

Doble capa electroquímica

Electroadсорción

Electrocapilaridad

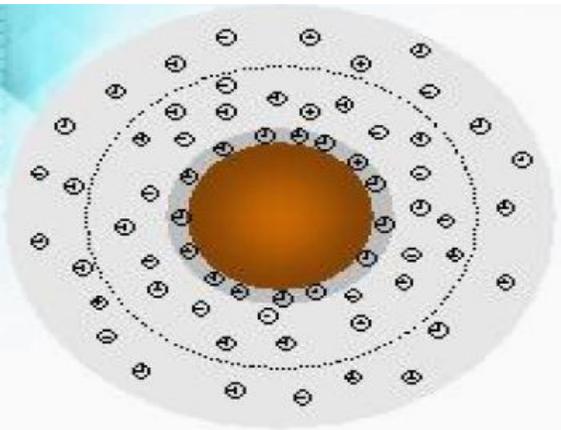
**TEORICO FUNDAMENTAL DE FISICOQUÍMICA
DE LAS INTERFASES**

Doble capa electroquímica

La **doble capa eléctrica** establece la variación del potencial eléctrico con la distancia próximo a una superficie de una interfase.

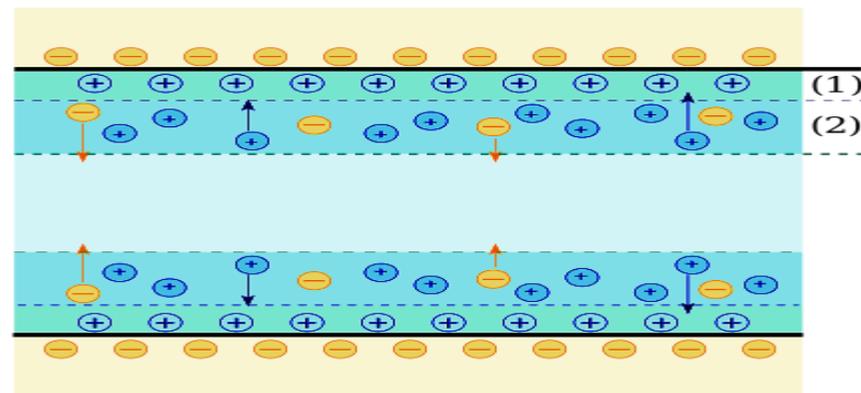
Además, describe el arreglo que presentan los iones y las moléculas de solvente en disolución al aproximarse a la superficie de un electrodo o de un ión cargado eléctricamente.

Se presentan dos capas con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular.



Adquiere gran importancia en el comportamiento de **coloides** y otras superficies en contacto con disolventes.

Uno de los principales efectos de la existencia de la doble capa en la **interfaz electrodo-solución** es la acumulación de carga o capacitancia, superpuesta a una actividad o corriente faradaica (proceso neto).



Doble capa electroquímica

FUERZAS DE VAN DER WAALS

Se reúnen con ese nombre a todas las fuerzas de corto alcance que dependen inversamente con la sexta potencia de la distancia de separación entre las partículas.

Se pueden originar fuerzas de 3 tipos:

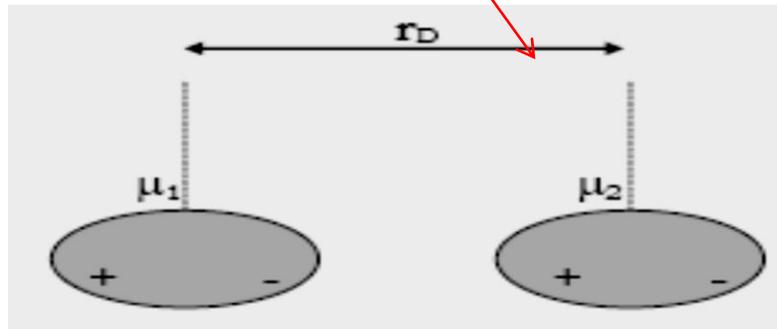
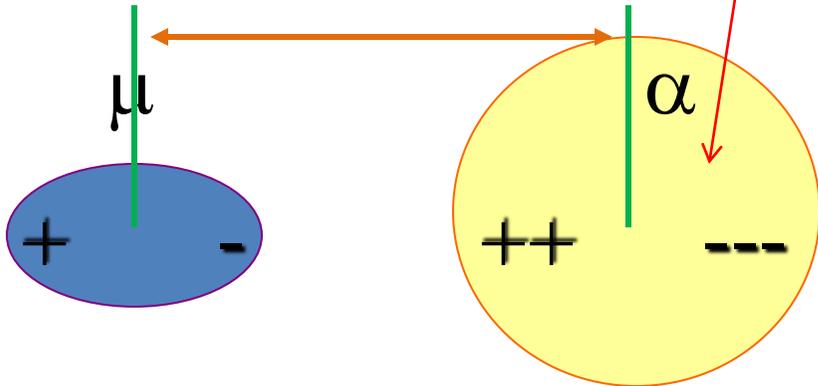
dipolo permanente - dipolo permanente (*fuerzas de Keeson*),

dipolo permanente - dipolo inducido (*fuerzas de Debye*) y

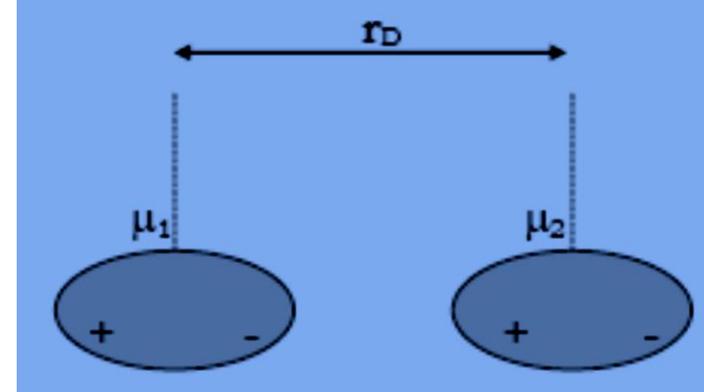
dipolo instantáneo - dipolo instantáneo inducido (*fuerzas de dispersión de London*).



Johannes Diderik van der Waals
23 de noviembre de 1837-
8 de marzo de 1923
Premio Nobel Física 1910



Doble capa electroquímica



Ley de Keeson

$$E_K = k_K \mu_1 \mu_2 / T r_D^6$$

Ley de Debye

$$E_D = k_D \mu \alpha / T r_D^6$$

son importantes en moléculas grandes polares o mezclas de disolventes polares y no polares, alpha es la polarizabilidad eléctrica.

Ley de London

$$E_L = k_L \alpha_1 \alpha_2 / T r_D^6$$



Peter Debye

24 de marzo de 1884–

2 de noviembre de 1966

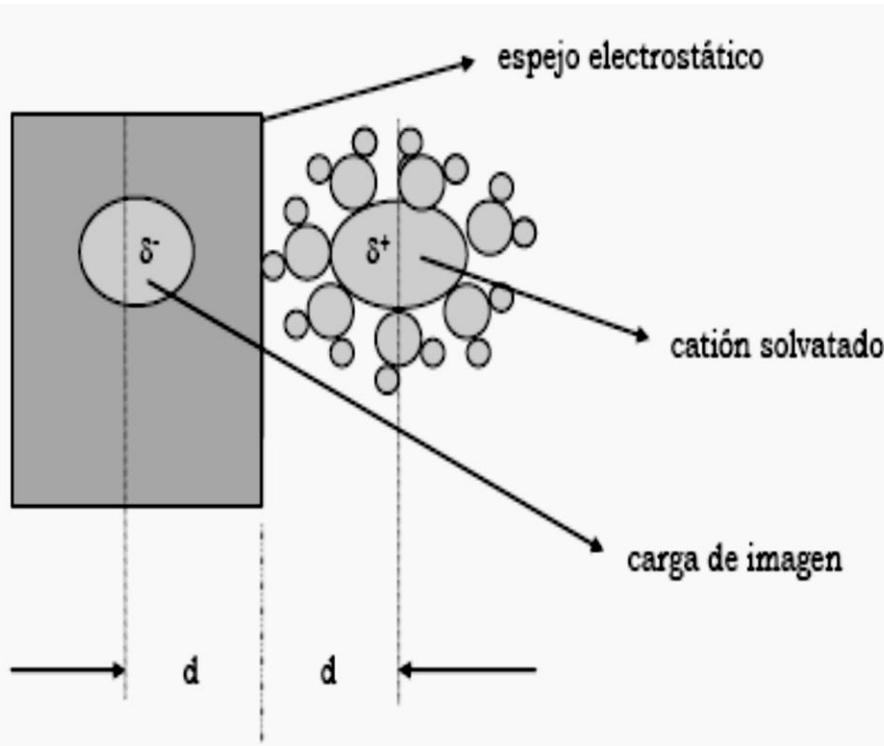
Premio Nobel Química 1936

En el momento que el dipolo instantáneo se acerque a otro dipolo, le inducirá a este último una separación de exceso de carga originando una fuerza atractiva conocida como de Fuerza de London.

Doble capa electroquímica

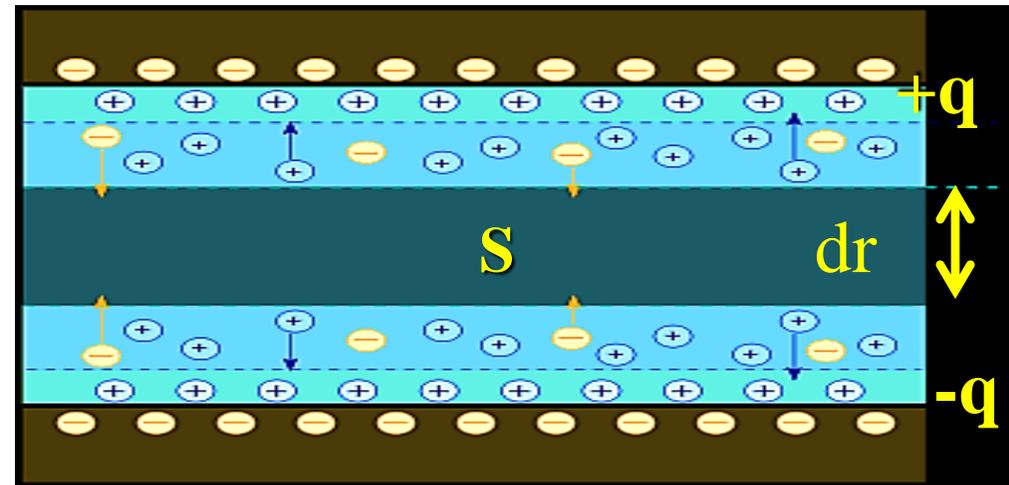
POTENCIAL y MOMENTO DIPOLAR DE UN DIPOLO

FUERZAS DE IMAGEN



$$\mu(r) = \lim_{d(r) \rightarrow 0} q(r) dr \quad (1)$$

$$\Phi(r) = \frac{-1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \iint_{dS \rightarrow 0} \mu(r) dS \quad (2)$$



El **momento dipolar** de doble capa eléctrica tiene mucha importancia en los estudios de la membrana plasmática en biofísica celular. Su definición operacional viene dada por (1) y el **potencial** que genera una capa doble por (2). Este potencial de doble capa es discontinuo cuando se atraviesa la capa, en cambio su derivada normal es continua. Esto es todo lo opuesto a lo que ocurre en la capa simple donde el **potencial es continuo** y la derivada normal es proporcional a la carga libre superficial.

Desarrollo histórico de los modelos de la doble capa eléctrica



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz

31 de agosto de 1821–
8 de setiembre de 1894

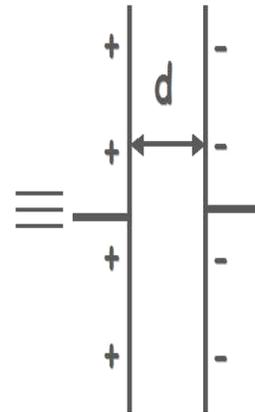
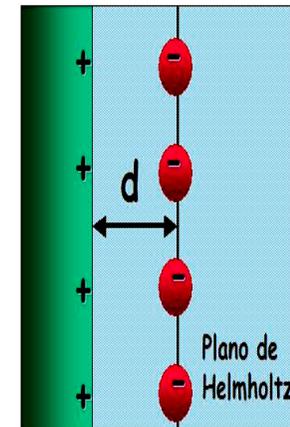
El primer modelo de la doble capa eléctrica se atribuye normalmente a **Helmholtz** en 1879.

Trató la doble capa eléctrica desde un punto de vista físico-matemático como un condensador, basado en un modelo físico en el que una capa de iones se encuentra fija en la superficie.

Helmholtz imaginó que iones sodio (Na^+) estaban alineados con una capa de solvatación intacta en la superficie del electrodo y que sus cargas estaban compensadas en número de **electrones** del lado opuesto.

La Teoría moderna propone la existencia de una capa de solvente sobre la superficie del electrodo e **iones adsorbidos** (Plano interno de Helmholtz, IHP), seguida de una capa de iones con su coraza de solvatación intacta (Plano externo de Helmholtz, OHP), de tal forma que las cargas iónicas en la solución son compensadas por cargas opuestas en la superficie del electrodo.

Electrodo Disolución

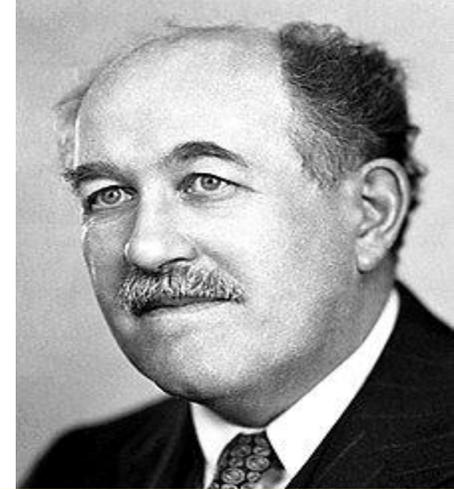


$$C_{\text{doblec}} = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{T,P,X} = \frac{q_+}{E} = \left| \frac{q_-}{E} \right|$$

$$C_{\text{doblec}} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{4 \pi d}$$

Descripción de la Doble capa electroquímica

De acuerdo con la ecuación de Helmholtz la capacidad de la doble capa debería ser independiente del potencial. Sin embargo, experimentalmente puede verificarse que no solo existe una dependencia, sino que también varía de acuerdo a la **concentración iónica** de la solución y la **naturaleza** de sus componentes. Todo lo anterior indica que el modelo presenta inconsistencias con la realidad por lo que deben ser tenido en cuenta estos factores.



Otto Stern
17 de febrero de 1888–
17 de agosto de 1969
Premio Nobel Física 1943

Más tarde **Gouy** y **Chapman** (entre los años 1910 y 1913) aportaron una serie de modificaciones al considerar que los iones se acomodan a lo largo de un espesor de solución finito conocido como la capa difusa, ligada a la agitación térmica y con la función de balancear la carga del electrodo.

El modelo de **GOUY-CHAPMAN** supone un potencial eléctrico pequeño y una concentración iónica baja.

En este modelo el potencial superficial disminuye exponencialmente debido a la adsorción de los contraiones presentes en la disolución.

Posteriormente el modelo de **Stern** (1924) combina la capa adsorbida de **Helmholtz** con la capa difusa de **Gouy-Chapman**.



Louis Georges Gouy
19 de febrero de 1854–
27 de enero de 1926

Modelo de capa difusa Gouy y Chapman

De acuerdo con **Chapman** debe existir un equilibrio entre la fuerza osmótica y la eléctrica de los iones para lograr la estabilidad de la doble capa.

La presión osmótica que ejercen los iones sobre la doble capa sería la fuerza motriz destructora de la estructura rígida de la doble capa del lado del electrolito.

Si el electrolito posee una densidad de carga ρ (C cm^{-3}) bajo un potencial eléctrico en solución $\Phi(V)$, podemos considerar que la relación entre la diferencia de potencial $\Delta\Phi$ entre la doble capa y el seno del electrolito con ρ viene dada por la distribución estadística de **Maxwell-**

Boltzmann:

$$\rho = F \sum_i Z_i C_i^o \exp \left(\frac{-Z_i F \Delta\Phi}{RT} \right)$$

donde C_i^o es la concentración iónica en el seno de la disolución con estados de oxidación Z_i .

Para un dieléctrico de iones se cumple la **Ecuación de Poisson** en un espacio de coordenadas x, y, z , porque estarían entre placas planas paralelas:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

$$\nabla^2 \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$



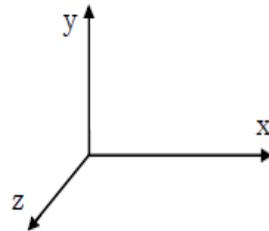
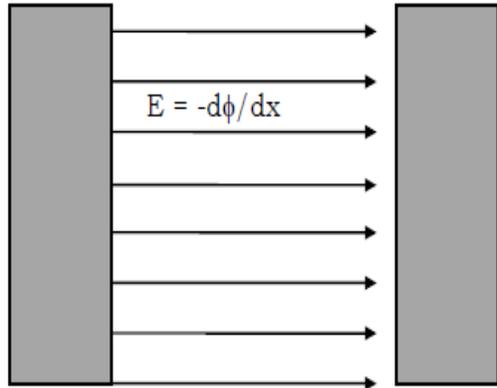
Ludwig Boltzmann
20 de febrero de 1844-
5 de setiembre de 1906



Modelo de capa difusa Gouy y Chapman

Sustituyendo Maxwell-Boltzmann en Poisson en 1 dim:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{4\pi F}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i Z_i C_i^o \exp\left(\frac{-Z_i F \Delta\Phi}{RT}\right)$$



Siméon Denis Poisson
21 de junio de 1781–
25 de abril de 1840

$$\exp\left(\frac{-Z_i F \Delta\Phi}{RT}\right) \ll 1 \approx \left(1 - \frac{Z_i F \Delta\Phi}{RT}\right)$$

Para potenciales pequeños se puede linealizar la exponencial:

Pero como se debe cumplir en todo momento la **condición de electroneutralidad**, la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi F}{\epsilon\epsilon_0} \left[\sum_i Z_i C_i^o - \sum_i \left(\frac{Z_i^2 C_i^o F \Delta\Phi}{RT} \right) \right]$$

$$\sum_i Z_i C_i^o = 0$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi F^2}{\epsilon\epsilon_0 RT} \sum_i Z_i^2 C_i^o \Phi$$

Modelo de capa difusa Gouy y Chapman

La derivada segunda del potencial en la doble capa debería ser dimensionalmente equivalente al segundo miembro de la ecuación en rojo, por lo que el producto

$$\frac{4 \pi F^2 \sum Z_i^2 C_i^o}{\epsilon \epsilon_o RT}$$

--debe tener unidades del recíproco del cuadrado de la distancia.

El factor que multiplica a Φ responde al recíproco del cuadrado de una distancia, por lo que definiremos; **longitud recíproca de Debye** (χ) para la doble capa a:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{4 \pi F^2}{\epsilon \epsilon_o RT} \sum_i Z_i^2 C_i^o \Phi$$

$$\chi \equiv \sqrt{\frac{4 \pi F^2 \sum Z_i^2 C_i^o}{\epsilon \epsilon_o RT}}$$

La sustitución de χ permite simplificar la expresión de Poisson y calcula el potencial de la doble capa simplemente integrando dos veces.

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \chi^2 \Phi$$



$$\Delta \Phi = \zeta e^{-\chi x}$$

Siendo ζ una constante de doble integración

Se define ζ como el **potencial de la capa difusa de la doble capa** para la superficie del electrodo ($x = 0$) y se conoce como **potencial zeta**. Es característico de la doble capa difusa y tiene relación con la mínima distancia de acercamiento de los iones solvatados a la superficie del electrodo.

La **capacidad diferencial** de la capa difusa corresponde a la carga acumulada bajo el potencial ζ desde $x = 0$ a la distancia de la **capa difusa**, χ^{-1} . Definimos σ a la **densidad superficial de carga**, como la carga q por unidad de área de electrodo, membrana o doble capa.

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{p, T, x} \longrightarrow C = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \right)_{p, T, x} \approx \sigma / \zeta$$

Calcularemos σ por integración de toda la carga acumulada desde la capa difusa, χ^{-1} al seno de la solución.

$$\sigma = \frac{-\epsilon\epsilon_0\chi\zeta}{4\pi A}$$

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0\chi}{4\pi A}$$

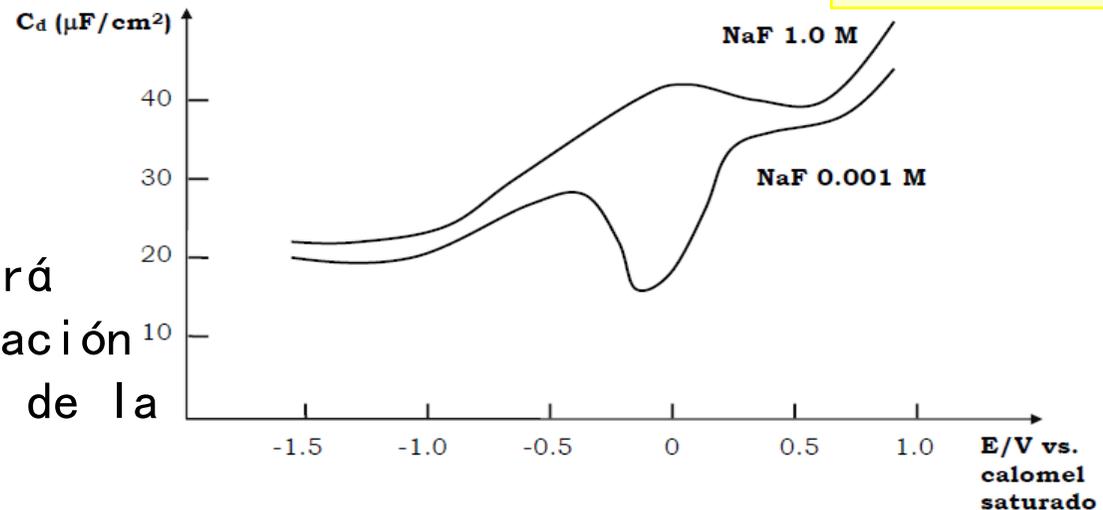
Entonces la capacidad **C** será **independiente del potencial**:

La capacidad **C** general se obtiene sustituyendo el valor de χ :

$$\chi = \left(\frac{4\pi F^2 \sum Z_i^2 C_i^o}{\epsilon\epsilon_0 RT} \right)^{1/2}$$

$$C = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 F^2 \sum Z_i^2 C_i^o}{4\pi RT}}$$

Entonces la capacidad **C** será dependiente de la concentración de las especies en el seno de la disolución y su carga



Descripción de la Doble capa electroquímica

En el modelo de **Stern** (1924) se incorpora tanto la capa rígida como la difusa pero se utilizan las aproximaciones siguientes:

- Los iones son considerados como cargas puntuales (puntiformes)
- Sólo las interacciones coulombianas son significativas (no hay fuerzas de van der Waals)
- La permitividad eléctrica es constante en el interior de la doble capa
- El disolvente es uniforme a escala atómica.

Stern propuso tomar a la doble capa como una conjunción de una doble capa compacta de Helmholtz de capacidad **C_c** y una doble capa difusa de capacidad **C_d** una a continuación de otra.

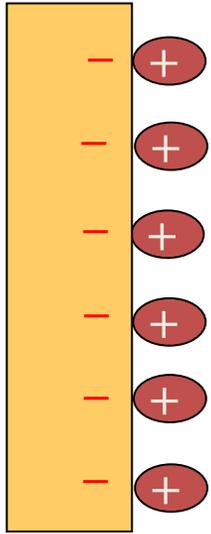
En este modelo se propone la conexión en serie de ambos condensadores, por lo que se cumplirá que:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \longrightarrow \frac{1}{C} = \frac{4\pi d}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{4\pi A}{\epsilon\epsilon_0 \chi}$$

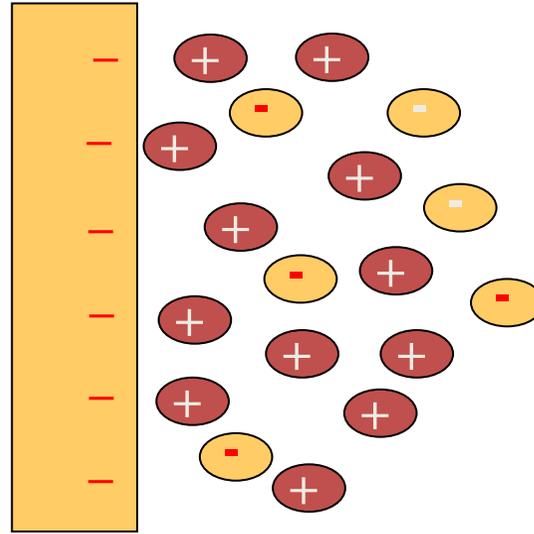
Siendo **d** el espesor de la doble capa compacta de Helmholtz y **A** el área de la capa difusa de Gouy-Chapman

El modelo de **Grahame** (1947) permite incluir además el estudio de la **adsorción específica de los aniones** como determinante del potencial en la doble capa. Esto permite interpretar como varía el potencial eléctrico desde la superficie metálica hasta el seno de la disolución.

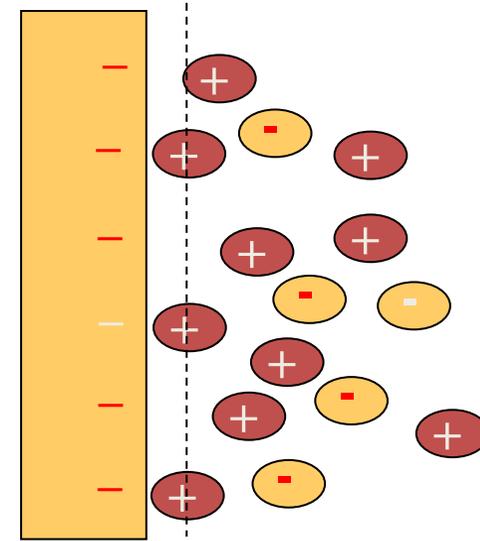
Modelos antiguos de la doble capa eléctrica



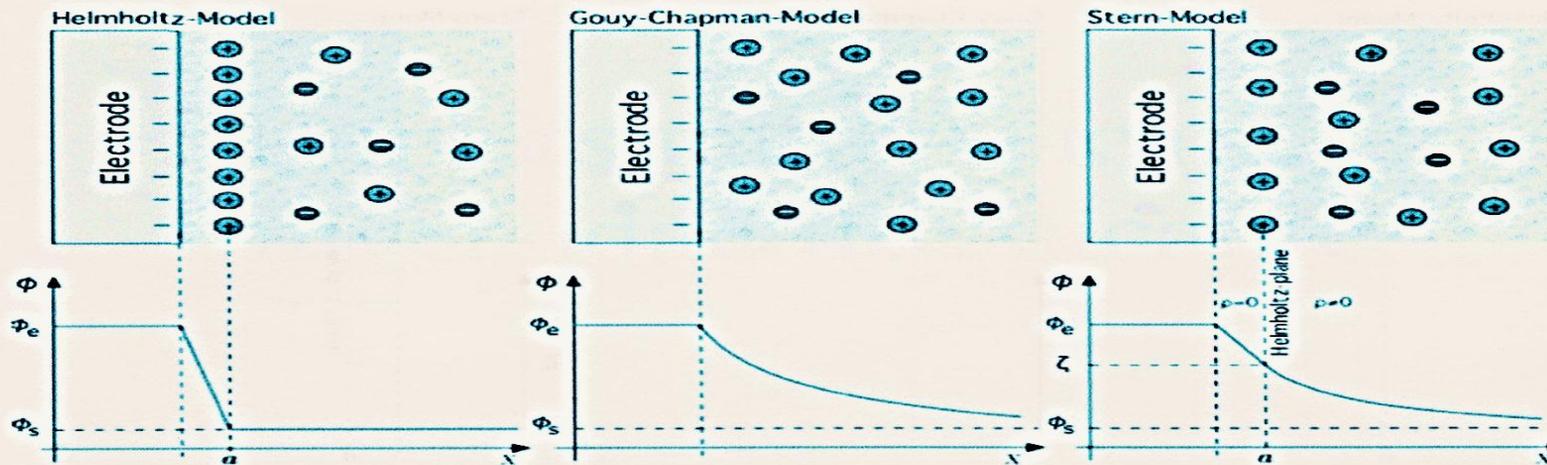
Helmholtz
(1879)



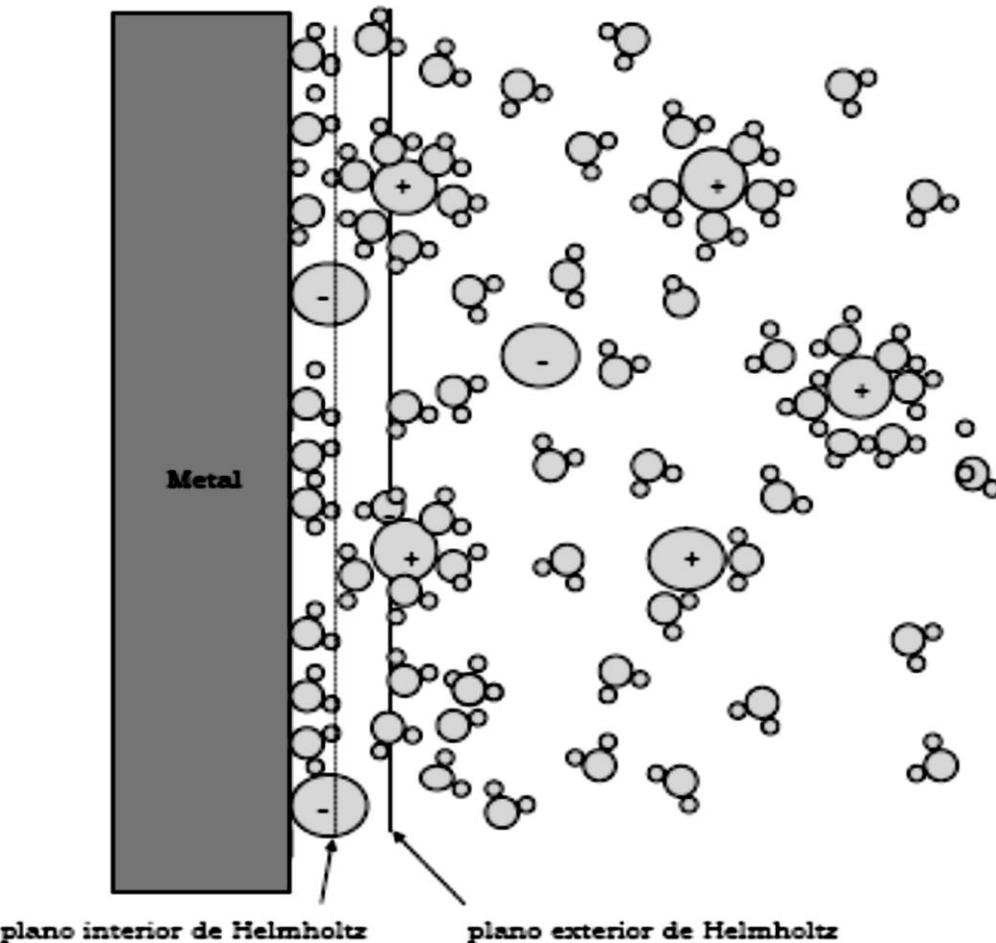
Gouy-Chapman
(1910-1913)



Stern
(1924)



Modelo de la doble capa de Bockris–Devanathan–Müller



Este modelo es el más actual (1963) e introduce los conceptos anteriores en conjunto con el de **adsorción específica iónica de Grahame**, con las consiguientes ecuaciones que los gobiernan.

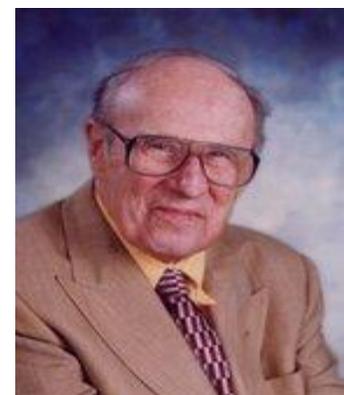
Se requiere la formalización de **adsorción** que la dictaremos en este Capítulo, más adelante, por lo tanto no indicaremos conocimiento cuantitativo.

La teoría distingue en esos cálculos 2 planos diferentes;

IHP Plano interior de Helmholtz— lugar geométrico que une los centros de iones no solvatados.

OHP Plano exterior de Helmholtz— lugar geométrico que une los centros de iones con aguas de hidratación.

Modelo de la doble capa de Bockris–Devanathan–Müller



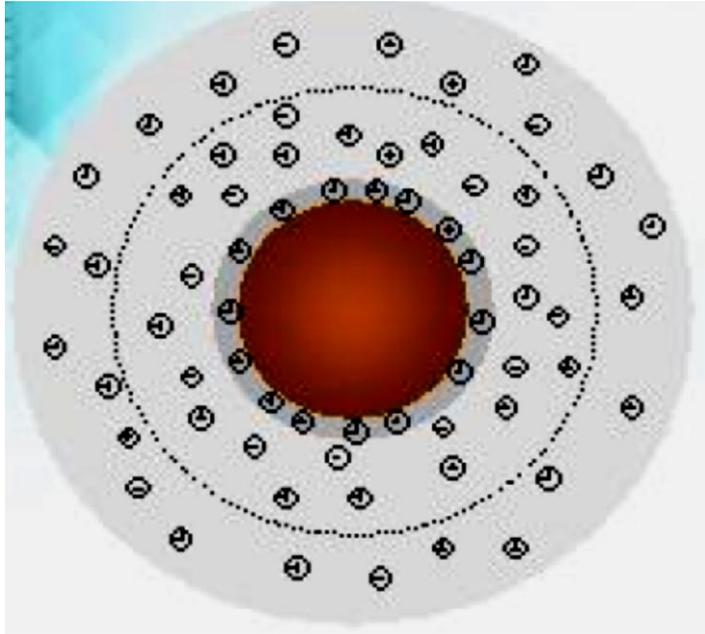
John O´M. Bockris
23 de enero de 1923–
7 de julio de 2013

La doble capa influye en las reacciones electroquímicas pues:

- Sus propiedades son muy diferentes a las del resto de la disolución, pudiéndose alcanzar valores del campo eléctrico del orden de 10^7 V/cm, campo ante el que la mayor parte de las moléculas experimenta alguna transformación.
- La reacción depende de la diferencia de potencial en la interfase electrodo- disolución, y dicha d.d.p. depende de la composición y estructura de la doble capa.
- Los “ladrillos” de la doble capa son los iones del **electrolito soporte** y las “vigas estructurales” la interfase con los iones específicamente adsorbidos.

Sin embargo, la doble capa apenas influye en la **transferencia de materia** disolución-electrodo-disolución, pero si en el valor final de las propiedades eléctricas como carga, corriente y capacidad.

Modelo de la doble capa para iones o macromoléculas cargadas



Como definimos la **doble capa eléctrica** establece la variación del potencial eléctrico con la distancia en una interfase.

Hay un punto de la capa difusa donde la carga de la partícula no se hace sentir más; se lo denomina **punto de neutralidad**.

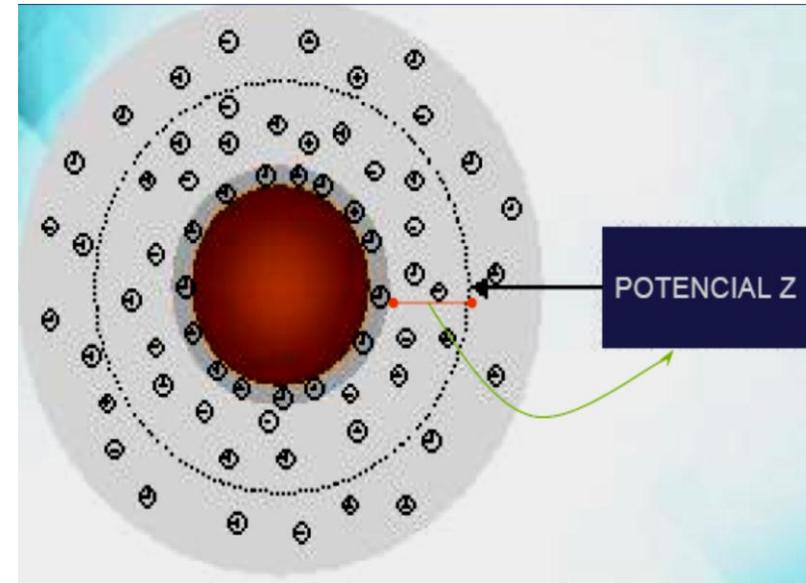
La resultante de la capa difusa es de la misma magnitud pero de signo contrario a la capa fuertemente adherida o fija.

Como no se puede medir la carga de la partícula, se mide la diferencia de potencial que hay entre la zona de separación de la capa fija y de la capa difusa, y el punto de neutralidad.

A ese potencial se lo denomina **potencial ζ** , y es la verdadera estimación de la carga de la partícula.

Esto tiene importancia para partículas coloidales y lo veremos en dicho capítulo.

POTENCIAL Zeta o ζ



POTENCIAL ζ , PUNTO y pH DE CARGA CERO

El pH de carga cero (pzc) es un concepto relacionado con el fenómeno de complejación y de adsorción. Describe las condiciones cuando la densidad de carga eléctrica en una superficie es cero.

Se determina usualmente en relación al pH de un electrolito y a la naturaleza de la interfase. Muchas veces simplemente se lo asigna a un sustrato dado o a una partícula coloidal.

Por ejemplo, el pH de carga cero del FeOOH es 9 (o sea es el pH al cual el sólido se encuentra sumergido en un electrolito que exhibe carga nula en la superficie). El valor del pH como único descriptor del pzc del sistema solo tiene sentido cuando H^+/OH^- son los iones que determinan el cambio de potencial en la superficie.

La carga en una superficie de cristales de AgI puede determinarse por la concentración de iones I^- en disolución por encima del cristal. Entonces, el pzc es el valor en el cual la superficie de AgI será descrita por la concentración de ión I^- en solución en valor negativo de logaritmo decimal (pI^-). En este caso tenemos un punto de carga nula.

En caso general cuando el pH es menor que el valor de pzc, el sistema se dice que se encuentra «por debajo de pzc». Esto significa que el agua acídica dona mayor cantidad de protones que los grupos hidróxido y entonces la superficie adsorbente de AgI se encuentra positivamente cargada atrayendo aniones. Contrariamente, «por encima del pzc», la superficie se encuentra negativamente cargada y atrae cationes.

PUNTO DE CARGA CERO

El **punto de carga cero** es importante en Química Ambiental ya que determina cuán fácilmente un sustrato es capaz de adsorber iones contaminantes. La flotación de minerales sobre todo los sulfurados queda definida por estas propiedades.

En el **pzc**, el sistema coloidal exhibe carga nula externamente y se encuentra en el que llamamos **potencial ζ** donde las partículas se mantienen estacionarias en un campo eléctrico. Hay una mínima estabilidad (exhiben una máxima velocidad de coagulación / floculación), máxima solubilidad de la fase sólida y máxima viscosidad de la dispersión formada.

El **pzc** se obtiene mediante **titulaciones ácido-base** o de **complejación** para sustancias orgánicas o de **precipitación** para halogenuros en la dispersión coloidal. Por otro lado se mide el pH de la suspensión. Varias titulaciones se requieren para diferenciar **pzc** del **punto isoeléctrico (iep)**, ya que éste se refiere a la presencia de otras sustancias como el ejemplo del I^- usando diferentes electrolitos.

Los dos gráficos de relación de concentraciones entre **ácido/base vs. pH** y **pH vs. potencial ζ** , permite obtener el **pzc** de la intersección de las dos líneas.

PUNTO DE CARGA CERO en flotación de minerales

- 1. En el caso de sólidos iónicos, como BaSO_4 , CaF_2 , AgI y Ag_2S , los iones de la red son considerados como iones determinantes de potencial. En el caso del AgI , los iones determinantes de potencial son Ag^+ e I^- .
- 2. En el caso de los minerales como hidróxidos u óxidos, los iones determinantes de potencial son H^+ y OH^- .
- 3. Para sólidos, como calcita, CaCO_3 , los iones determinantes de potencial son Ca^{2+} y $\text{CO}_3^{=}$, y también H^+ , OH^- y HCO_3^- .
- 4. En el caso de los minerales tipo silicatos, tales como arcillas y micas, los cuales tienen estructuras de capas, son cargados negativamente en la mayoría de las condiciones naturales, debido a la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en la sílica tetrahédrica, o, Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octahédrica de la red del cristal.

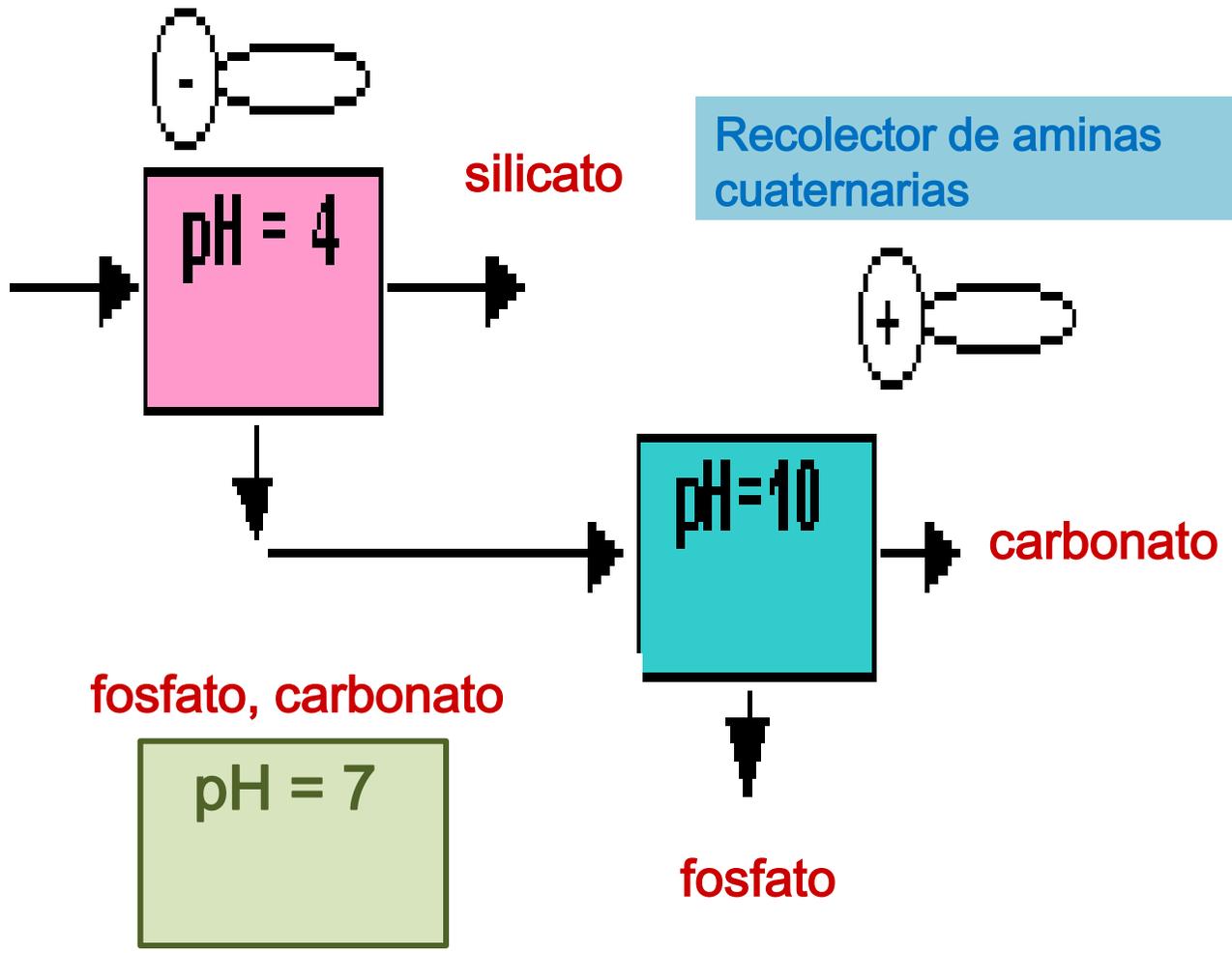
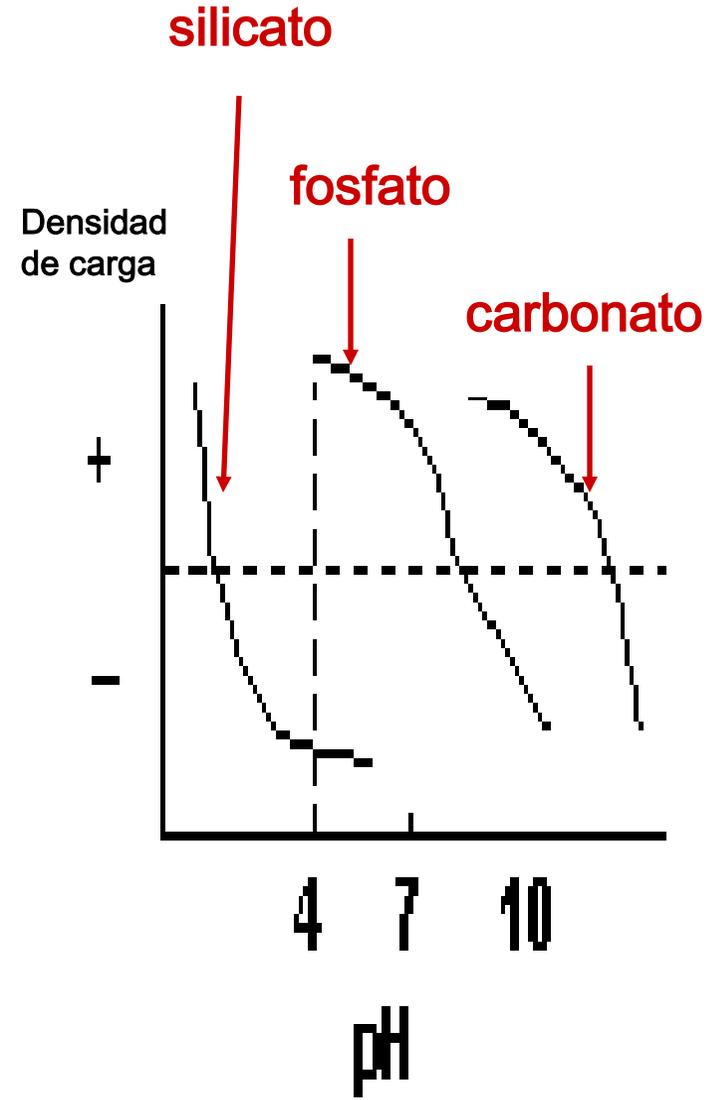
ÓXIDO	pH carga nula
SiO_2 , silice gel	1-2
SiO_2 , cuarzo-alfa	2-3
SnO_2 , casiterita	4.5
ZrO_2 , zircón	4
TiO_2 , rutilo	5.8-6.7
Fe_2O_3 , hematita natural	4.8-6.7
Fe_2O_3 , hematita sintética	8.6
FeOOH , goethita	6.8
Al_2O_3 , corindón	9.1
MgO , magnesita	12

PUNTO DE CARGA CERO en residuos de industrias

Columnas de intercambio silicatos, fosfatos, carbonatos, etc

Recolector de ácidos grasos aniónicos

Recolector de aminas cuaternarias



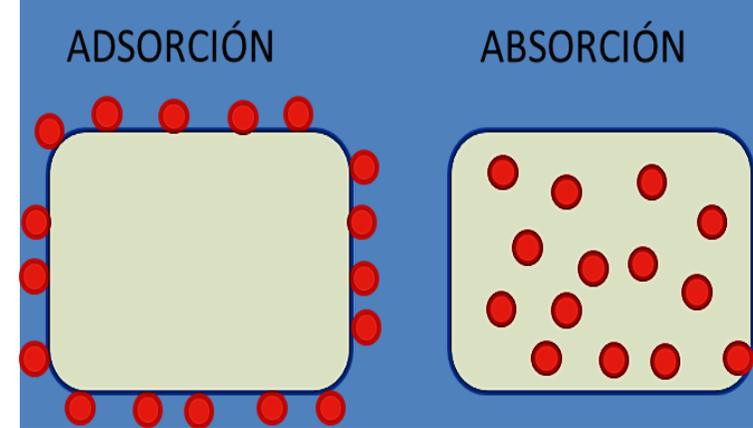
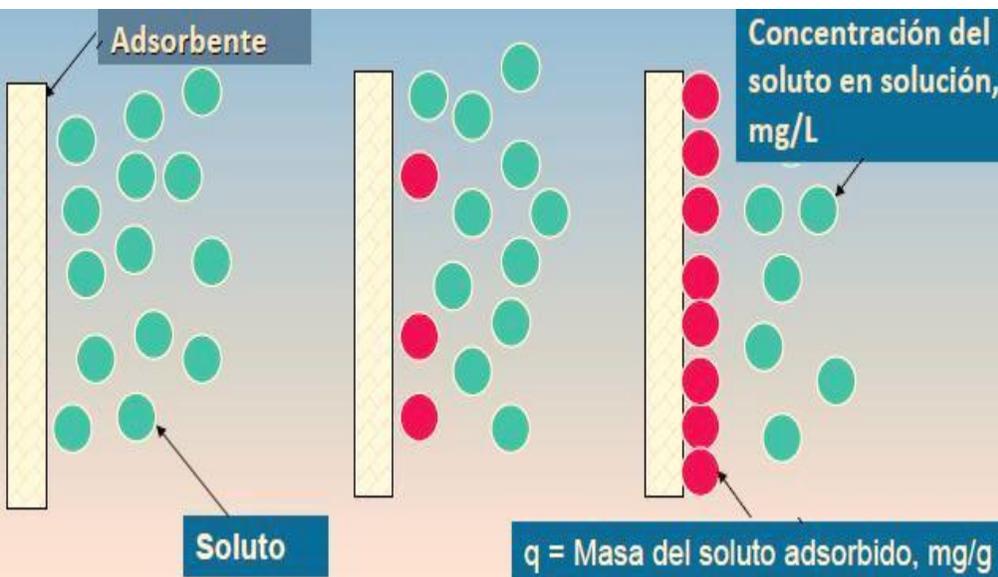
Fenómenos de adsorción

Diferencias con el proceso volumétrico de **absorción**.

La **adsorción** se define como la acumulación o exceso de partículas sobre un sólido, interfase o membrana que excede la esperada desde la solución o gas o vapor.

El proceso opuesto se llama **desorción**.

Se ve influenciado por la temperatura y la concentración (presión) de la especie en la solución o la fase gaseosa que se encuentre.



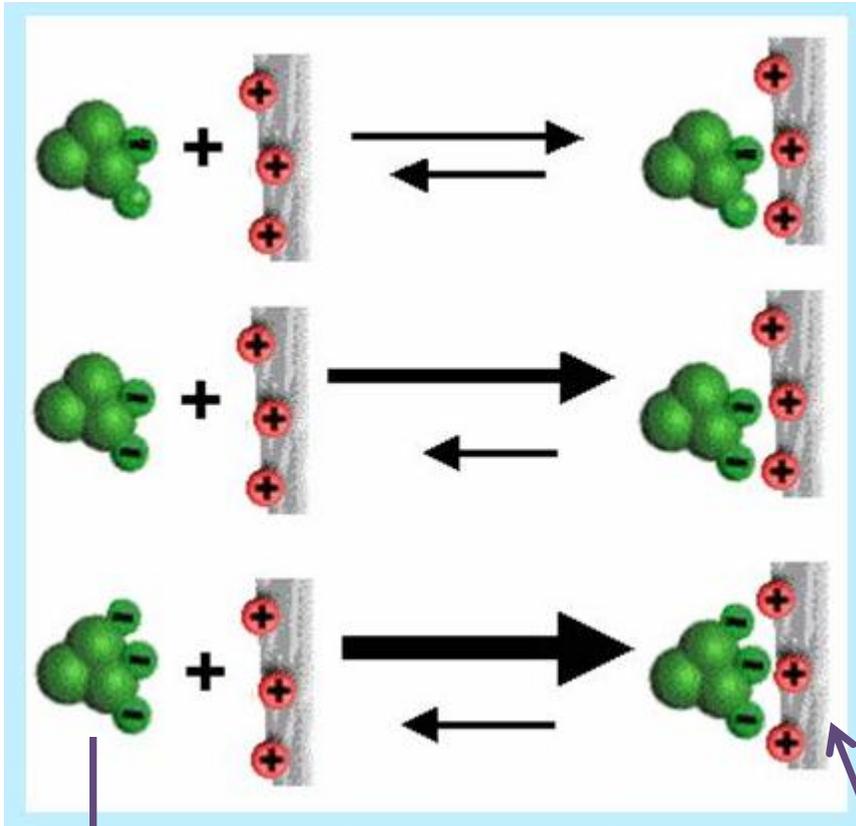
Exceso superficial (Γ_i) es el número de especies i en exceso por unidad de superficie real con respecto al seno de la disolución.

$$\Gamma_i = \int d \left(\frac{n_i}{A} \right) \approx 10^{14} \text{ atomos / cm}^2$$

Los límites de integración son los del número de especies en la superficie (n_i) y en el seno de la disolución (n_i^o).

$$\Gamma_i = \frac{n_i - n_i^o}{A}$$

adsorción

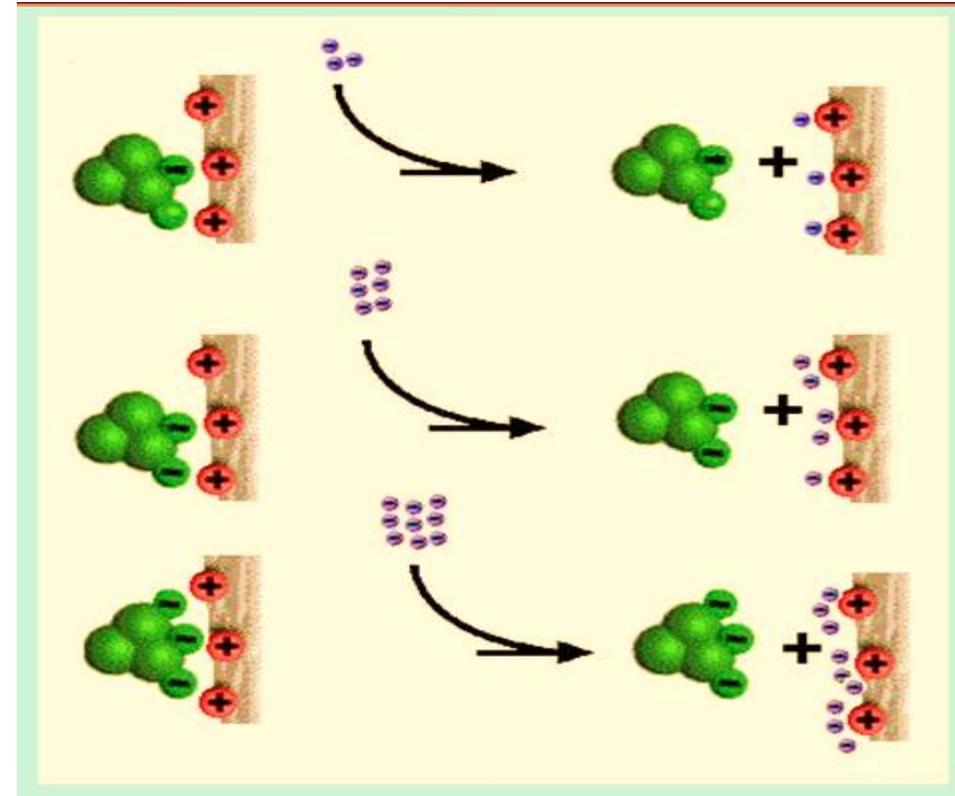


Proteínas con aminoácidos cargados

Intercambiador

La fuerza de **adsorción** aumenta con la carga y depende del **pH** y de cada tipo de proteína.

desorción



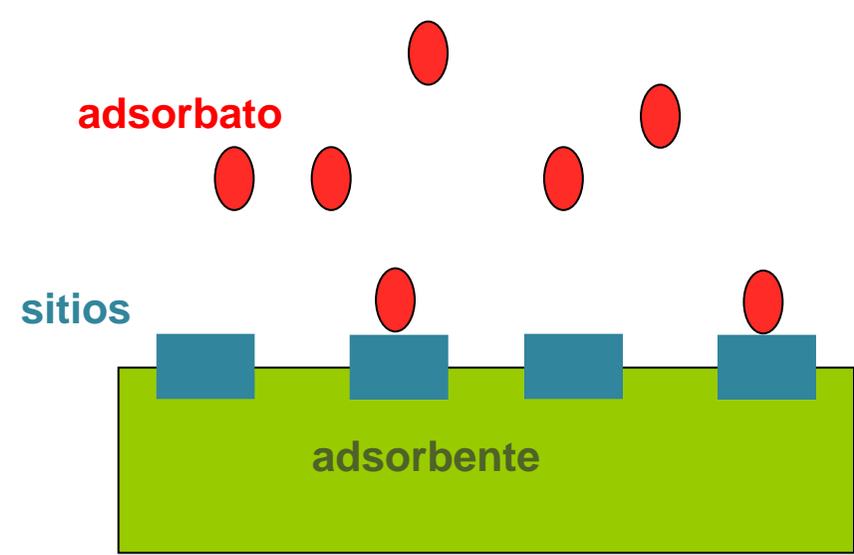
Para realizar la **desorción** se puede cambiar el **pH** o agregar otro ión que se adsorba más fácilmente como el NaCl que no cambia el **pH**.

Fenómenos de adsorción

Recubrimiento superficial (θ_i) se define para tener una magnitud que varíe entre 0 y 1. θ_i de una especie i en una superficie o electrodo es el exceso superficial respecto el de saturación:

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^{sat}}$$

θ_i es una propiedad dependiente de la naturaleza del adsorbente y adsorbato, temperatura, presión, composición del electrolito, gas o vapor y el **potencial de electrodo** (si es que lo hay).



Isotermas de adsorción

Los procesos que transcurren a temperatura constante (**isotermas**) son de mucha aplicabilidad para describir el sistema. La **isoterma** de adsorción más simple es la de **Henry**, con proporcionalidad entre la cantidad en la superficie y en el seno del recinto:

$$\Gamma_i = a_i^o \exp \left(\frac{-\Delta \bar{G}_{ads}^o}{RT} \right)$$

Isoterma de Henry

$\Delta \bar{G}_{ads}^o$ es el cambio de energía libre de adsorción electroquímica en el estado standard, $\bar{G}^o_{superficie} - \bar{G}^o_{solución}$.

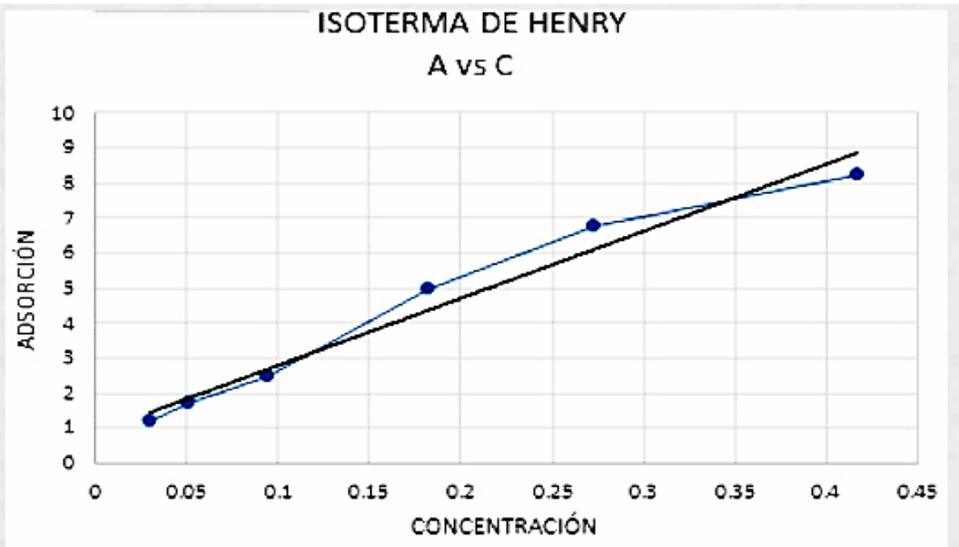
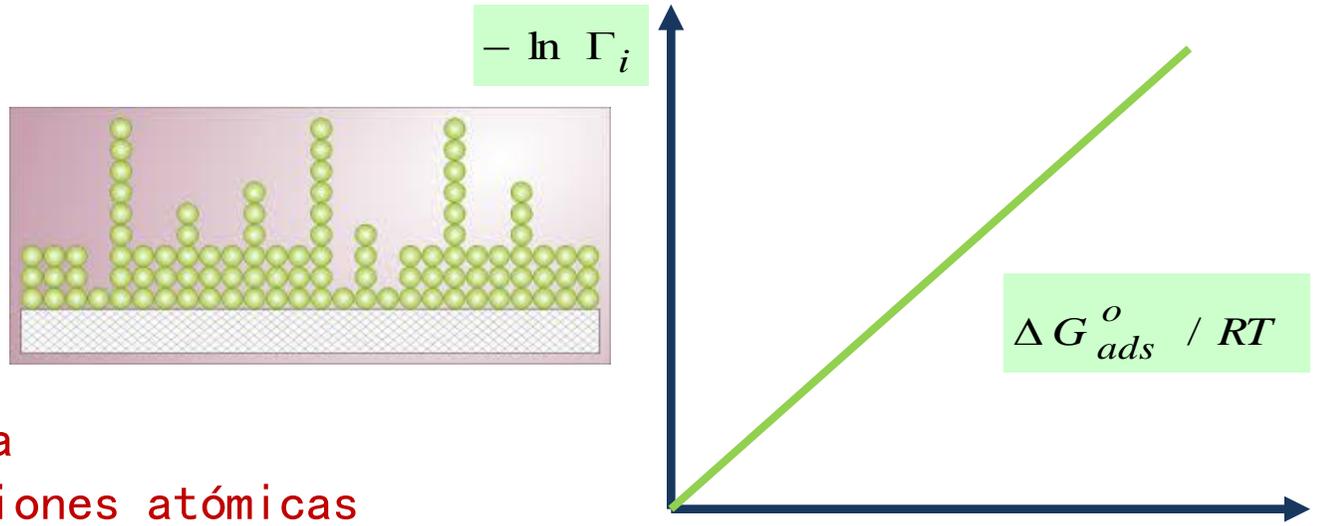
Fenómenos de adsorción

La adsorción por isoterma de Henry indica que los procesos que transcurren con proporcionalidad entre ambas concentraciones superficial y volumétrica:

$$\Gamma_i = a_i^o e^{-\Delta G_{ads}^o / RT}$$

Condiciones:

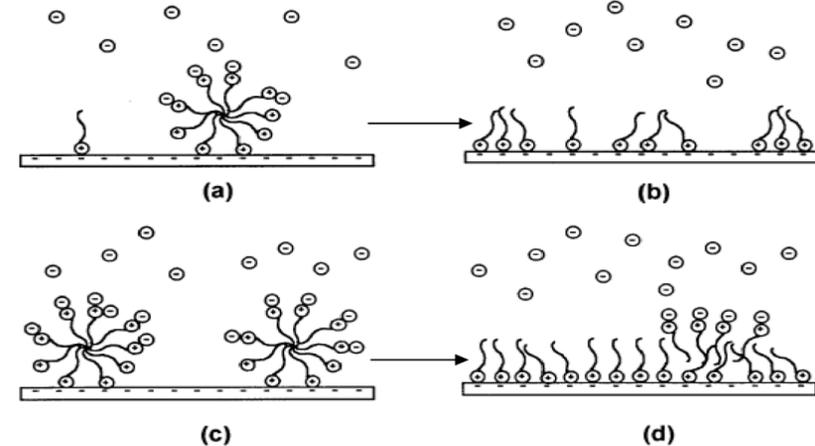
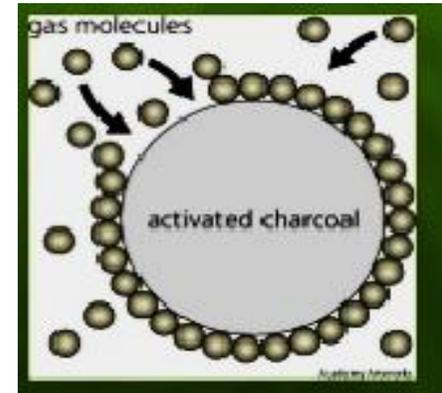
- 1.- Superficie lisa
- 2.- Adsorción irrestricta
- 3.- Ausencia de interacciones atómicas



William Henry
12 de diciembre de 1774–
2 de setiembre de 1836

Fenómenos de adsorción (física, química, electroquímica)

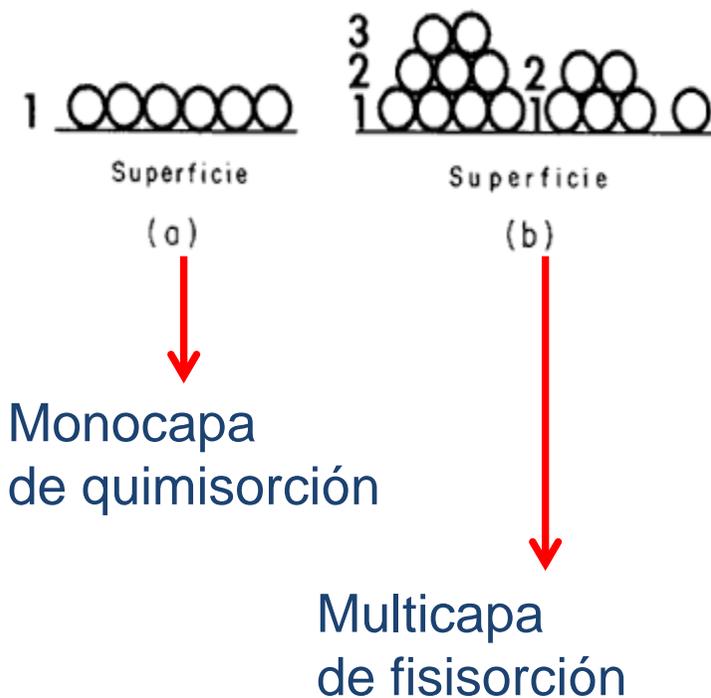
- La adsorción es la interacción por afinidad específica de especies de la disolución con la superficie del electrodo.
- Las especies adsorbidas pueden ser reactivos, intermedios o el producto o incluso una especie no implicada en el proceso de transferencia electrónica pero capaz de cambiar la velocidad o mecanismo de la reacción.
- Pueden adsorberse especies orgánicas, inorgánicas, iones y moléculas neutras.
- Todos estos procesos pueden ser reversibles o irreversibles según el proceso.



La adsorción puede ser de 3 tipos:

- **Adsorción física (fisisorción)**, debida a fuerzas electrostáticas y a interacciones dipolo-dipolo (van der Waals).
- **Adsorción química (quimisorción)**, debida a fuerzas similares a las responsables de enlaces químicos.
- **Electroadsorción**, con transferencia de carga en la quimisorción a consecuencia directa de la aplicación del campo eléctrico

Adsorción física	Adsorción química
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fuerzas de van der Waals ▪ Carácter exotérmico (1-10 kcal/mol) ▪ Rápida ▪ Reversible ▪ Formación de multicapas ▪ Ocurre en todos los sólidos y en toda su superficie ▪ Poca selectividad ▪ Dependencia lineal con T 	<ul style="list-style-type: none"> • Enlaces químicos • Carácter exotérmico (10-100 kcal/mol) • Lenta • Irreversible • Sólo monocapa adsorbida • Ocurre en ciertos sólidos y en determinados puntos • Gran selectividad • Dependencia exponencial con T (Arrhenius)



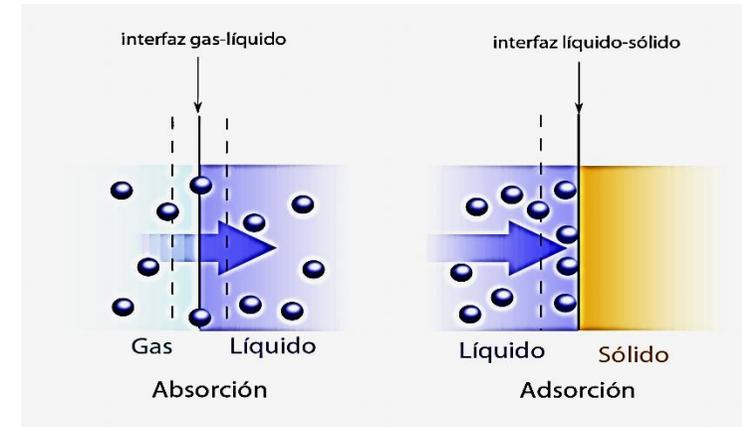
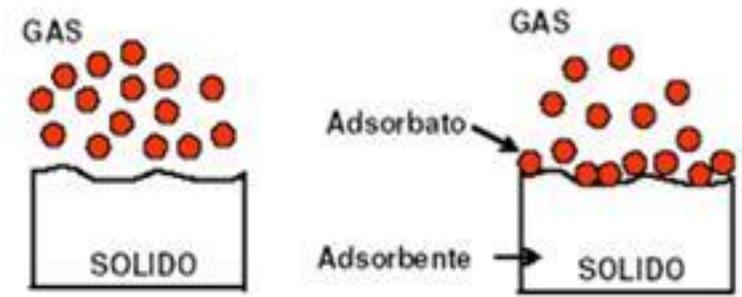
La extensión de la adsorción, a menudo expresada como una fracción de la superficie electrodo cubierta por el adsorbato, θ , se puede enfocar en términos de dos competencias:

- 1.- entre la superficie y la solución por los potenciales adsorbato formados.
- 2.- entre todas las especies en la disolución (especies electroactivas, moléculas de solvente, iones electrolito inerte, impurezas y aditivos deliberadamente introducidos dentro de la solución) hacia los sitios de la superficie electrodo.

Fenómenos de adsorción

La tendencia de una especie a adsorberse se expresa como una energía libre de adsorción, ΔG_{ads} , la cual puede ser electroquímica.

Normalmente, las moléculas neutras orgánicas se adsorben más fuerte a potenciales eléctricos donde la superficie no tiene carga (pzc) ya que la competencia por la adsorción de iones es mínima.



La adsorción es importante ya que los adsorbatos sobre la superficie del electrodo pueden provocar cambios sustanciales en la velocidad de las reacciones, así como el **mecanismo** e incluso los productos de las **reacciones electródicas** con aplicaciones en tecnología:

- Electrocatálisis: el catalizador es comúnmente una especie adsorbida.
- Inhibición de la transferencia electrónica: corrosión.
- Nueva química: algunas reacciones sintéticas parecen ser totalmente específicas a uno o varios materiales electródicos.

Adsorción de H^+ como H sobre Pt



$$\sum_i \bar{\mu}_i \nu_i = 0$$

$$\bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_e + \bar{\mu}_{Pt} = \bar{\mu}_{Pt-H}$$

Condición de equilibrio electroquímico

$$\mu_{H^+}^o + RT \ln a_{H^+}^o + F\Phi^{sol} + \mu_e^o + RT \ln a_e^o - F\Psi^M + \mu_{Pt}^o + RT \ln a_{Pt}^o =$$

$$\mu_{Pt-H}^o + RT \ln a_{Pt-H}^o$$

Φ^{sol} Potencial interior o de solución (Pot. Galvani)

Ψ^M Potencial exterior o del metal (Pot. Volta)

$$\mu_{H^+}^o + RT \ln a_{H^+}^o + F\Phi^{sol} + \mu_e^o - F\Psi^M + \mu_{Pt}^o + RT \ln(1 - \theta_H) =$$

$$\mu_{Pt-H}^o + RT \ln \theta_H$$

$$\sum_i \mu_i^o + RT \ln a_{H^+}^o - RT \ln \theta_H + RT \ln(1 - \theta_H) = F(\Psi^M - \Phi^{sol})$$

$$\sum_i \frac{\mu_i^o}{RT} + \ln a_{H^+}^o = \ln \left(\frac{\theta_H}{1 - \theta_H} \right) + \frac{F}{RT} (\Psi^M - \Phi^{sol})$$

$$E \equiv \Psi^M - \Phi^{sol}$$

$$-\frac{\Delta G_{ads}^o}{RT} + \ln a_{H^+}^o = \ln \left(\frac{\theta_H}{1 - \theta_H} \right) + \frac{FE}{RT} \quad \longrightarrow \quad \ln a_{H^+}^o - \frac{\Delta G_{ads}^o}{RT} = \ln \left(\frac{\theta_H}{1 - \theta_H} \right)$$

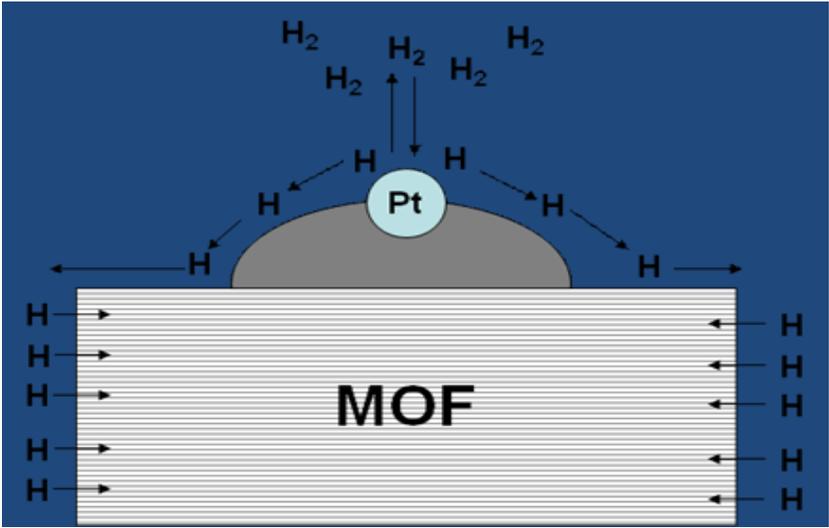
$$\frac{\theta_H}{1 - \theta_H} = a_{H^+}^o \exp \left(\frac{-\Delta G_{ads}^o}{RT} \right)$$

Isoterma de Langmuir

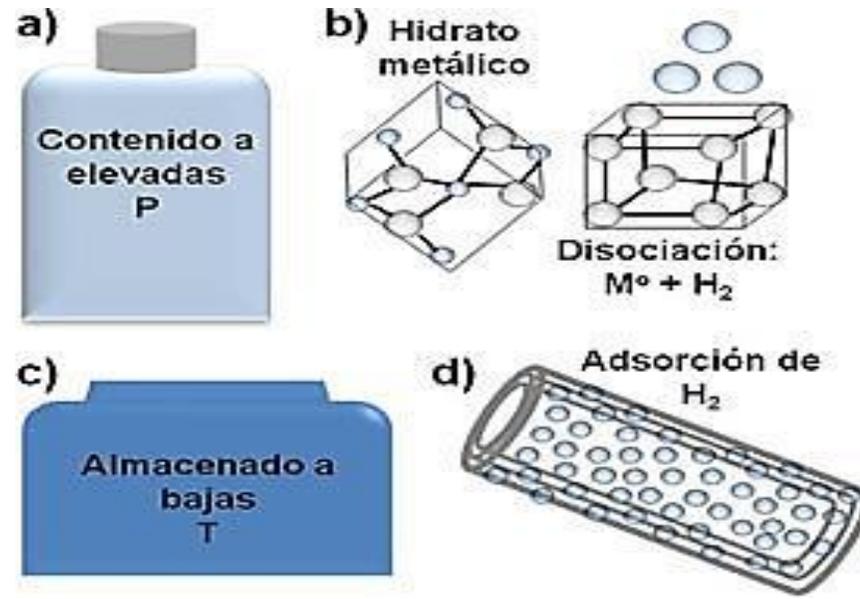
Condiciones:

- 1.- Superficie lisa
- 2.- Adsorción en monocapa
- 3.- Ausencia de interacciones atómicas

Adsorción de Hidrogeno



Absorción de Hidrogeno



Isoterma de Langmuir

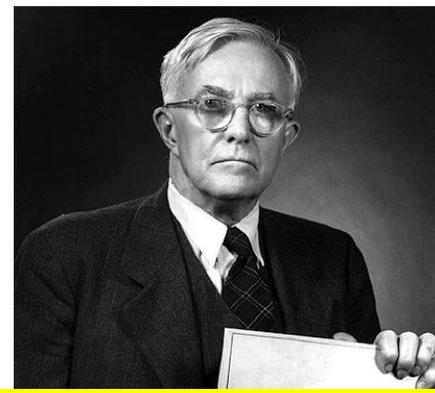
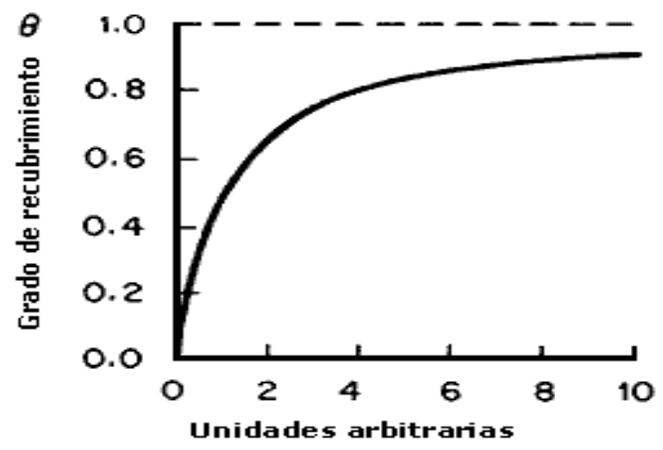
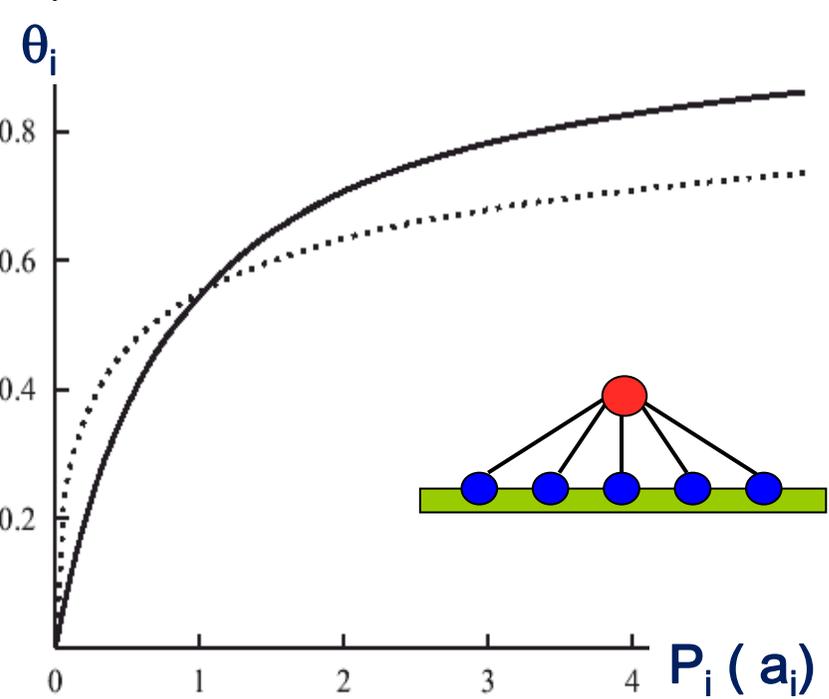
En 1919 Langmuir estableció que la adsorción de una sustancia debería cumplir con la **constancia** del valor de $\Delta \bar{G}_{ads}^o$ a lo largo del proceso desde su valor inicial a la saturación. Supone que no existen interacciones laterales y, por tanto, $\Delta \bar{G}_{ads}$ es **independiente** del **recubrimiento**.

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_i^o \cdot \exp \left(- \frac{\Delta \bar{G}_{ads}^o}{RT} \right)$$

Con $\Delta \bar{G}_{ads}^o = \Delta G_{ads}^o + nFE$

La constante de equilibrio de adsorción, K_{ads} , será:

$$K_{ads} \equiv \exp \left(- \frac{\Delta \bar{G}_{ads}^o}{RT} \right)$$



Irving Langmuir
 31 de enero de 1881-
 16 de agosto de 1957
 Premio Nobel Química 1932

Isoterma de Langmuir

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_i^o \exp \left(- \frac{\Delta \overline{G}_{ads}^o}{RT} \right) = a_i^o K_{ads}$$



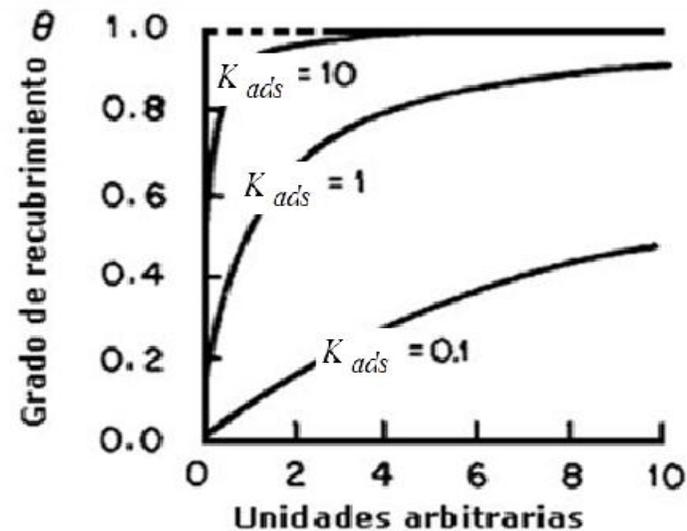
$$\theta_i (1 - a_i^o K_{ads}) = a_i^o K_{ads}$$



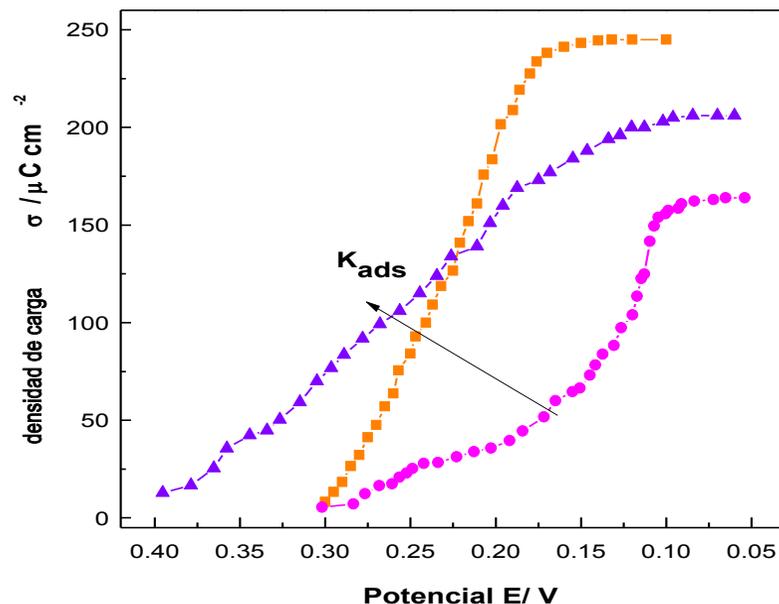
$$\theta_i = \frac{a_i^o K_{ads}}{(1 - a_i^o K_{ads})}$$

La K_{ads} indica la estabilidad del adsorbato. Si K_{ads} es pequeño se reduce a la isoterma de Henry o si la a_i es baja.

Los valores de θ para los procesos que dependen del potencial eléctrico se pueden calcular a partir de la carga eléctrica acumulada por la ley de Faraday. Sabiendo el área de la superficie electrodo, la relación es la densidad de carga, σ , y con ello calculamos el recubrimiento, θ , al dividir por el valor máximo.

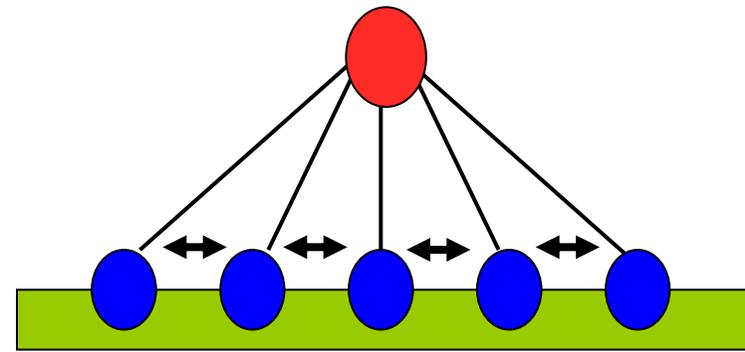


Variación de la isoterma de Langmuir con K_{ads}



Isoterma de Frumkin

En 1929 **Frumkin** supone que es más difícil adsorber según aumenta el recubrimiento por tener menor cantidad de sitios activos disponibles. Cuantitativamente ΔG_{ads} aumenta linealmente con el recubrimiento en valor absoluto, o sea menos negativo.



$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_i^o \cdot \exp \left[- \frac{(\Delta \overline{G}_{ads, \theta=0}^o + g\theta_i)}{RT} \right]$$

Con;

$$\Delta \overline{G}_{ads, \theta}^o = \Delta \overline{G}_{ads, \theta=0}^o + g\theta_i$$

$$g \equiv \left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_{ads}^o}{\partial \theta} \right)_{P, T}$$

g = parámetro de interacción lateral. Puede ser constante o variar con el recubrimiento.

Isoterma de Frumkin

Condiciones:

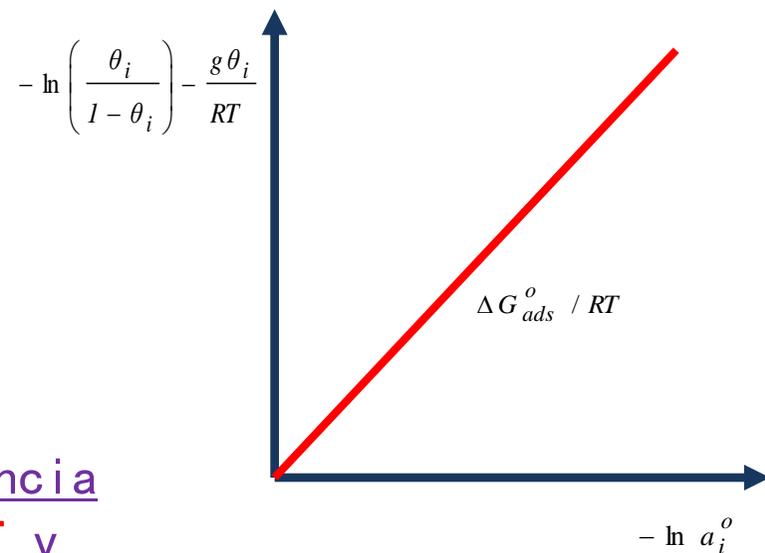
- 1.- Superficie lisa
- 2.- Adsorción en monocapa
- 3.- Presencia de interacciones entre adsorbatos

Isoterma de Frumkin

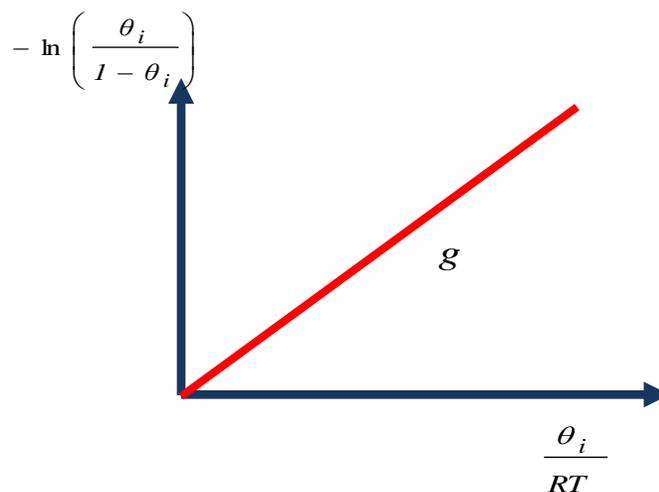


Alexander Naumovich Frumkin
24 de octubre de 1895–
24 de marzo de 1976
6 veces nominado al Nobel

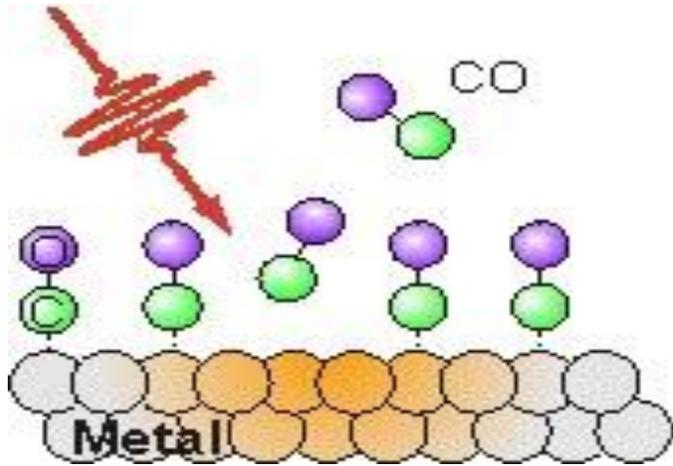
1.- Si se conoce el valor de g se puede determinar ΔG_{ads} graficando directamente la relación $-\ln(\theta/1-\theta) - g\theta/RT$ en función de $-\ln a^o$ y de la pendiente se calcula ΔG_{ads} , tita nulo



2.- Si no se conoce el valor de g se puede determinar por medición de varios θ para constancia de a^o graficando $-\ln(\theta/1-\theta)$ en función de θ/RT y de la pendiente se calcula g



Isoterma de Frumkin



El coeficiente de interacción lateral;

- es **negativo** para especies que se atraen entre sí (monóxido de carbono en platino)
- es **positivo** para una interacción lateral repulsiva (acetileno sobre oro).

El primer caso es favorable para la adsorción, mientras que el segundo es desfavorable.

La *isoterma de Langmuir* es un proceso límite de la *isoterma de Frumkin* para $g = 0$.

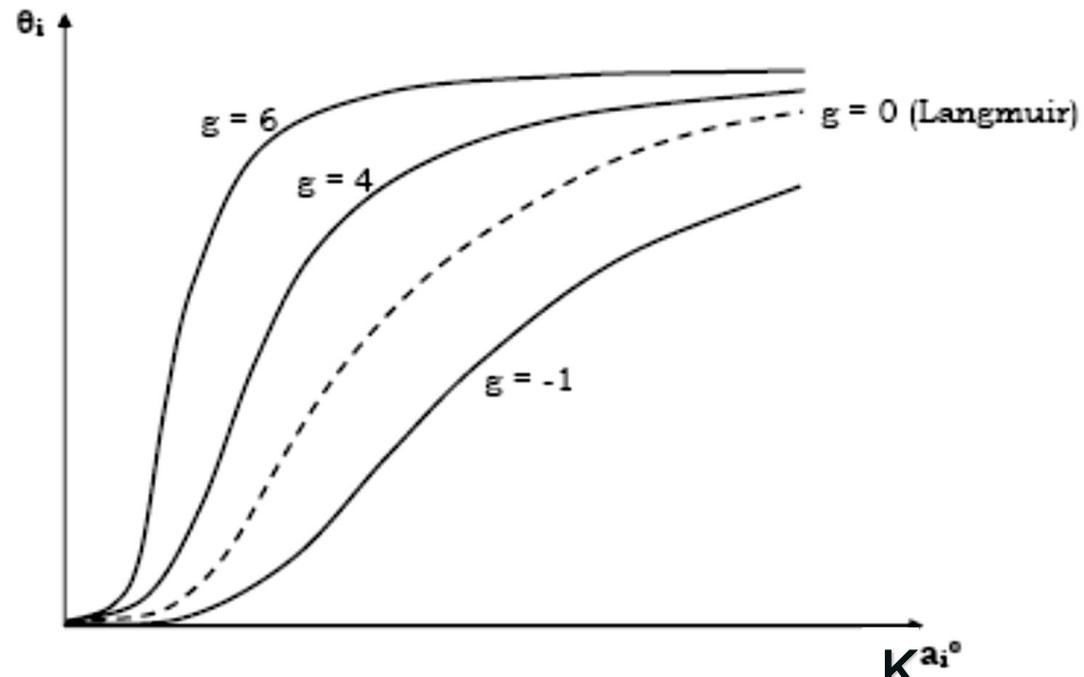
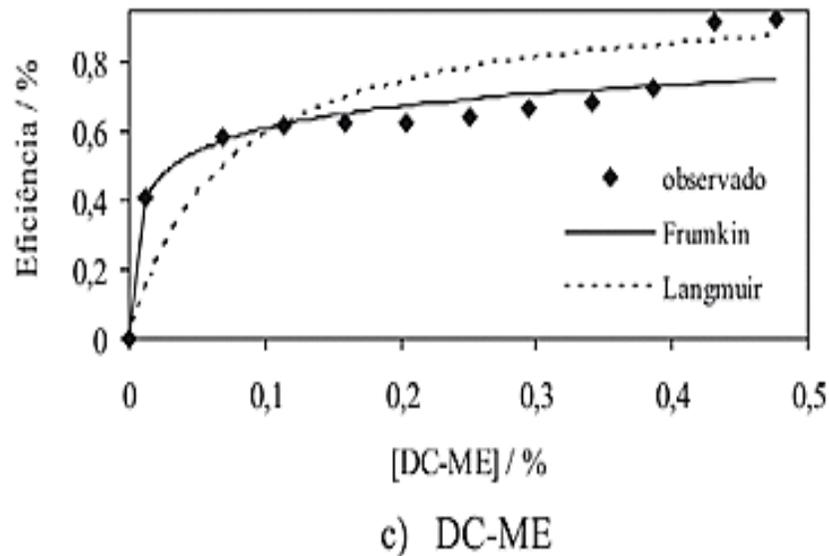


Figura 3. Eficiência de inibição à corrosão de OCS puro, OCS-ME e DC-ME

Isoterma de Freundlich

Para no utilizar el recubrimiento en casos donde no se conoce el valor de saturación como cuando el proceso ocurre en multicapas, la **isoterma de Freundlich** relaciona la concentración de adsorbato en la superficie de un adsorbente con la concentración del soluto en la solución.



Erwin Finlay-Freundlich
29 de mayo de 1885–
24 de julio de 1964

Se expresa matemáticamente como:

$$x / m = K_{ads} p^{1/n} \quad \text{o} \quad x / m = K_{ads} C^{1/n}$$

Donde; K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción dependiente de la temperatura,

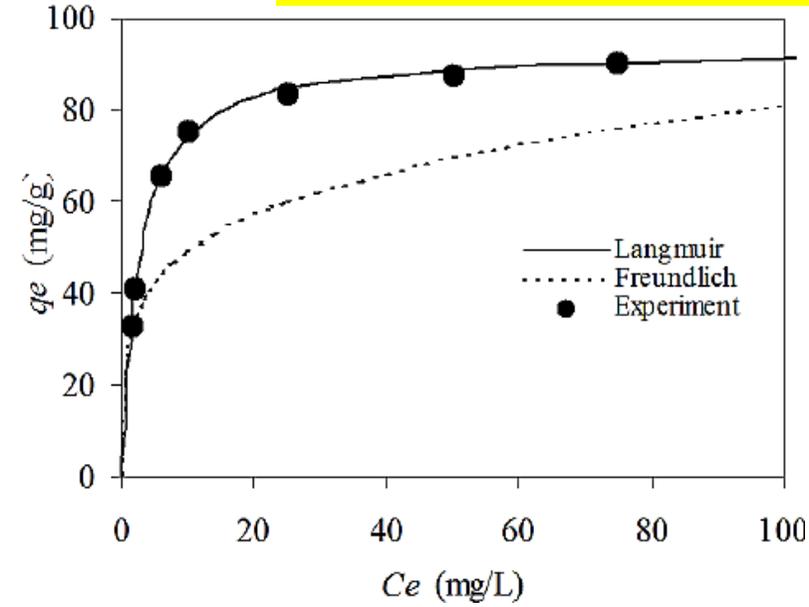
x es la masa del **adsorbato**

m es la masa del **adsorbente**

p es la presión de equilibrio del adsorbato.

c es la concentración de equilibrio del adsorbato en disolución.

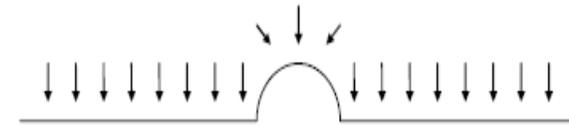
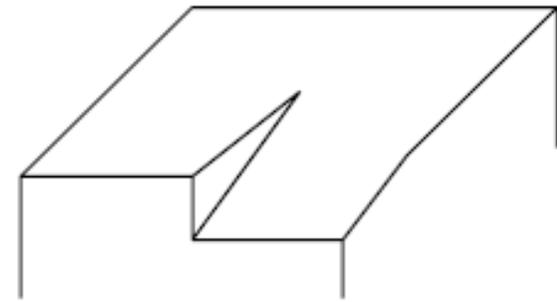
n es una constante propia de la interacción adsorbato/ adsorbente, donde $1/n$ es adimensional con valor menor a uno. Se relaciona con la «**intensidad**» de la adsorción en multicapas.



Isoterma de Temkin

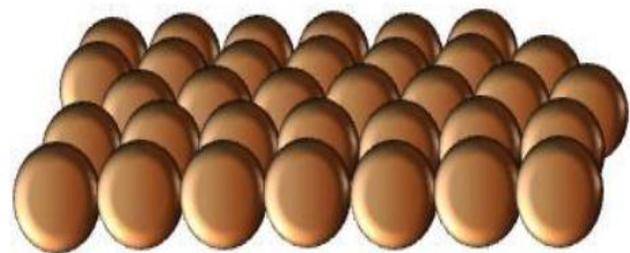
En la interfase electroquímica los procesos son heterogéneos, ya que no es posible ignorar que aún las superficies lisas poseen defectos superficiales (bordes, huecos, escalones, etc).

Temkin presentó un estudio equivalente al de **Frumkin** para superficies de electrodo regulares cristalinas y superficies uniformemente rugosas.

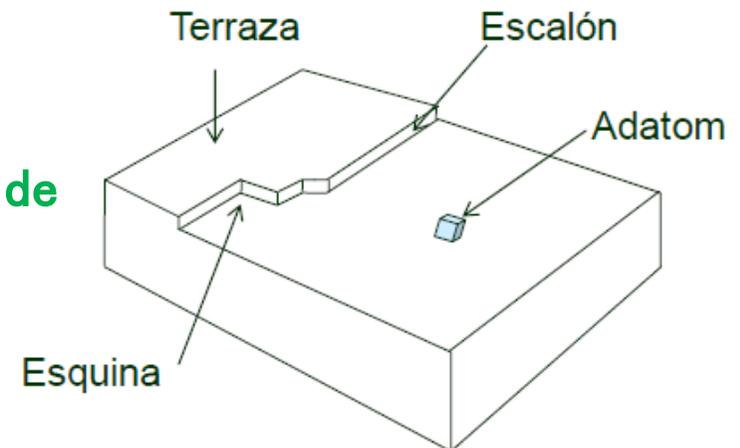


Se indicó que la energía superficial a recubrimiento nulo ($\Delta \bar{G}_{ads}^{\circ}$) debía ser dependiente del tipo de sitio cristalino. Además en cada uno de los sitios se dice que se cumple con la Isoterma de **Langmuir** y que la integración de los elementos nos lleva a la Isoterma de **Temkin**.

Superficie cristalina



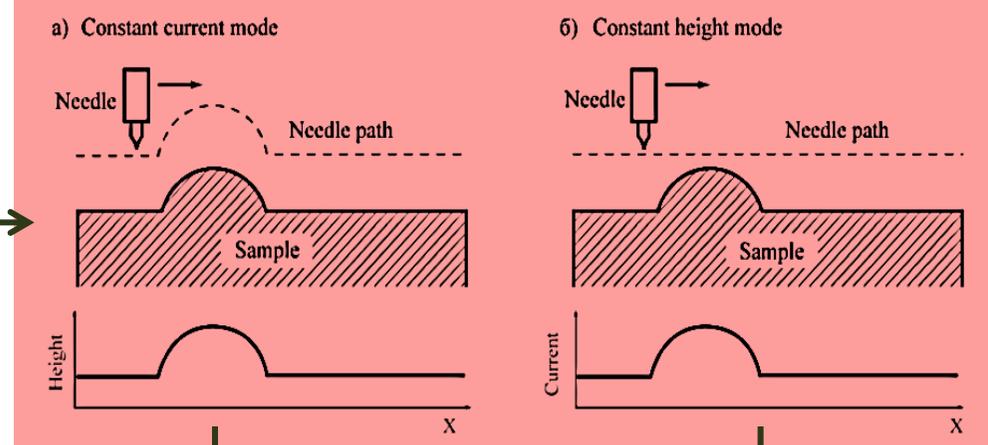
sitio cristalino de adsorción



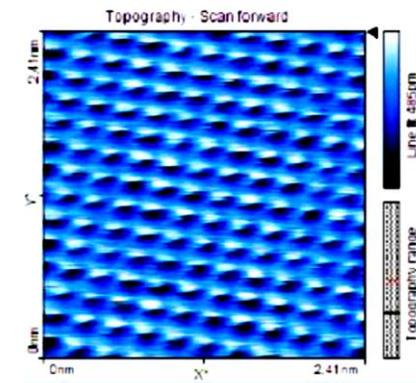
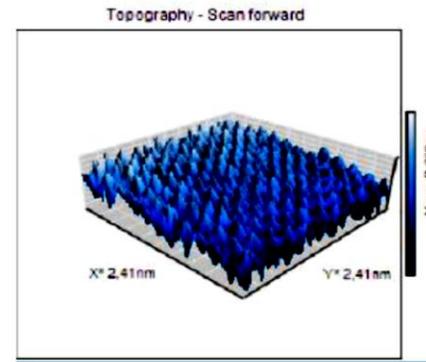
Microscopía Túnel ex situ



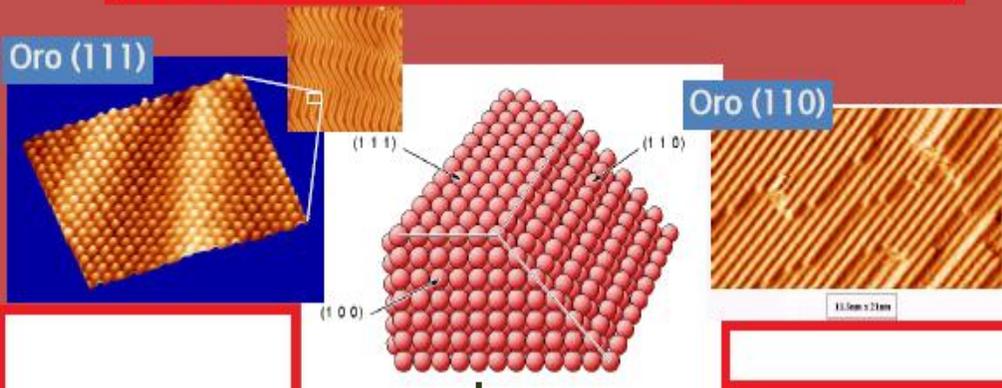
barridos



imágenes



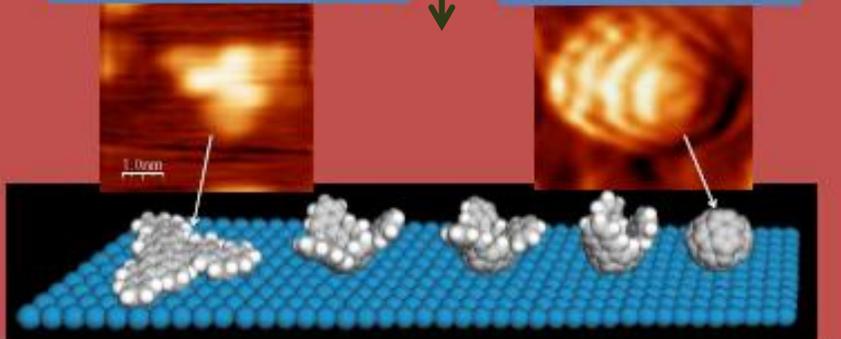
Microscopía de Efecto túnel ex situ para Oro monocristalino



adsorción

Molécula de $C_{60}H_{30}$

Molécula de C_{60}



Isoterma de Temkin

La isoterma integra todas las energías de los sitios activos en una superficie de extensión s , suponiendo que sigue cada una de ellas la condición de Langmuir con su propio ΔG_{ads} . Debido a la complejidad se toma un valor promedio.

$$\theta_i = \int_0^1 \theta_i(s) ds = \frac{RT}{r} \ln \left[\frac{1 + \alpha a_i^o}{1 + \alpha a_i^o \exp(-r/RT)} \right]$$

Isoterma de Temkin

$$\alpha \equiv \exp(-\Delta \bar{G}_{ads, \theta=0}^o / RT)$$

Donde α es la constante de equilibrio promedio de adsorción de Temkin y $\Delta \bar{G}_{ads}^o$ es la energía libre de adsorción electroquímica en el estado normal.

$$\Delta \bar{G}_{ads, \theta}^o = \Delta \bar{G}_{ads, \theta=0}^o + r\theta_i$$

$$r \equiv \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{ads, \theta}^o}{\partial \theta} \right)_{P, T}$$

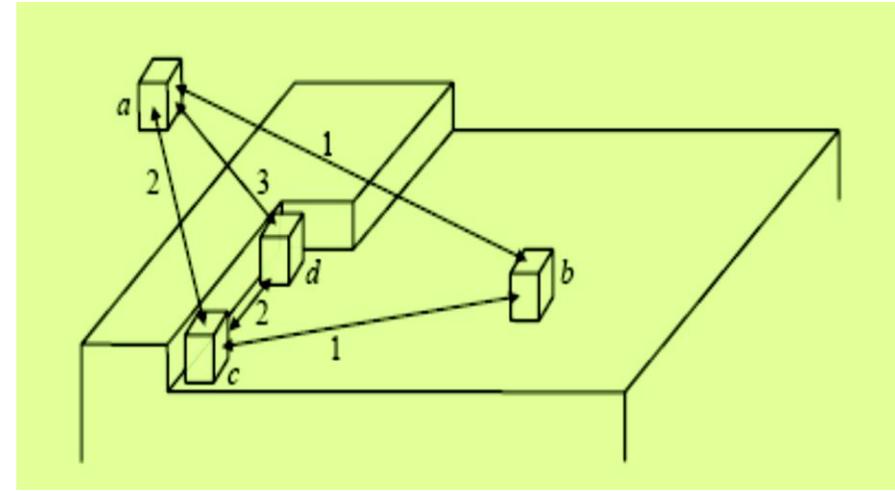
r es el coeficiente de heterogeneidad superficial de Temkin

Condiciones:

1. - Superficie heterogénea
2. - Adsorción en monocapa
3. - Presencia de interacciones atómicas

Isoterma de Temkin

Las isotermas de Temkin son de representación matemática compleja pero para recubrimientos intermedios se puede simplificar; $0.20 < \theta_i < 0.80$



Las **isotermas de Temkin** para los recubrimientos intermedios se puede escribir como:

$$\theta_i \approx \frac{RT}{r} \ln(\alpha a_i^0)$$

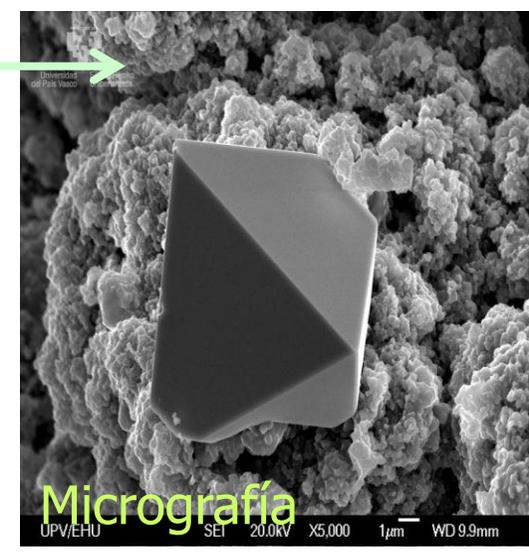
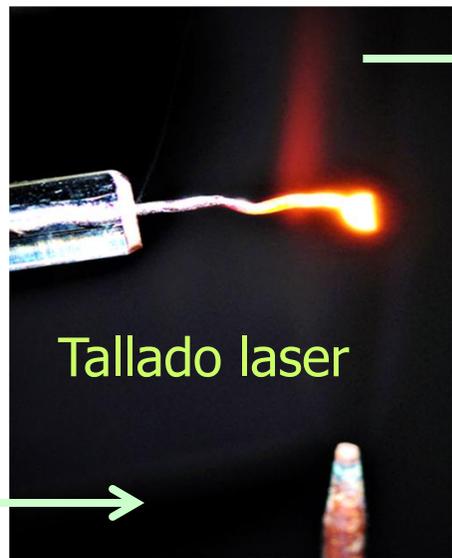
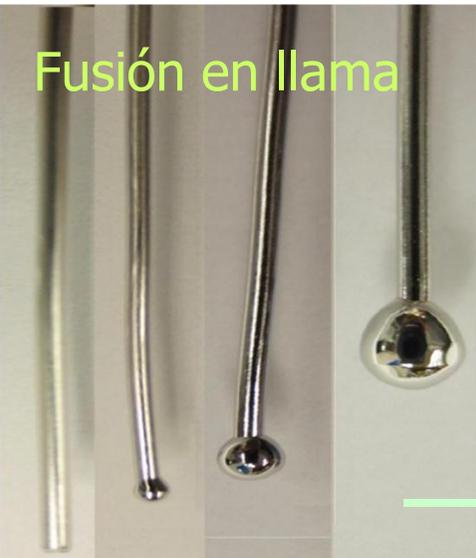
donde **r** y **α** dependen del adsorbato y más aún del adsorbente.

Se utiliza para sistemas en los cuales la energía de adsorción es inversamente proporcional a **θ_i** , es decir, decrece linealmente con **θ_i** . La representación lineal de **θ_i** frente **$\ln a_i^0$** es:

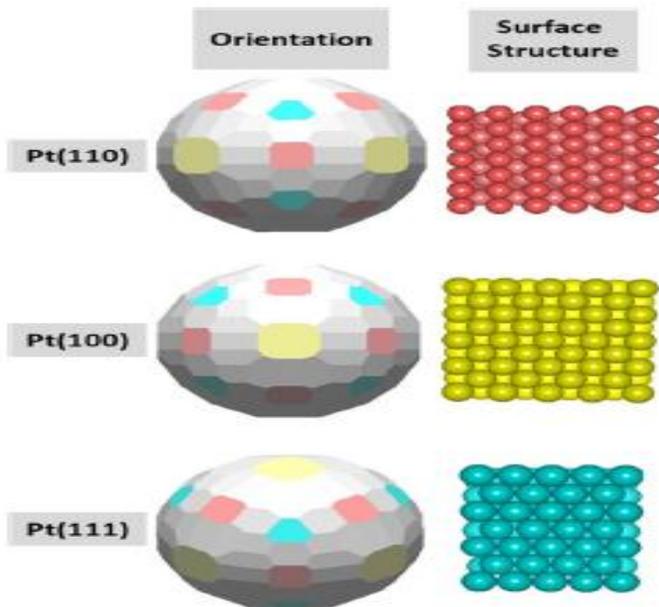
$$\theta_i = \frac{RT}{r} \ln \alpha + \frac{RT}{r} \ln a_i^0$$

permite calcular **RT/r** de la pendiente y **α** de la ordenada en el origen.

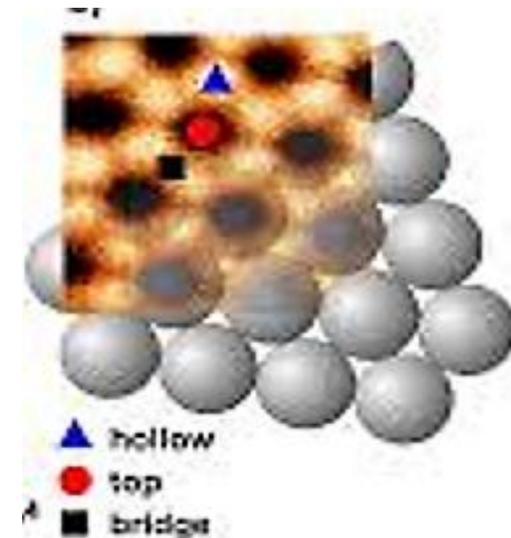
Fabricación de monocristales de Pt



Adsorción de especies sobre Pt monocristalino



Sitio cristalino en:
Hueco (multicoordinado)
Puente (bicoordinado)
Lineal (monocoordinado)



Isoterma de Langmuir



$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_i^o \exp \left(\frac{-\Delta \overline{G}_{ads}^o}{RT} \right)$$



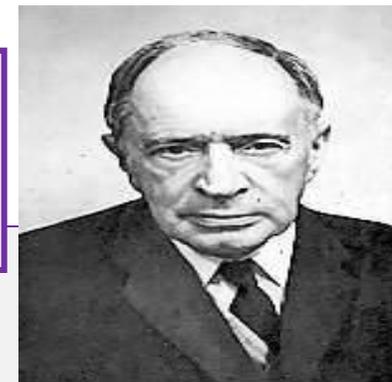
Condiciones:

- 1.- Superficie lisa
- 2.- Adsorción en monocapa
- 3.- Ausencia de interacciones atómicas, energía libre constante

Isoterma de Frumkin



$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_i^o \cdot \exp \left[- \frac{(\Delta \overline{G}_{ads}^o + g \theta_i)}{RT} \right]$$



Condiciones:

- 1.- Superficie lisa
- 2.- Adsorción en monocapa
- 3.- Interacciones laterales, g = parámetro de interacción

Isoterma de Temkin



$$\theta_i = \int_0^1 \theta_i(s) ds = \frac{RT}{r} \ln \left[\frac{1 + \alpha a_i^o}{1 + \alpha a_i^o \exp(-r / RT)} \right]$$



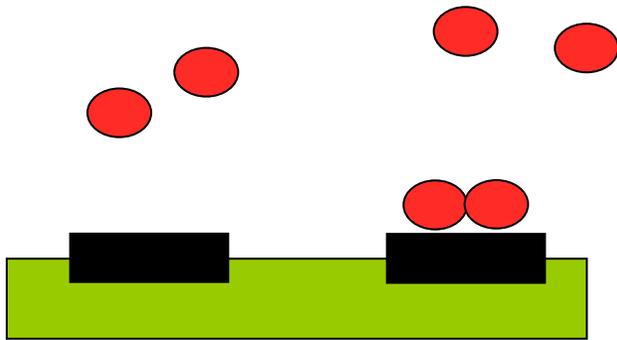
Condiciones:

- 1.- Presencia de interacciones
- 2.- Adsorción en monocapa
- 3.- Superficie heterogénea, r = coeficiente de heterogeneidad

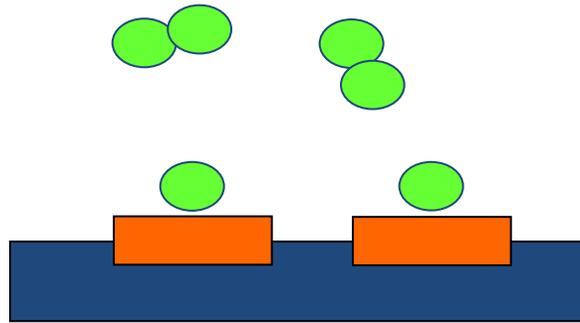
Otros modelos de adsorción

La relación de equilibrio entre la concentración de la especie en la fase fluida y la concentración superficial adsorbato en las partículas de adsorbente a una temperatura y potencial determinados puede complicarse por descomposición del mismo:

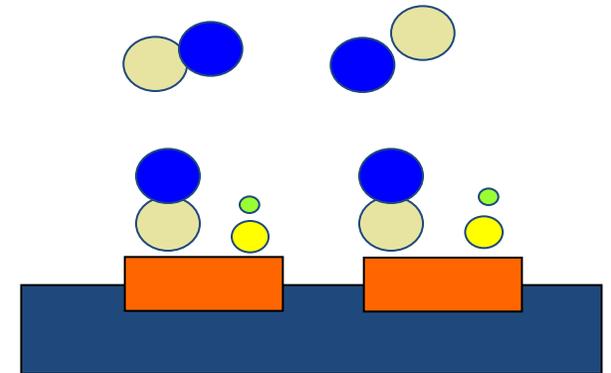
- Adsorción asociativa
- Adsorción disociativa
- Co-adsorción con otras especies (no es adsorción conjunta)



asociativa
ej: N₂ (Al₂O₃)



disociativa
ej: H₂ (Pd)



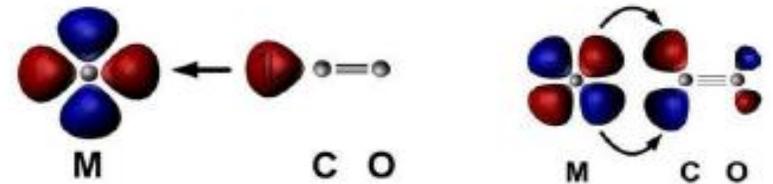
Coadsorción
ej: CO con OH (Pt)

Otros modelos de adsorción

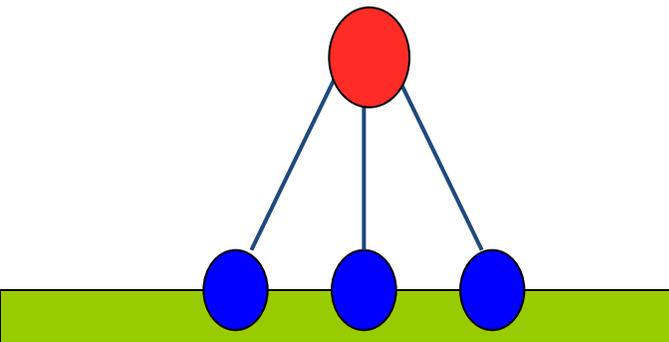
1.- En algunos casos se pueden formar multicapas debido al gran valor negativo del $\Delta \bar{G}_{ads}^{\circ}$

Un modelo de adsorción en multicapas debe considerar energías de adsorción diferentes para cada capa pues la interacción se va debilitando.

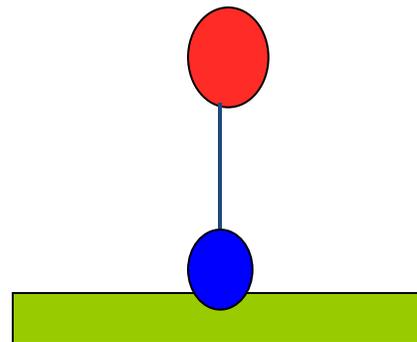
2.- En otros casos el mismo compuesto en el seno de la disolución puede dar origen a diferentes adsorbatos con diferentes valores de $\Delta \bar{G}_{ads}^{\circ}$
Ejemplo; CO sobre platino y rodio, distinguibles por FTIRS *in-situ*



CO tricoordinado



CO lineal



CO puente

