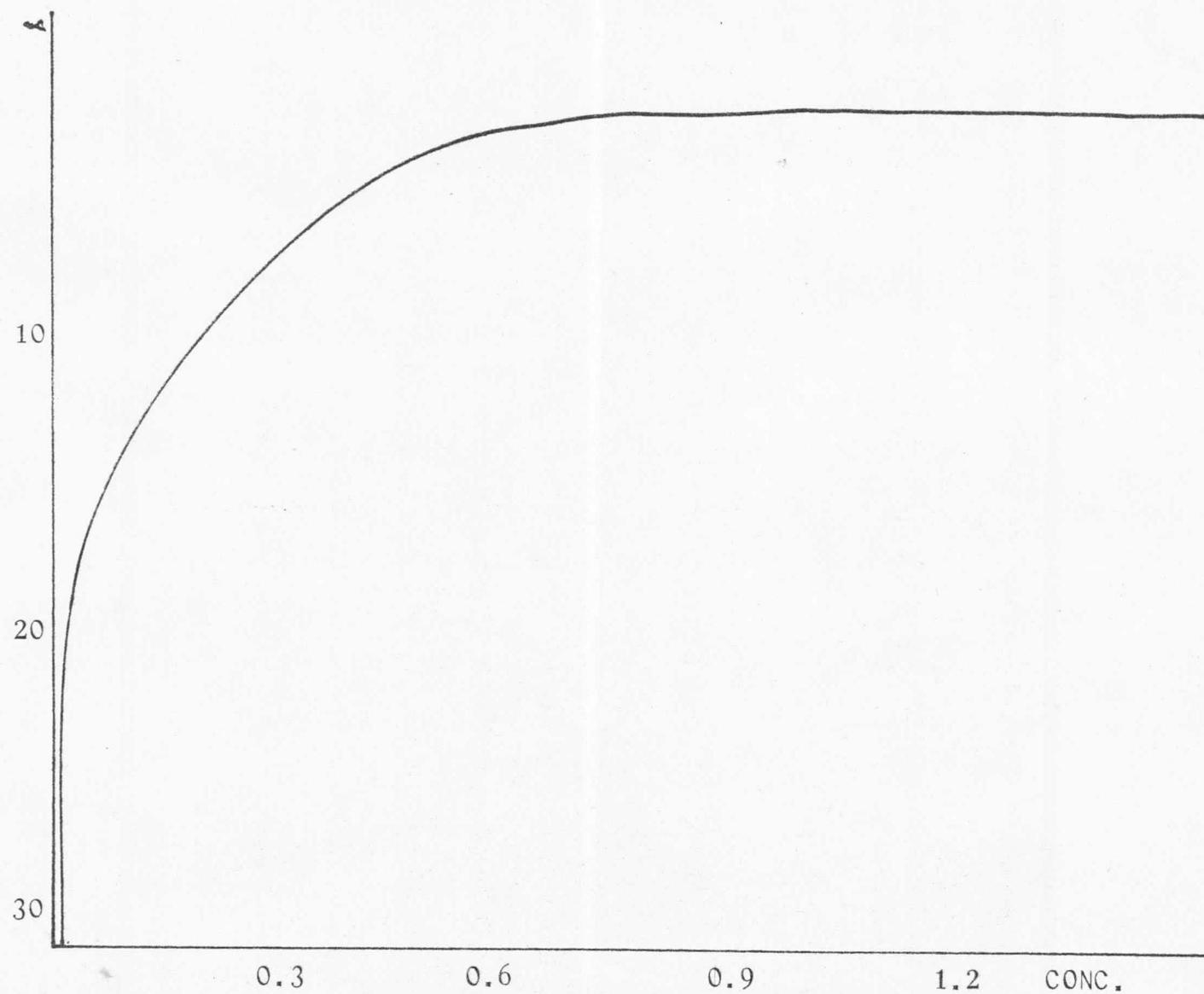
Conc.	Ecuación propuesta	E_{Nernst}	γ
1.4	$7.2539 \times 10^{-6} \alpha - 1.7461 \times 10^{-6} \mu = -0.429$	0.2984	0.037
1.2	$6.2176 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.416$	0.2977	0.039
1.0	$5.1813 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.404$	0.2966	0.043
0.9	$4.6632 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.397$	0.2959	0.045
0.8	$4.1451 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.389$	0.2952	0.048
0.7	$3.6269 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.379$	0.2945	0.052
0.6	$3.1088 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.369$	0.2935	0.056
0.5	$2.5907 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.357$	0.2924	0.062
0.4	$2.0725 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.339$	0.2913	0.071
0.3	$1.5544 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.319$	0.2896	0.083
0.2	$1.1363 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.290$	0.2873	0.104
0.1	$5.1813 \times 10^{-7} \alpha - " \times " \mu = -0.241$	0.2834	0.154
0.05	$2.5907 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.197$	0.2789	0.217
0.02	$1.0363 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.147$	0.2721	0.317
0.01	$5.1813 \times 10^{-8} \alpha - " \times " \mu = -0.106$	0.2673	0.438
0.005	$2.5907 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.071$	0.2619	0.573
0.002	$1.0363 \times " \alpha - " \times " \mu = -0.046$	0.2547	0.700
0.001	$5.1813 \times 10^{-9} \alpha - " \times " \mu = -0.039$	0.2445	0.740

Aquí se tabulan las ecuaciones que se obtuvieron para calcular α y μ , los resultados obtenidos con la ecuación de Nernst y los coeficientes de actividad γ .

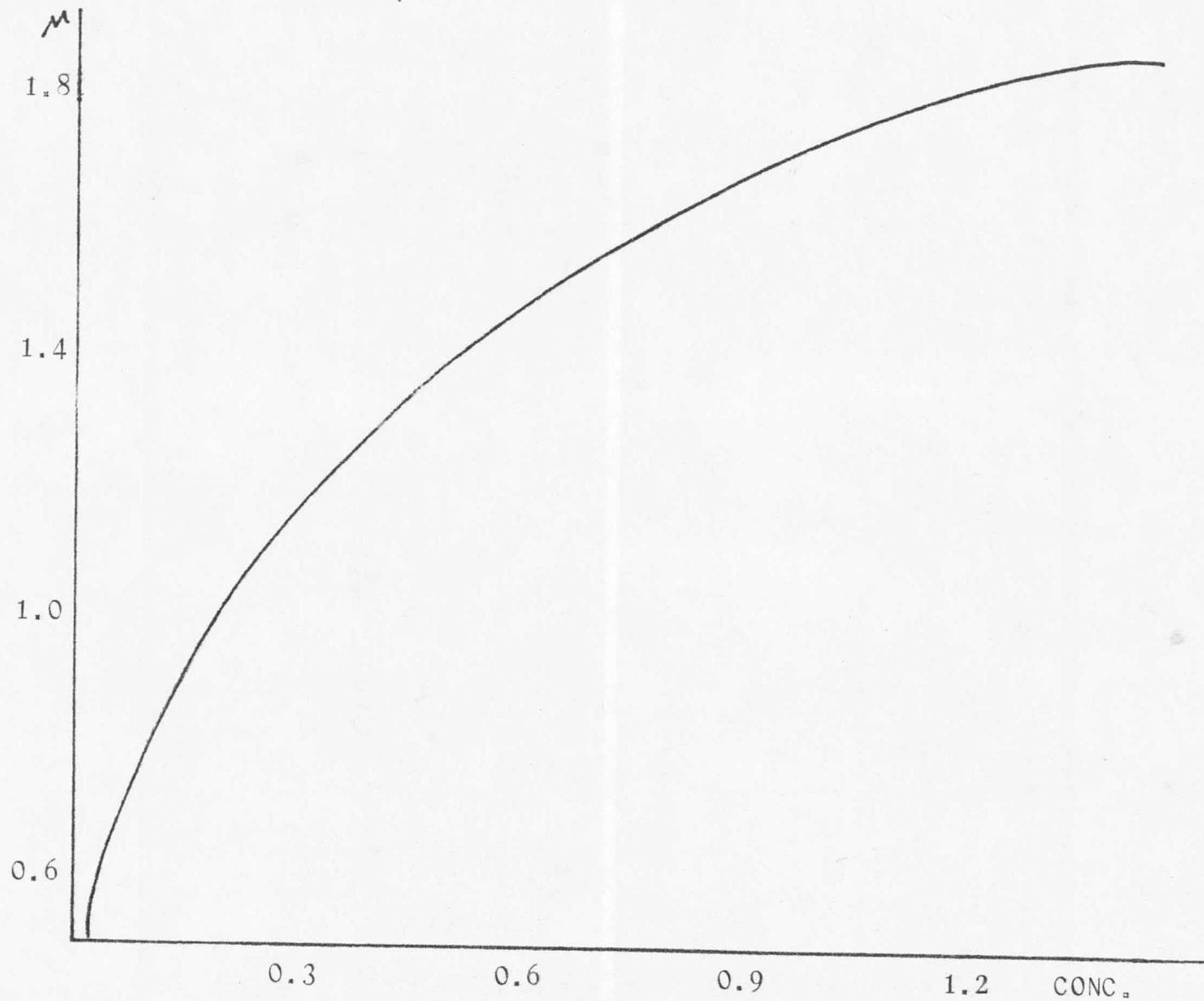
TABLA 2

Rango Conc.	α	μ
1.4-1.2	-1.2545×10^4	1.9358×10^5
1.0-0.9	$-1.3511 \times "$	$1.9128 \times "$
0.8-0.7	$-1.8932 \times "$	$1.7773 \times "$
0.6-0.5	$-2.3161 \times "$	$1.7009 \times "$
0.4-0.3	$-3.8602 \times "$	$1.4832 \times "$
0.2-0.1	$-9.4563 \times "$	$1.0996 \times "$
0.05-0.02	-3.2166×10^5	6.5097×10^4
0.01-0.005	-1.3510×10^6	$2.0617 \times "$
0.002-0.001	$-1.3509 \times "$	$1.8327 \times "$

Calculo de α y μ mediante ecuaciones simultáneas realizando los sistemas con las concentraciones indicadas y las ecuaciones que se muestran en la tabla 1.



GRAFICA (1).- Variación de α con la concentración.



GRAFICA (2).- Variación de μ con la concentración.

dida ya que la variación de los valores obtenidos en las primeras ecuaciones no fué lineal, no pudiendo sacarse por lo tanto conclusiones de manera directa.

Aunque es evidente que la variación de los datos no es lineal, se realizó una gráfica para demostrarlo y ver la tendencia de los resultados, graficando por separado α y μ contra la concentración. Estos resultados se observan en las gráficas 1 y 2 respectivamente, notandose que la curva obtenida dista mucho de ser una recta, y por otro lado, el rango de variación de las variables es muy grande.

Es necesario pues corregir la ecuación, para lo cual se utilizarán métodos gráficos.

Primero se hace un ajuste por medio de logaritmos, sacándole logaritmo a α y μ , y graficando dichos logaritmos contra la concentración. Los resultados se muestran en la tabla 3, en donde se anotan también los logaritmos de los coeficientes de las variables. Las curvas obtenidas se muestran en las gráficas 3 y 4.

En las gráficas puede observarse una corrección apreciable, sobre todo en el caso de μ , la cual es casi una recta. Esto nos indica que las modificaciones que hay que hacer al modelo propuesto es a través de logaritmos.

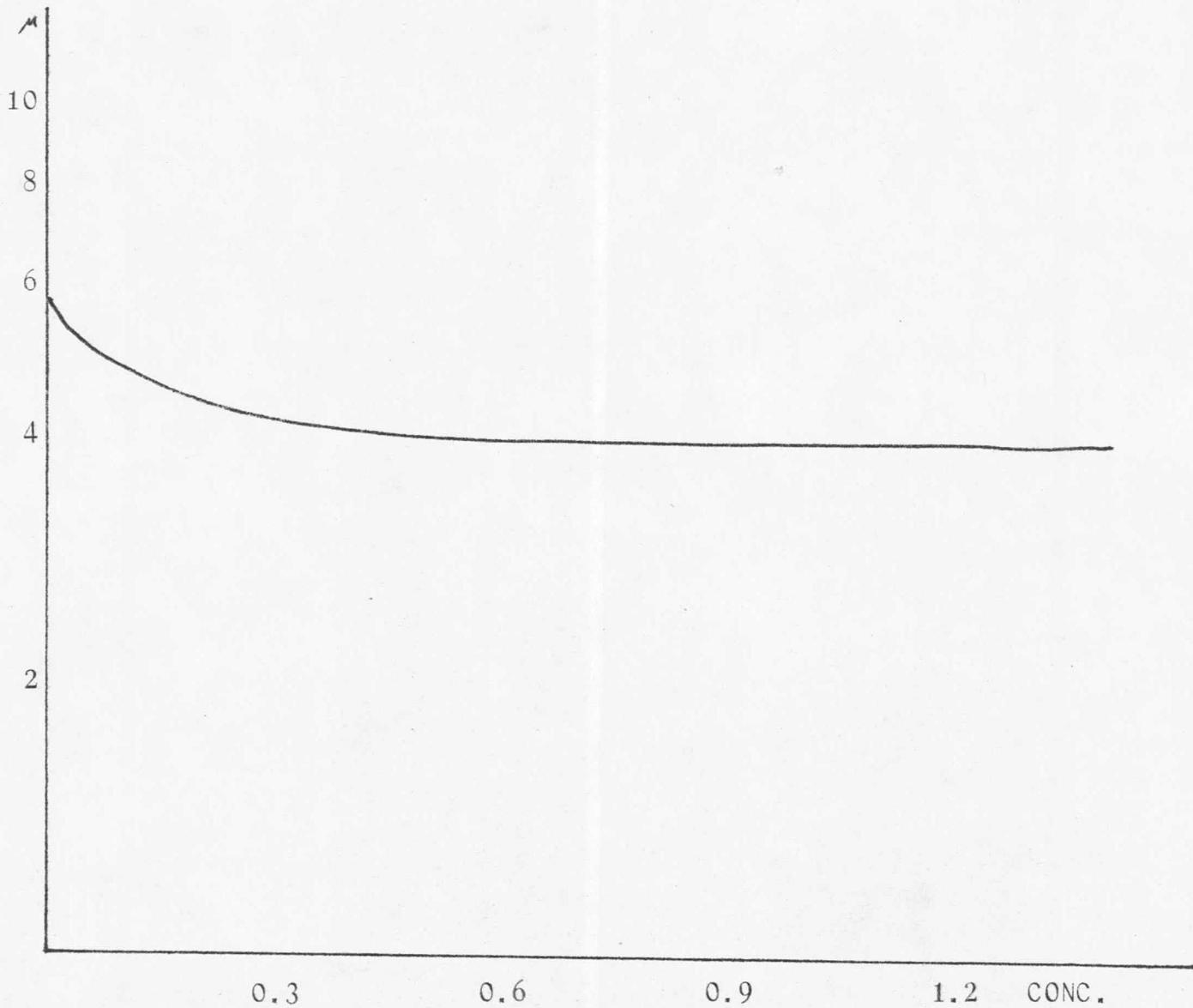
Los logaritmos de los coeficientes de las variables reportados en la tabla 3 nos servirán ahora para establecer nuevos

TABLA 3

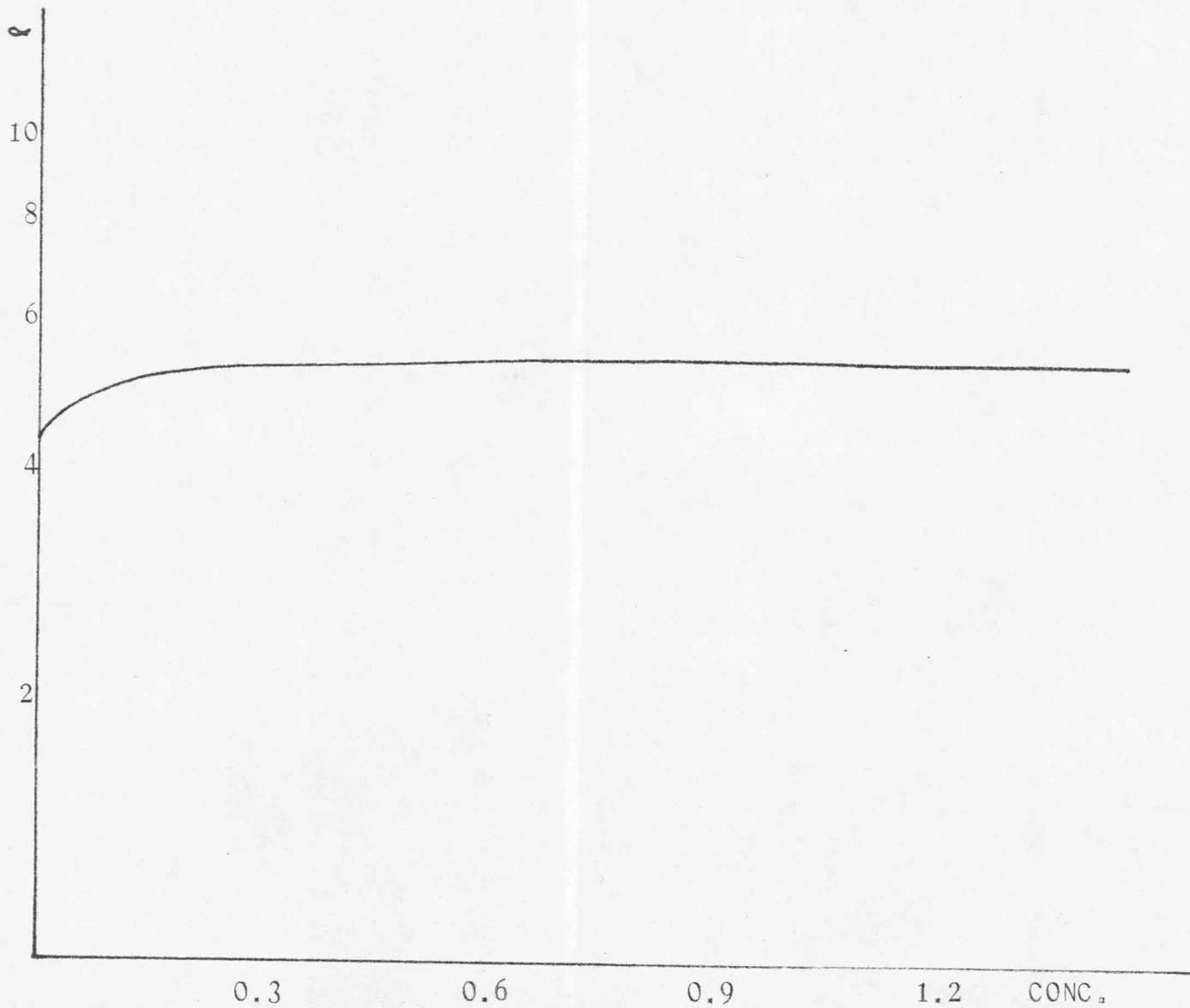
Conc.	Log C	Log coef. de α	Log α	Log μ
1.4	0.1461	-5.1394		
1.2	0.0791	-5.2064	4.0985	5.2869
1.0	0	-5.2856		
0.9	-0.0457	-5.3313	4.1307	5.2817
0.8	-0.0969	-5.3825		
0.7	-0.1549	-5.4405	4.2772	5.2498
0.6	-0.2218	-5.5074		
0.5	-0.3010	-5.5866	4.3648	5.2307
0.4	-0.3979	-5.6835		
0.3	-0.5228	-5.8084	4.5866	5.1712
0.2	-0.6990	-5.9845		
0.1	-1	-6.2856	4.9757	5.0412
0.05	-1.3010	-6.5866		
0.02	-1.6990	-6.9845	5.5074	4.8136
0.01	-2	-7.2856		
0.005	-2.3010	-7.5866	6.1307	4.3142
0.002	-2.6990	-7.9845		
0.001	-3	-8.2856	6.1306	4.2631

NOTA: El log del coeficiente de μ es constante = -5.7579

Datos calculados para realizar las correcciones por métodos gráficos. Los valores de α y μ se colocan entre renglones debido a que se calcularon en base a dos ecuaciones a diferentes concentraciones.



GRAFICA (3).- Corrección mediante logaritmos de la variación de μ con la Concentración.



GRAFICA (4).- Corrección mediante logaritmos de la variación de α con la Concentración.

sistemas de ecuaciones simultáneas, de donde obtendremos los nuevos valores de α y μ .

En la tabla 4 se tabulan los valores obtenidos para α y μ , y se observa que la variación sigue siendo bastante considerable, por lo que se pensó resolver el problema obteniendo el valor medio de los datos obtenidos.

La ecuación corregida queda como sigue:

$$E = E_o + \frac{0.0591}{n} \log C + b \left(\alpha \log \frac{C}{193000} - \mu \log \frac{E_o}{193000} \right)$$

El valor medio encontrado a partir de los datos de la tabla 4 son: $\alpha = -0.1400$ y $\mu = -0.1907$.

Para comprobar la validez de éstos datos se hicieron los cálculos sustituyendo los valores de nuestras variables para distintas concentraciones y comparando los resultados con los valores obtenidos a partir de la ecuación de Nernst. Observándose que los resultados obtenidos se acercaban para concentraciones mayores a 0.1, pero para concentraciones menores a dicho valor la diferencia era muy grande.

Analizando los valores obtenidos, se observa que, para valores de concentración mayores a 0.1, los resultados reportados en la tabla 4 para α y μ , no difieren mucho unos de otros, no así los de bajas concentraciones por lo que se pensó sacar dos valores distintos basados en éste razonamiento. Considerando que el

TABLA 4

Rango de concentración	α	μ
1.4-1.2	-0.1940	-0.2477
1.0-0.9	-0.1532	-0.2108
0.8-0.7	-0.1724	-0.2287
0.6-0.5	-0.1515	-0.2090
0.4-0.3	-0.1610	-0.2169
0.2-0.1	-0.1627	-0.2195
0.05-0.02	-0.1257	-0.1780
0.01-0.005	-0.1162	-0.1655
0.002-0.001	-0.0233	-0.0402

Valores de α y μ calculados con sistemas de ecuaciones simultáneas introduciendo los logaritmos de los coeficientes de las variables en las ecuaciones.

TABLA 5

Conc.	E_{Nernst}	$E_{\text{Ec. Prop.}}$	ΔE
1.4	0.2984	0.3046	0.0062
1.2	0.2977	0.3034	0.0057
1.0	0.2966	0.3021	0.0054
0.8	0.2952	0.3004	0.0051
0.6	0.2935	0.2982	0.0046
0.4	0.2913	0.2951	0.0038
0.2	0.2873	0.2898	0.0025
0.1	0.2834	0.2845	0.0011
0.02	0.2721	0.2723	0.0002
0.005	0.2619	0.2618	0.0001
0.001	0.2445	0.2496	0.0051

Valores de potencial obtenidos mediante la ecuación de Nernst y la ecuación propuesta y variaciones encontradas.

problema se presenta a bajas concentraciones, el primer valor a probar fué éste

El valor obtenido a bajas concentraciones es:

$$\alpha = -0.1209 \quad \text{y} \quad \mu = -0.1717$$

Este valor también fué contrastado con la ecuación de Nernst, los resultados se muestran en la tabla 5. En dicha tabla se puede observar que los valores que se obtienen tienen diferencias en todos los valores calculados de diferentes concentraciones. Por ésta razón es necesario aplicar otra vez métodos gráficos para corregir la ecuación.

Los intentos para lograr dicho objetivo son: ΔE vs Conc.; $\log \Delta E$ vs Conc.; $\log \Delta E$ vs \log Conc.; $1/\text{Conc.}$ vs ΔE ; y ΔE vs \log Conc., lo cual se muestra en las gráficas (5), (6), (7), (8) y (9) respectivamente.

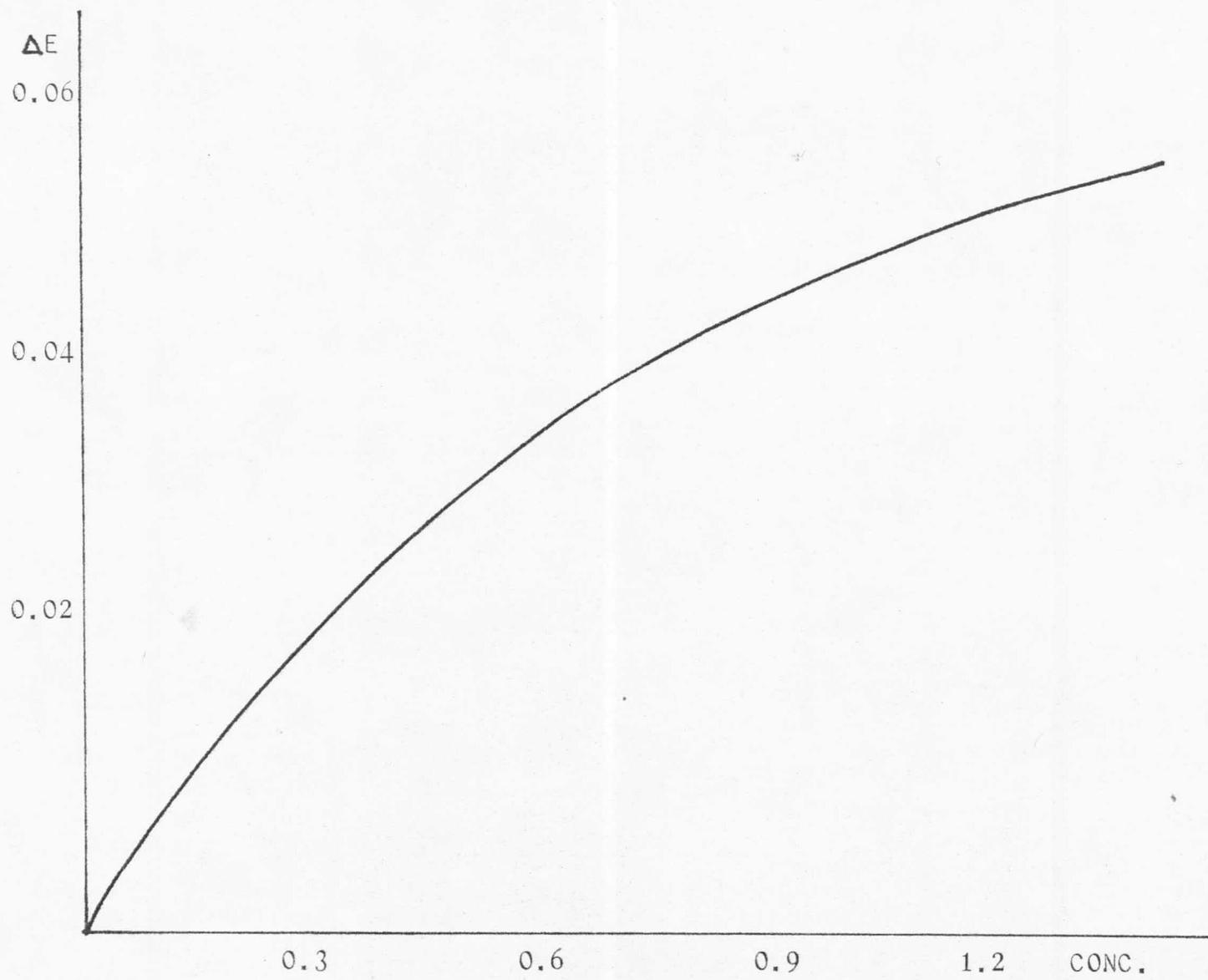
Los valores calculados están tabulados en la tabla 6, en donde se aprecia claramente que las variaciones no son proporcionales, lo cual se comprueba en las gráficas ya que ninguna de las curvas obtenidas es una recta. De aquí se concluye que ninguno de los intentos ayudó a corregir la tendencia de la ecuación.

Antes de proceder a obtener los logaritmos inversos de nuestras variables, es conveniente por ser más sencillo, el probar los resultados que se pueden obtener si calculamos nuestras variables tomando el valor promedio de los valores obtenidos para con-

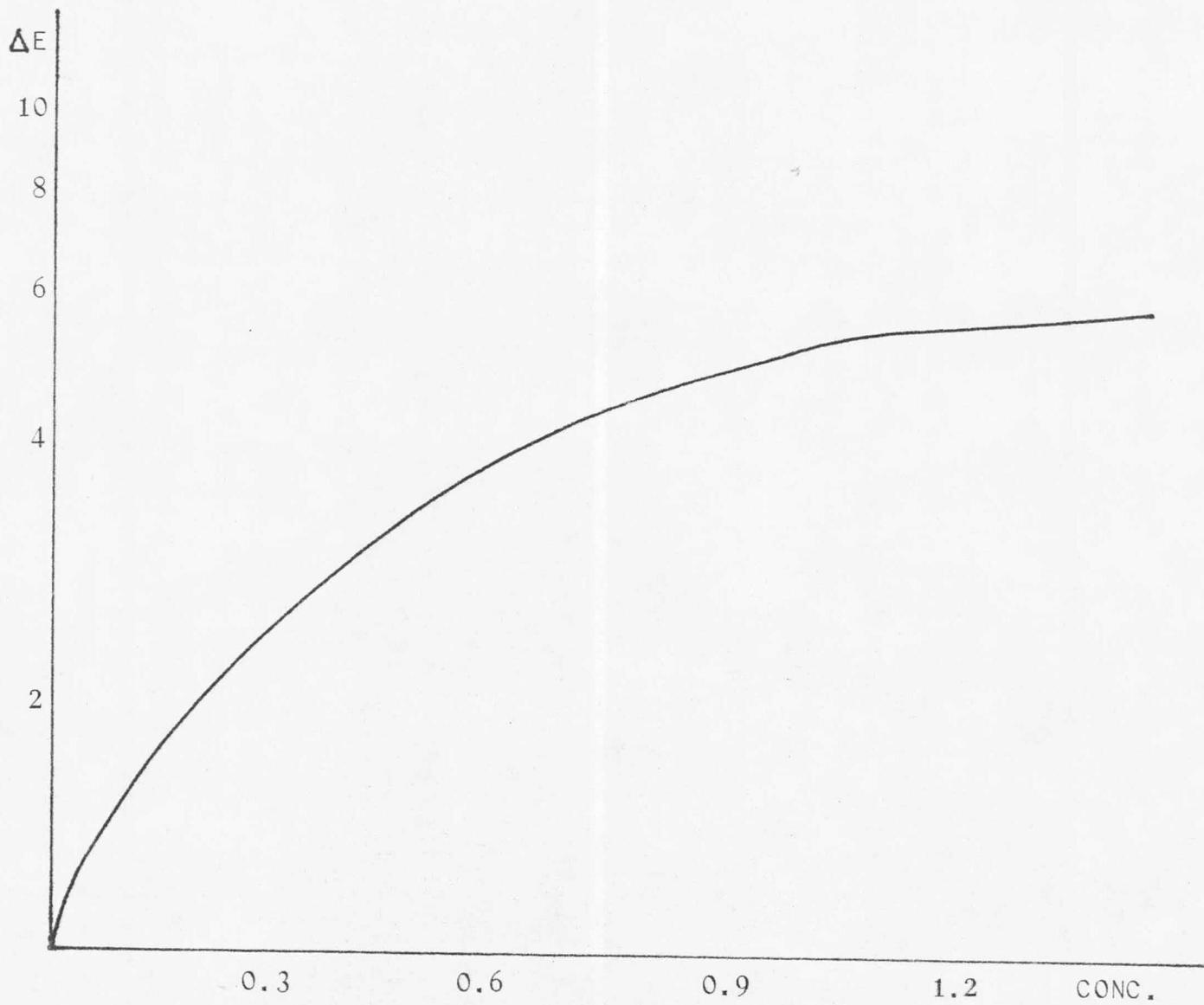
TABLA 6

Conc.	Log ΔE	Log C	1/C
1.4	-2.2076	0.1461	0.714
1.2	-2.2418	0.0791	0.833
1.0	-2.2636	0	1.000
0.8	-2.2873	-0.0969	1.250
0.6	-2.3298	-0.2218	1.666
0.4	-2.4204	-0.3979	2.550
0.2	-2.5935	-0.6990	5.000
0.1	-2.9245	-1	10.000
0.02	-3.5376	-1.6990	50.000
0.005	-5.0000	-2.3010	200.000
0.001	-2.2848	-3	1000.000

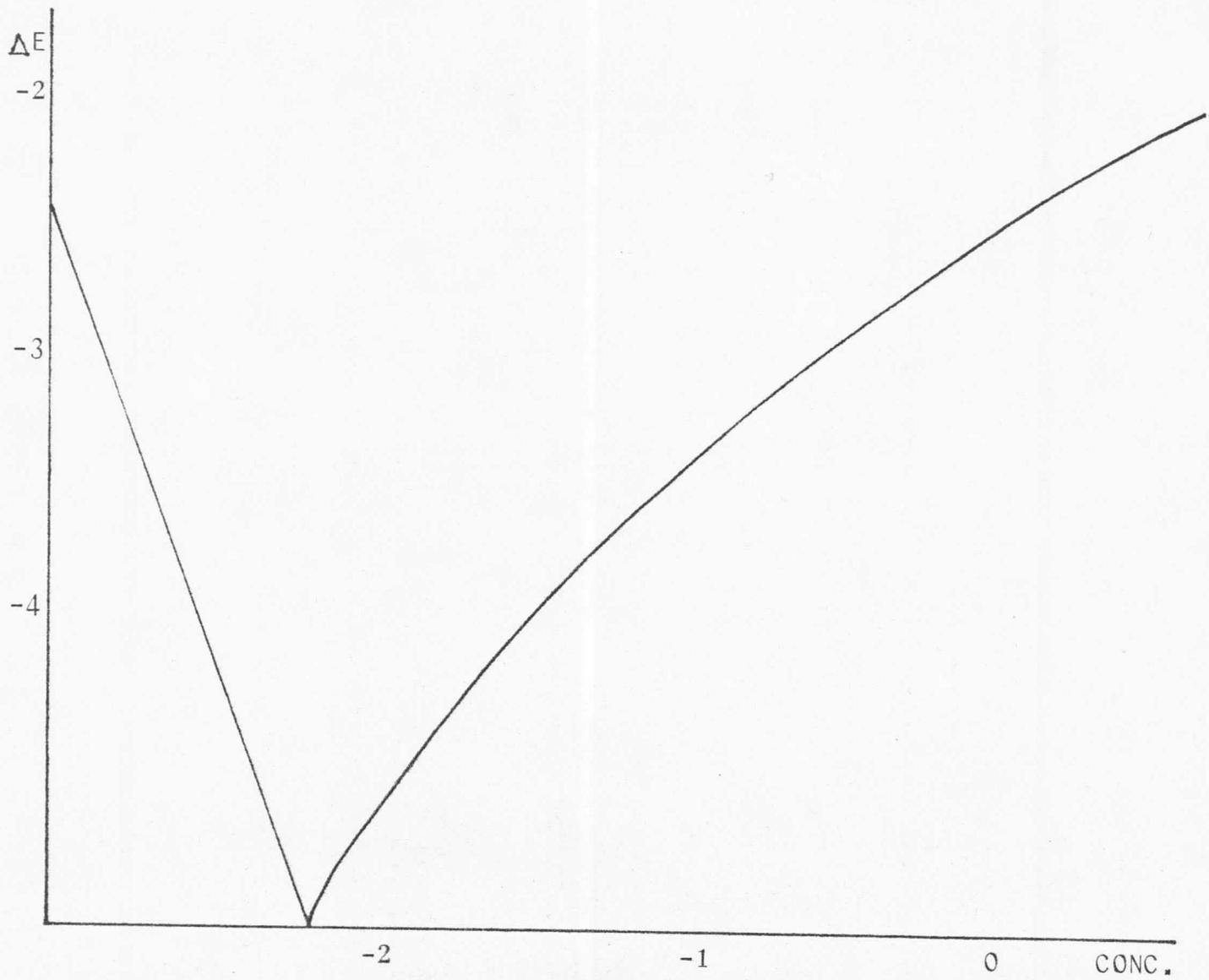
Variables tabuladas para realizar las correcciones por métodos gráficos.



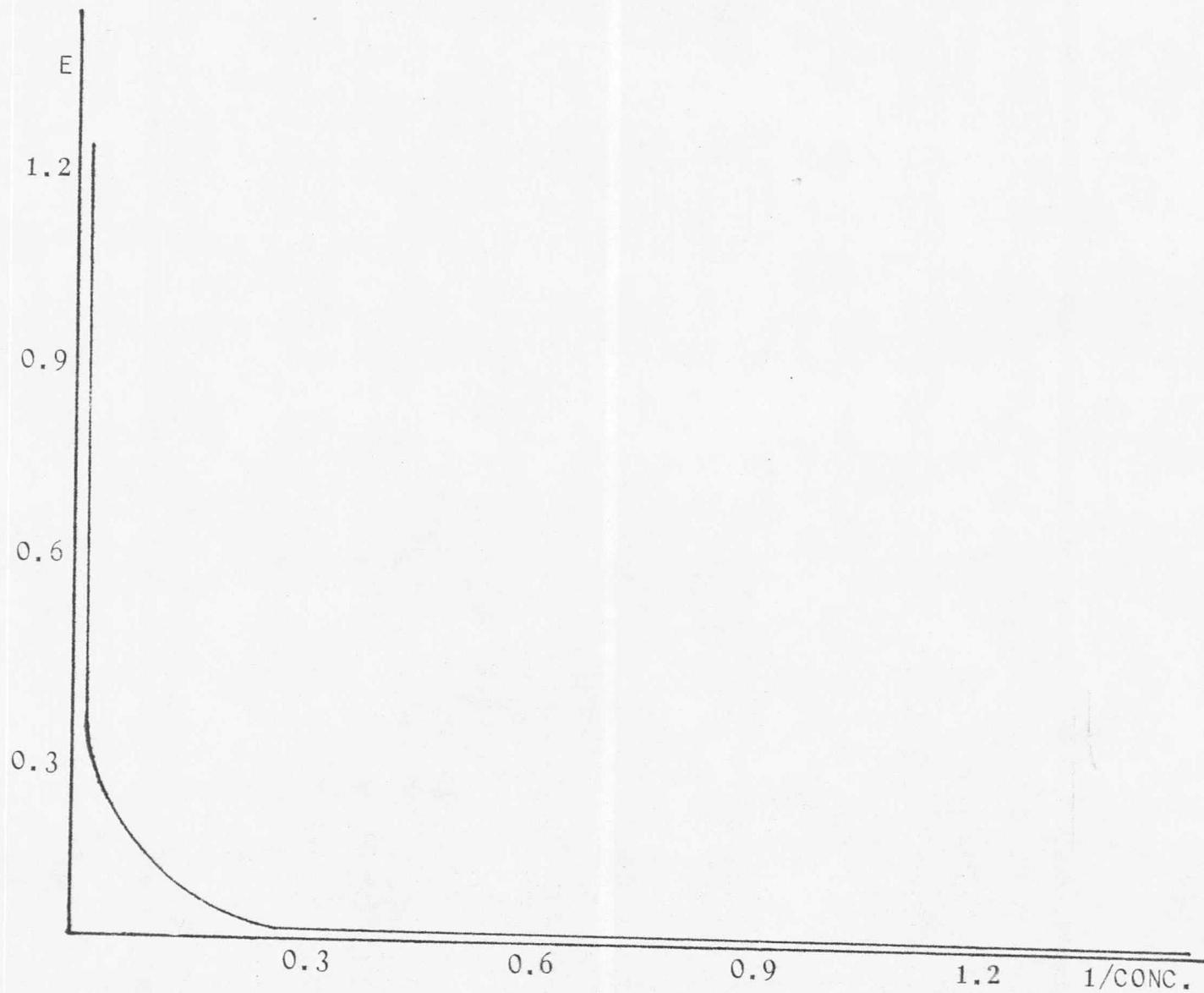
GRAFICA (5).- Variación de ΔE con la concentración.



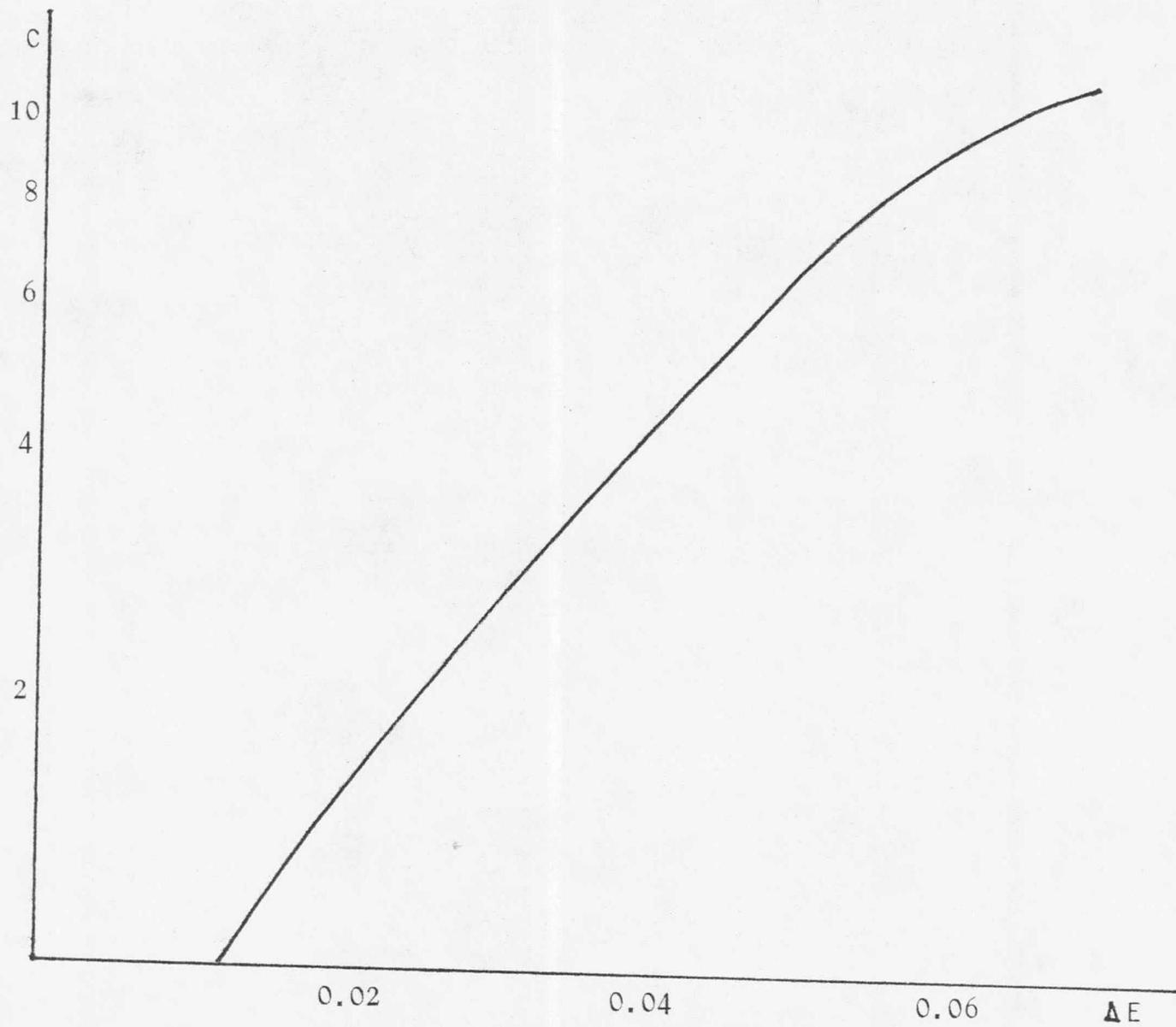
GRAFICA (6).- Variación del logaritmo de ΔE con la concentración.



GRAFICA (7).- Variación del logaritmo de ΔE con el logaritmo de la concentración.



GRAFICA (8).- Variación de E con el inverso de la concentración.



GRAFICA (9).- Variación del logaritmo de la concentración con ΔE

centraciones mayores a 0.1.

Los valores obtenidos en éste caso son:

$$\alpha = -0.1657 \quad \text{y} \quad \mu = -0.2221$$

El resultado de los cálculos realizados con éstos valores y su contrastación con los resultados obtenidos a partir de la ecuación de Nernst se muestran en la tabla 7, en donde podemos observar que los valores obtenidos a partir de la ecuación propuesta son más cercanos a los valores obtenidos mediante la ecuación de Nernst. Y para corregir la desviación que se presenta se calculó un factor para bajas concentraciones: $\frac{1.32}{C \times 10^5}$, y los resultados obtenidos al restar éste factor en nuestra ecuación se muestran en la tabla 8.

Podemos considerar después de analizar los datos que contiene la tabla 8, que hemos encontrado un modelo matemático dependiente de la concentración y que sustituye al modelo de Nernst, que era el objetivo que se perseguía, pero esto solo ha sido probado para el sistema Cobre-Sulfato de Cobre, por lo que el siguiente paso es ver si se puede generalizar el modelo. Para realizar éste paso, se tomó en consideración lo expuesto por J. Kielland (19) quien asoció a los iones metálicos de acuerdo a su actividad, y en el grupo del Cobre están el Calcio, Zinc, Estaño, Manganeso, Fierro, Niquel y Cobalto.

Antes de continuar es conveniente escribir nuestro modelo como quedó finalmente:

TABLA 7

Conc.	E_{Nernst}	$E_{\text{Ec. Prop.}}$	ΔE
1.4	0.2984	0.2982	0.0002
1.2	0.2977	0.2977	0
1.0	0.2966	0.2966	0
0.8	0.2952	0.2954	0.0002
0.6	0.2935	0.2938	0.0003
0.4	0.2913	0.2915	0.0002
0.2	0.2873	0.2876	0.0003
0.1	0.2834	0.2837	0.0003
0.02	0.2721	0.2746	0.0025
0.005	0.2619	0.2668	0.0049
0.001	0.2445	0.2577	0.0132

Valores de potencial calculados a partir de la ecuación de Nernst y de la ecuación propuesta introduciendo en ésta última los nuevos valores de α y μ , y diferencias encontradas.

TABLA 8

Conc.	E_{Nernst}	$E_{\text{Ec. Prop}}$	ΔE
1.4	0.2984	0.2982	0.0002
1.2	0.2977	0.2977	0
1.0	0.2966	0.2966	0
0.8	0.2952	0.2954	0.0002
0.6	0.2935	0.2938	0.0003
0.4	0.2913	0.2915	0.0002
0.2	0.2873	0.2876	0.0003
0.1	0.2834	0.2836	0.0002
0.02	0.2721	0.2739	0.0018
0.005	0.2619	0.2641	0.0022
0.001	0.2445	0.2445	0

Valores de potencial calculados con la ecuación de Nernst y con la ecuación propuesta corregida en su forma final, y variaciones encontradas.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log C + b \left(\alpha \log \frac{C}{nF} - \mu \log \frac{E_0}{nF} \right) - \frac{1.32}{C \times 10^5}$$

De acuerdo a Kielland, los valores de los coeficientes de actividad para diferentes concentraciones son:

C : 0.001 0.002 0.005 0.010 0.020 0.050 0.100 0.200

γ : 0.905 0.870 0.809 0.749 0.675 0.570 0.485 0.405

Para contrastar estos valores se compararon los resultados obtenidos utilizando los datos de R. Parsons (20) y los que se obtienen con los datos anteriores, la diferencia no es significativa, ya que es del orden de décimas de milivolt. Para calcular las variaciones de potencial a diferentes concentraciones se tomaron en consideración los datos proporcionados por G. Charlot (21)

	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺
E ₀	-2.87	-1.18	-0.763	-0.44	-0.277	-0.25	-0.136

A continuación se muestran los resultados obtenidos con las dos ecuaciones y las desviaciones que se presentan, para lo cual se escogieron aleatoriamente los valores de concentración, (ver tabla 9).

Se puede ver en la tabla 9 que la variación que existe, en las diferencias que presentan el nuevo modelo y la ecuación de Nernst, no es constante, ya que en algunos casos se alejan para valores de concentración bajas y en otros casos se alejan para valores de concentración altos.

TABLA 9

Ca ²⁺			Mn ²⁺			Zn ²⁺			
Conc.	E _{Nernst}	E _{Ec.Pr.}	ΔE	E _{Nernst}	E _{Ec.Pr.}	ΔE	E _{Nernst}	E _{Ec.Pr.}	ΔE
0.001	-2.959	-2.941	0.018	-1.269	-1.257	0.012	-0.852	-0.844	0.008
0.005	-2.940	-2.929	0.011	-1.250	-1.245	0.005	-0.833	-0.832	0.001
0.02	-2.925	-2.918	0.007	-1.235	-1.235	0	-0.818	-0.821	0.003
0.1	-2.908	-2.906	0.002	-1.218	-1.223	0.005	-0.801	-0.809	0.008
0.2	-2.902	-2.901	0.001	-1.212	-1.217	0.005	-0.795	-0.804	0.009

Fe ²⁺			Co ²⁺			Ni ²⁺			
Conc.	E _{Nernst}	E _{Ec.Pr.}	ΔE	E _{Nernst}	E _{Ec.Pr.}	ΔE	E _{Nernst}	E _{Ec.Pr.}	ΔE
0.001	-0.529	-0.525	0.004	-0.366	-0.365	0.001	-0.339	-0.339	0
0.005	-0.510	-0.513	0.003	-0.347	-0.353	0.006	-0.320	-0.327	0.007
0.02	-0.495	-0.502	0.007	-0.332	-0.343	0.011	-0.305	-0.316	0.011
0.1	-0.478	-0.490	0.012	-0.315	-0.330	0.015	-0.288	-0.304	0.016
0.2	-0.472	-0.485	0.013	-0.309	-0.325	0.014	-0.282	-0.299	0.017

Valores de potenciales de diferentes iones calculados con la ecuación de Nernst y la ecuación propuesta a diferentes concentraciones, y diferencias encontradas.

CONCLUSIONES

El modelo propuesto fué considerado desde un principio, como la alternativa que debfa darse de modo simple y práctico para el cálculo del potencial. Considerando ésto fué que se llegó al modelo aquí presentado.

El modelo obtenido para el sistema Cobre-Sulfato de Cobre es aceptable, si se considera el hecho de que las desviaciones se presentan con un máximo de 0.0022 volts a bajas concentraciones, que es donde generalmente se utiliza el modelo de Nernst con datos de concentración y sin tomar en cuenta los coeficientes de actividad, obteniendo resultados bastante cercanos a la realidad. Empero el problema es utilizar éste modelo a nivel general.

Para poder realizarlo, se consideró conveniente utilizar el trabajo de J. Kielland ya que simplifica el proceso por un lado y por otro las diferencias que existen si se calculan los potenciales con otros datos, son del orden de milésimas de volt. en sistemas complejos, y del orden de décimas de milivolt en nuestro caso.

En la tabla 9 se observa que las diferencias que se presentaron al contrastar nuestro modelo con la realidad, no son constantes para los diferentes sistemas, ya que en algunos casos las diferencias se presentan más agudas a bajas concentraciones y en otros a concentraciones altas.

Sin embargo, éste modelo nos permite ver que es posible encontrar una ecuación que dependa solamente de la concentración y se elimine el uso del coeficiente de actividad,

Dado que las reducciones a la ecuación de Van der Waals se realizaron antes de resolver dicha ecuación, es conveniente tratar de resolverla por series de Taylor y posteriormente reducirla en caso de ser ésto necesario, ya que probablemente de ésta manera se solucione el problema encontrado en nuestro procedimiento.

BIBLIOGRAFIA

Obras citadas:

- (1) O. LODGE, *Phil. Mag.* (5) XIX (1885)
- (2) L. KELVIN, *Phil. Mag.* XLVI p. 82 (1898)
- (3) O. LODGE, *Phil. Mag.* XLIX p. 351 (1900)
- (4) W. OSTWALD, *Z. Physik. Chem.* 2, 36, p. 370 (1888)
- (5) HELMHOLTZ, *Ann. Phys.* (2), 7, p. 337 (1869)
- (6) STERN, *Z. Elektrochem.* 30, p. 508 (1924)
- (7) G. GOUY, *Compt. Rend.*, 149, p. 645 (1909); *Ann. de Physique* (9), 7, p. 129 (1917)
D. L. CHAPMAN, *Phil. Mag.*, 25 p. 475 (1913)
- (8) W. NERNST, *Z. Physik. Chem.* 4, p. 129 (1889)
- (9) L. ANTROPOV, "Theoretical Electrochemistry"
Mir Publishers, Moscow 1972.
- (10) W. NERNST, "Theoretical Chemistry"
Mac Millan Pub., London 1923.
- (11) S. ARREHENIUS, *J. Am. Chem. Soc.* 34, p. 353 (1912)
- (12) LEHFELDT, *Phil. Mag.* (5) 48 (1899)
- (13) RICHARDSON & COMPTON, *Phil. Mag.* XXIV p. 592 (1912)
- (14) MILLIKAN, *Phys. Rev.*, VII p. 18 (1916); XVIII p. 236 (1921)
- (15) HENNINGS & KADESCH, *Phys. Rev.* VIII p. 217 (1912)
- (16) EINSTEIN, *Ann. Phys.*, 17, p. 132 (1905)

- (17) I. LANGMUIR, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* XXIX p. 125
(1916)
- (18) J. A. V. BUTLER, *Phil. Mag.* V p. 48 (1924)
- (19) J. KIELLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* Vol 59, p. 1675 (1937)
- (20) R. PARSONS, *Handbook of Electrochemical constants.*
Butterworths Scientific Publications, London 1959.
- (21) G. CHARLOT, *Oxido-reduction Potentials.*
Pergamon Press, London 1958.

Obras Consultadas:

- J. A. V. BUTLER, *Trans. Farad. Soc.* 19 part II, p. 29 (1923)
- KLEEMAN, *Phys. Review* p. 20 - 174 (1922)
- T. S. LICHT & A. J. DE BETHUNE, *J. Chem. Ed.* 34 p. 433 (1957)
- F. C. ANSON, *J. Chem. Ed.* 36 p. 394 (1959)
- G. MILAZZO, *Electrochemistry.*
Elsevier, Amsterdam 1963.
- M. DOLE, *Principios de Electroquímica experimental y teórica*
Ed. Alhambra, Madrid 1952.
- J. O' M. BOCKRIS & K. N. REDDY, *Modern Electrochemistry Vol. 2*
Plenum Press, New York 1973.
- Y. GUERASIMOV, *Curso de Química Física Vol. 2*
Editorial Mir, Moscu 1971

G. N. LEWIS & M. RANDALL, *Thermodynamics*

Mc Graw-Hill, New York 1961.

J. A. V. BUTLER, *The fundamentals of Chemical Thermodynamics*

Mac Millan Co., London 1942.

A. D. ALEKSANDROV, A. N. KOLMOGOROV, & M. A. LAURETEV, *Mathematics*

The M. I. T. Press, Cambridge Mass, 1969.

L. BOLTZMANN, *Z. Physik. Chem.* 6, p. 474 (1890)

E. RIECKE, *Z. Physik. Chem.* 6, p. 564 (1890)

H. A. LORENTZ, *Z. Physik. Chem.* 7 p. 36 (1891)

L. BOLTZMANN, *Z. Physik. Chem.* 7 p. 88 (1891)

G. JAGER, *Z. Physik. Chem.* 93 p. 275 (1917)

K. F. HERZFELD, *Annalen Physik* (4), 56 p. 133 (1918)

GURNEY & FOWLER, *Proc. Roy. Soc.* 136A, p. 378 (1932)

H. EYRING, S. GLASSTONE & K. J. LAIDLER, *J. Chem. Physics* Vol. 7
p. 1053 (1939)

DAVIES, *Electrochemistry*

Newnes, London 1967.

J. LIPKA, *Graphical and mechanical computation*

John Wiley & Sons Inc., New York 1958.

S. GLASSTONE, *The Electrochemistry of Solutions*

Van Nostrand, New York 1954.

C. D. HODGMAN, *Handbook of Chemistry and Physics*

Chemical Rubber Pub., Cleveland 1961.