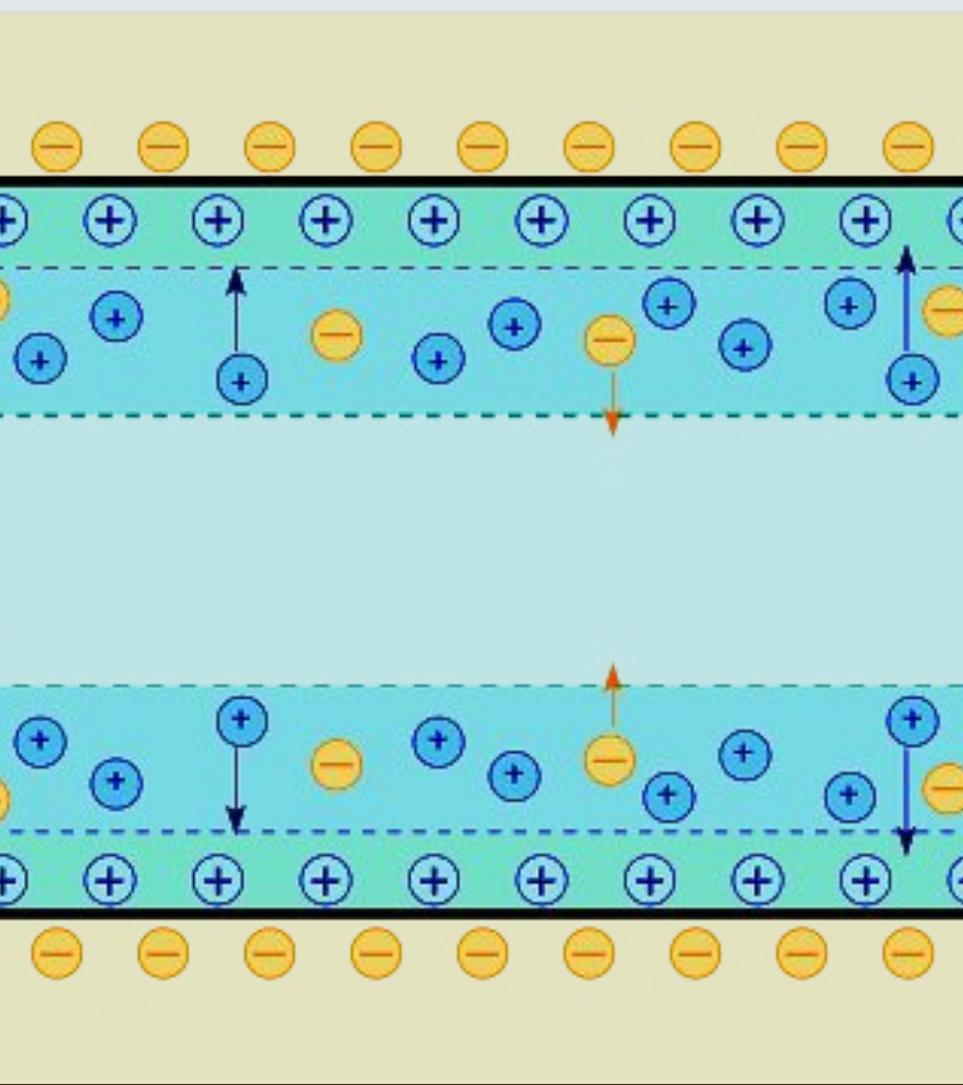


DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA Y ELECTROADSORCIÓN

**TEORICO FUNDAMENTAL DE
FISICOQUÍMICA DE LAS
INTERFASES**



Doble capa electroquímica



∅ La doble capa electroquímica (EDL) es la región más importante para la electroquímica y la catálisis heterogénea

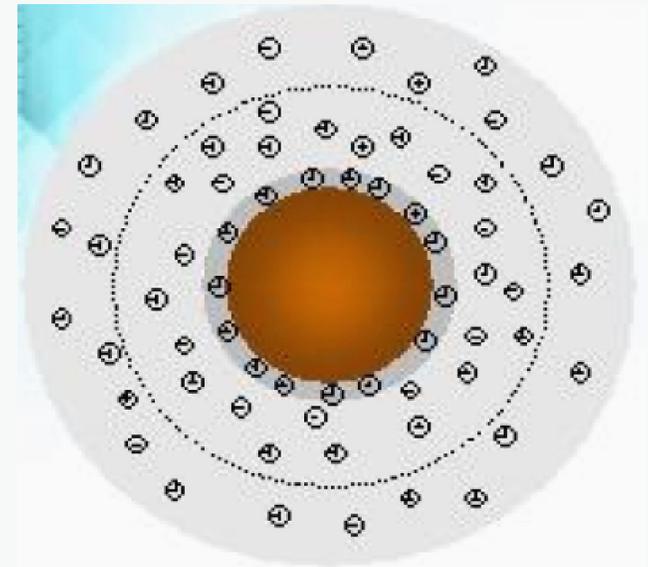
∅ Es por esto que es y ha sido investigada ampliamente e intentado llegar a modelos que expliquen su comportamiento

∅ La EDL es la región del espacio donde la reacción tiene lugar.

∅ Composición, conformación y espesor entre otros parámetros van a depender del material de electrodo, el electrolito y las interacciones que ocurran en la misma.

Doble capa electroquímica

- Ø La EDL establece la variación del potencial eléctrico con la distancia próximo a una superficie de una interfase.
- Ø Se presentan dos capas con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular.
- Ø Adquiere gran importancia en el comportamiento de coloides y otras superficies en contacto con disolventes.
- Ø 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).

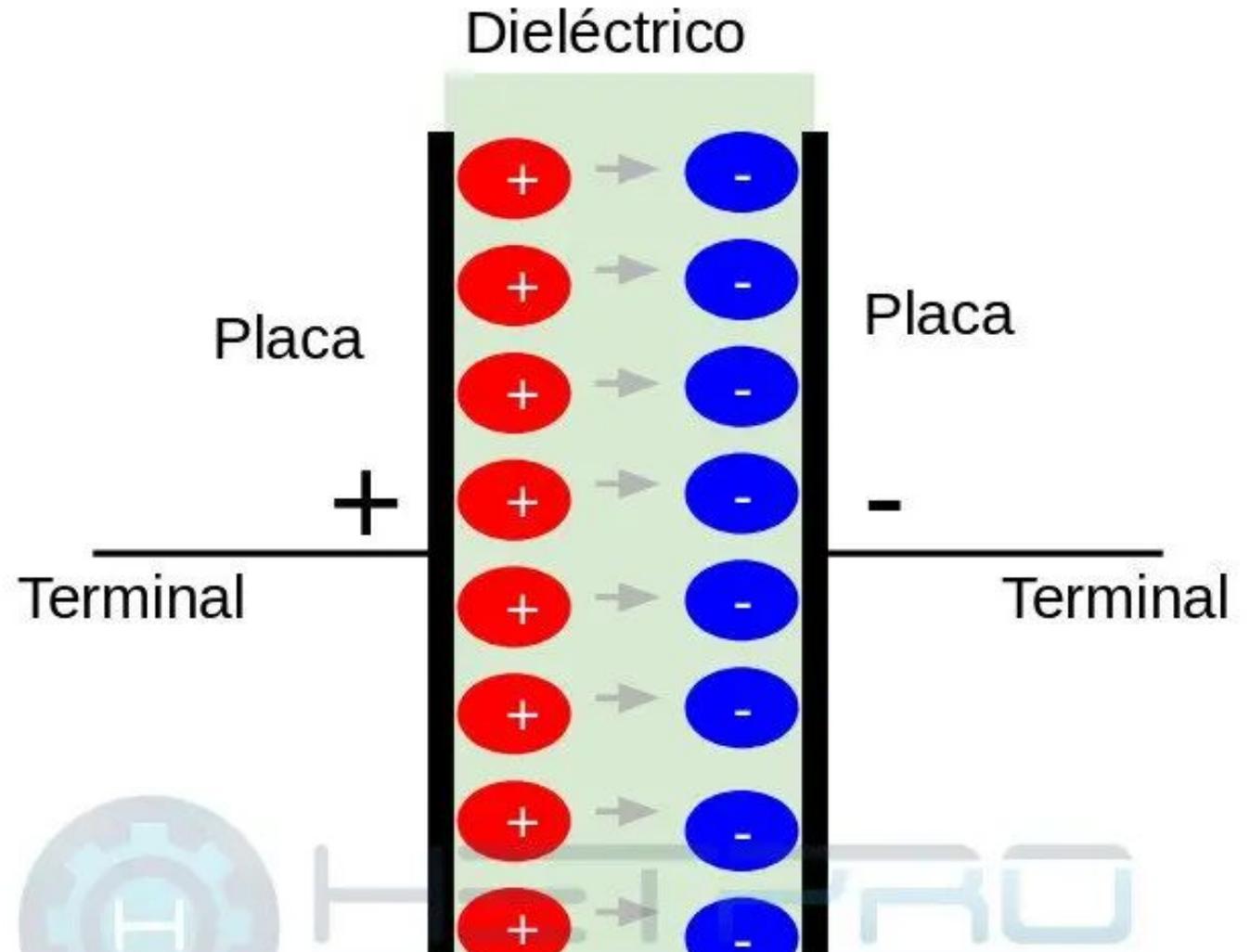


CAPACITANCIA

$$C(F) = \frac{Q(C)}{V(V)}$$

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{C dV}{dt}$$

$$C = \epsilon \frac{A}{d}$$



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**)

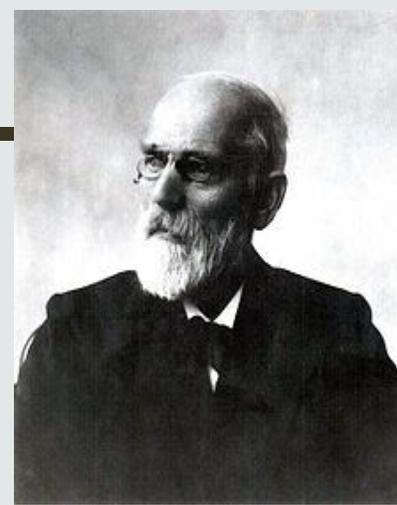
$$E_K = k_K \mu_1 \mu_2 / T r_D^6$$

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

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

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

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

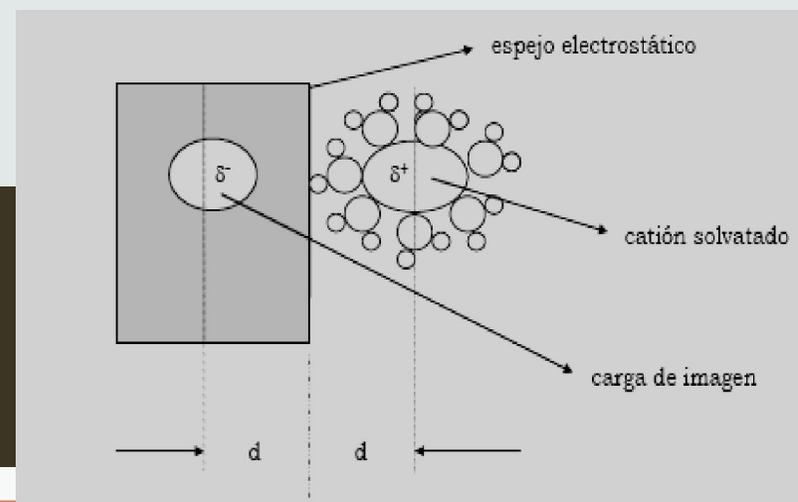


Johannes Diderik
van der Waals
23 de noviembre de 1837–
8 de marzo de 1923
Premio Nobel Física 1910



Peter Debye
24 de marzo de
1884–
2 de noviembre
de 1966
Premio Nobel
Química 1936

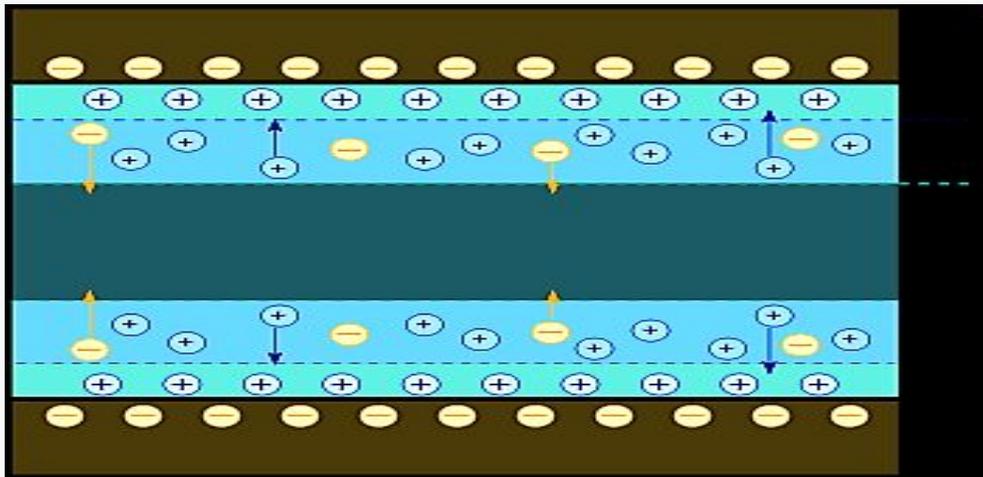
Doble capa electroquímica: POTENCIAL y MOMENTO DIPOLAR DE UN DIPOLO



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:

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

El potencial que genera una capa doble por:



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

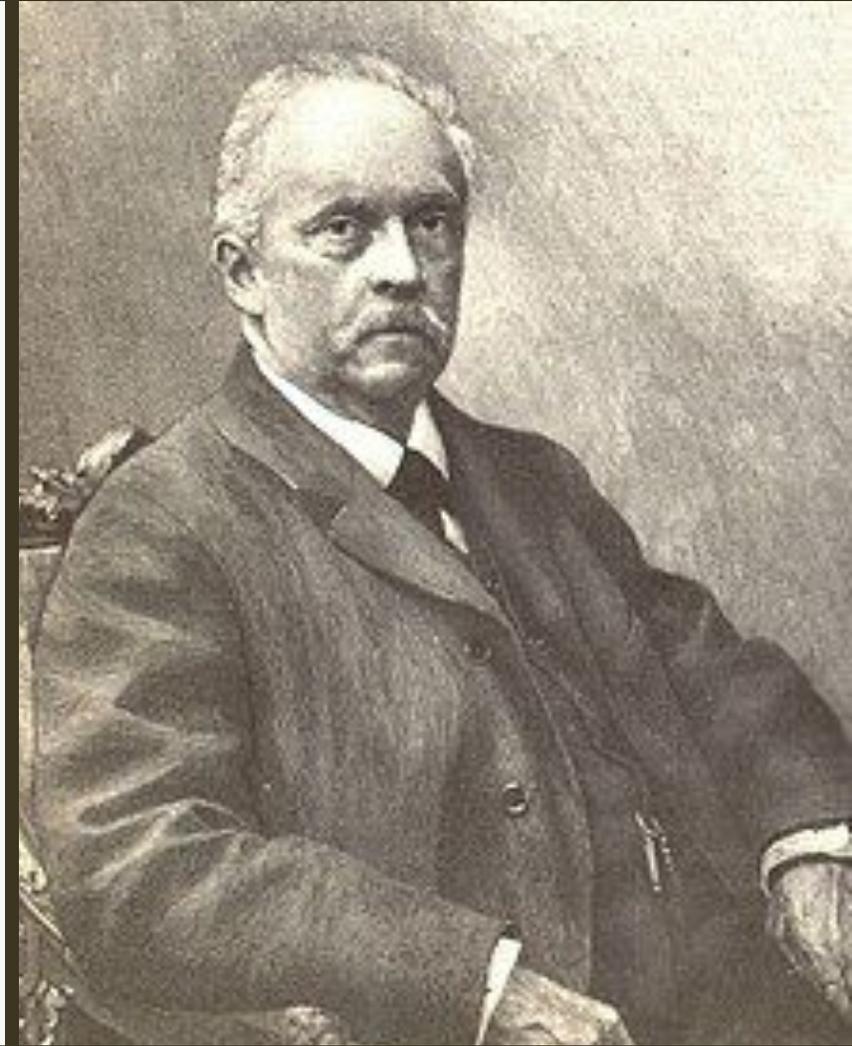
Desarrollo histórico de los modelos de la doble capa eléctrica: Modelo de Helmholtz

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

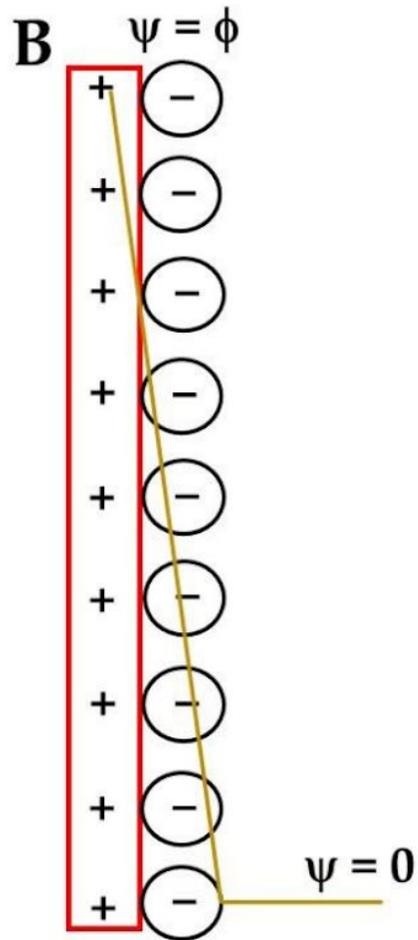
Ø Trató la doble capa eléctrica desde un punto de vista físico-matemático como un condensador, basado en un modelo físico en el que una capa de iones se encuentra fija en la superficie.

Ø 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.

Ø Para que se mantenga el principio de electroneutralidad, el electrolito (en el caso de una interfase metal/solución) se debe adaptar a la perturbación (Fuerzas de Van Der Waals)



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz
31 de agosto de 1821– 8 de setiembre de 1894



Desarrollo histórico de los modelos de la doble capa eléctrica: Modelo de Helmholtz

∅ No se consideran interacciones específicas.

∅ Solo se consideran interacciones electrostáticas entre los iones y el electrodo.

∅ No se considera el movimiento térmico de los iones en solución.

∅ Capacidad es constante e independiente del potencial

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

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

Desarrollo histórico de los modelos de la doble capa eléctrica: Modelo de Gouy y Chapman

Experimentalmente se demostró que la capacidad de la EDL depende de:

∅ El potencial, la concentración iónica, la naturaleza de sus componentes y temperatura

El Modelo de Gouy y Chapman considera que los iones se acomodan a lo largo de un espesor de solución finito conocido como la **capa difusa**

En este modelo:

∅ La concentración iónica baja

∅ Los iones son considerados como cargas puntuales

∅ Potencial pequeño



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

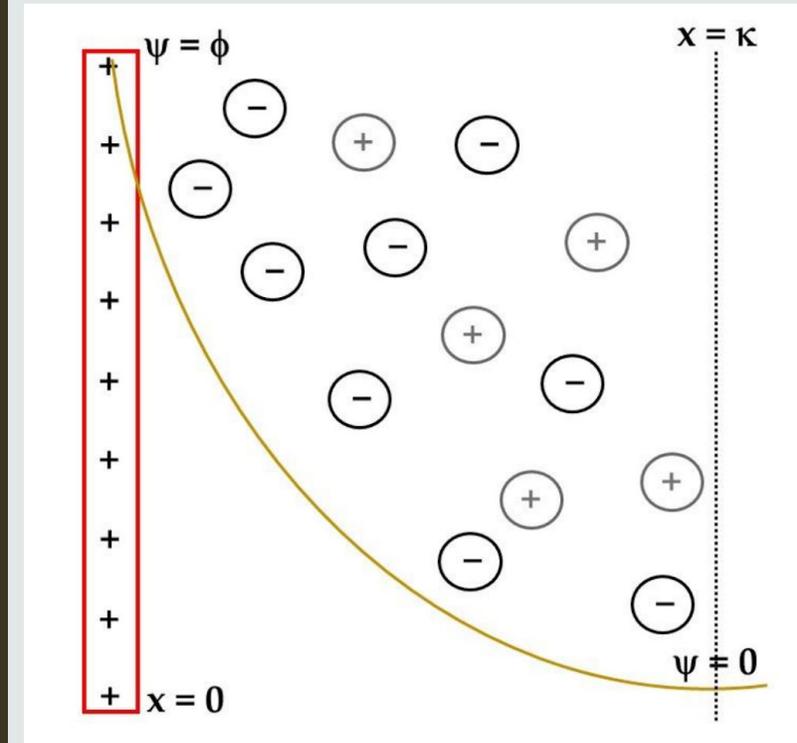
Desarrollo histórico de los modelos de la doble capa eléctrica: Capa

Difusa

- Debido al proceso de electroneutralidad, la carga total de la capa difusa debe ser igual a la carga superficial.
- Este modelo si toma en cuenta la agitación térmica
- En este modelo el potencial superficial disminuye exponencialmente debido a la adsorción de los contraiones presentes en la disolución.
- Teniendo en cuenta el movimiento térmico de los iones, los mismos se pueden describir por la distribución de Boltzman

$$N_{\pm} = N_{\pm}^{\infty} e^{\left(\frac{-Z_{\pm}e\Psi}{K_B T}\right)} \quad \rho = \sum N_{\pm} Z_{\pm} e \quad \rho = \sum N_{\pm}^{\infty} e^{\left(\frac{-Z_{\pm}e\Psi}{K_B T}\right)}$$

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



Ludwig Boltzmann

20 de febrero de 1844-5 de setiembre de 1906

Electrochem 2022, 3(4), 789-808

<https://doi.org/10.3390/electrochem3040052>

Desarrollo histórico de los modelos de la doble capa eléctrica: Capa

Difusa

Para un dieléctrico de iones se cumple la Ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{-\rho}{\epsilon}$$

En un espacio de coordenadas x, y, z, porque estarían entre placas planas paralelas:

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

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

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

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



Siméon Denis Poisson

21 de junio de 1781–25 de abril de 1840

Desarrollo histórico de los modelos de la doble capa eléctrica: Capa Difusa

Como se cumple la condición de electroneutralidad:

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

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

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

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

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

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:

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

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

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.

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

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

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

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

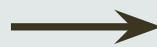
En el modelo de **Stern** (1924) se incorpora tanto la capa rígida como la difusa pero se utilizan las aproximaciones siguientes:

- 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:

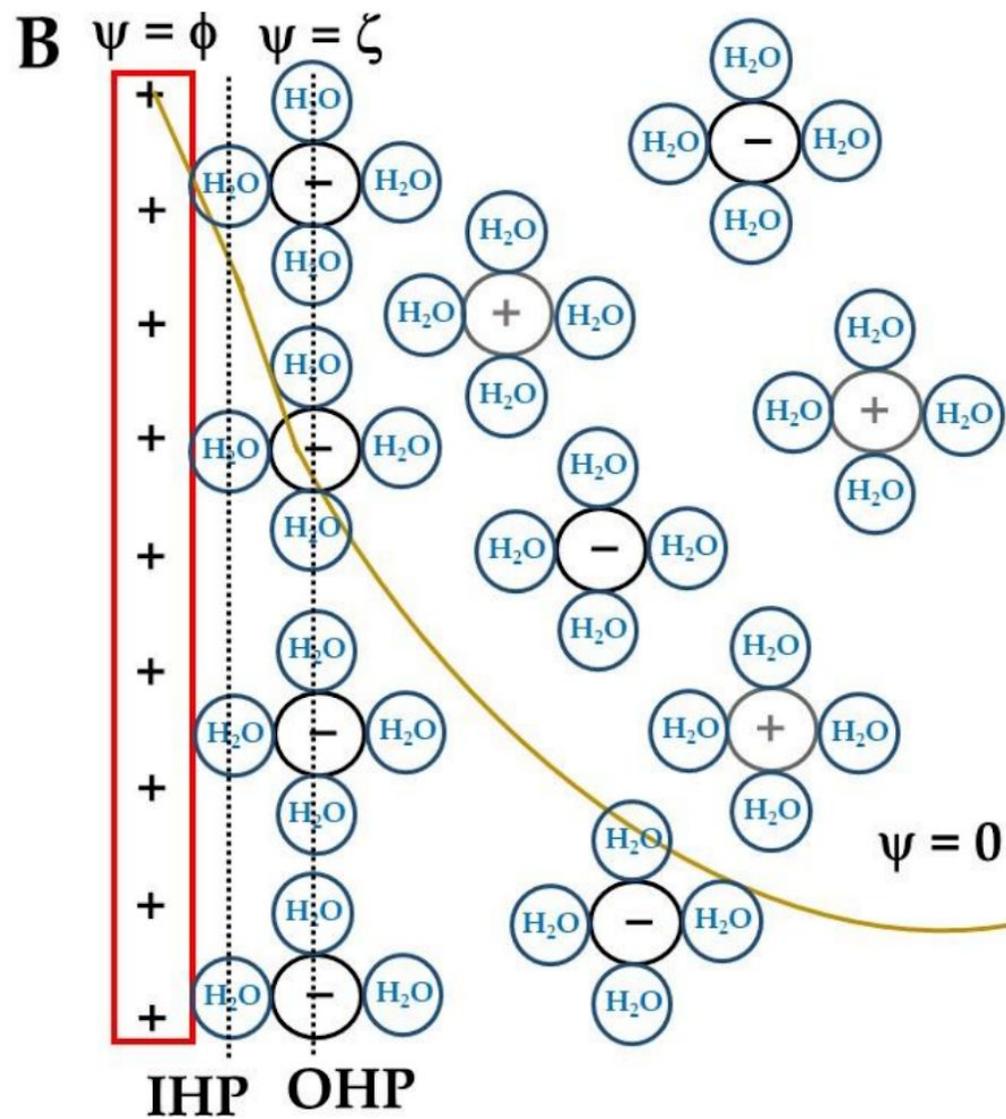
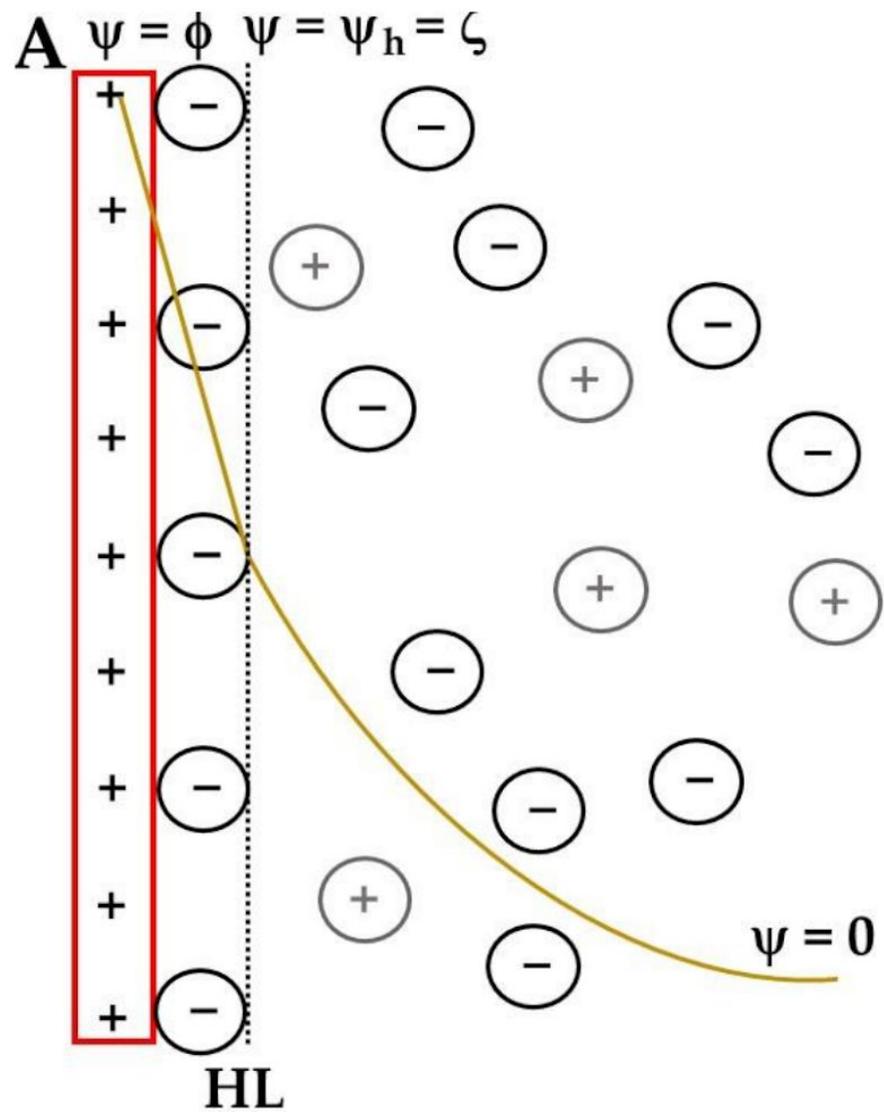
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d}$$



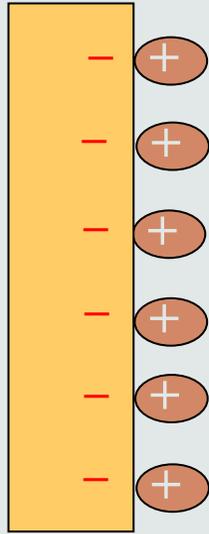
$$\frac{1}{C} = \frac{4\pi d}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{4\pi A}{\epsilon\epsilon_0\chi}$$

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

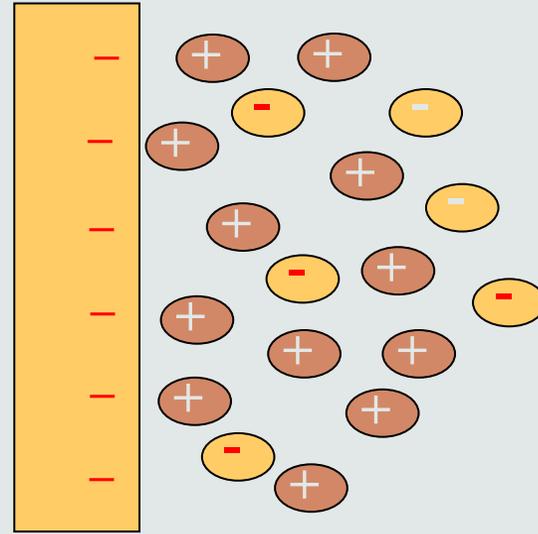
El modelo de **Grahame** (1947) permite incluir además el estudio de la **adsorción específica de los aniones** como determinante del potencial en la doble capa. Esto permite interpretar como varía el potencial eléctrico desde la superficie metálica hasta el seno de la disolución.



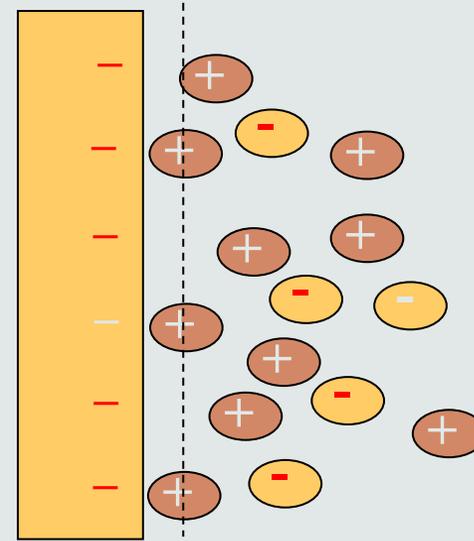
Modelos antiguos de la doble capa eléctrica



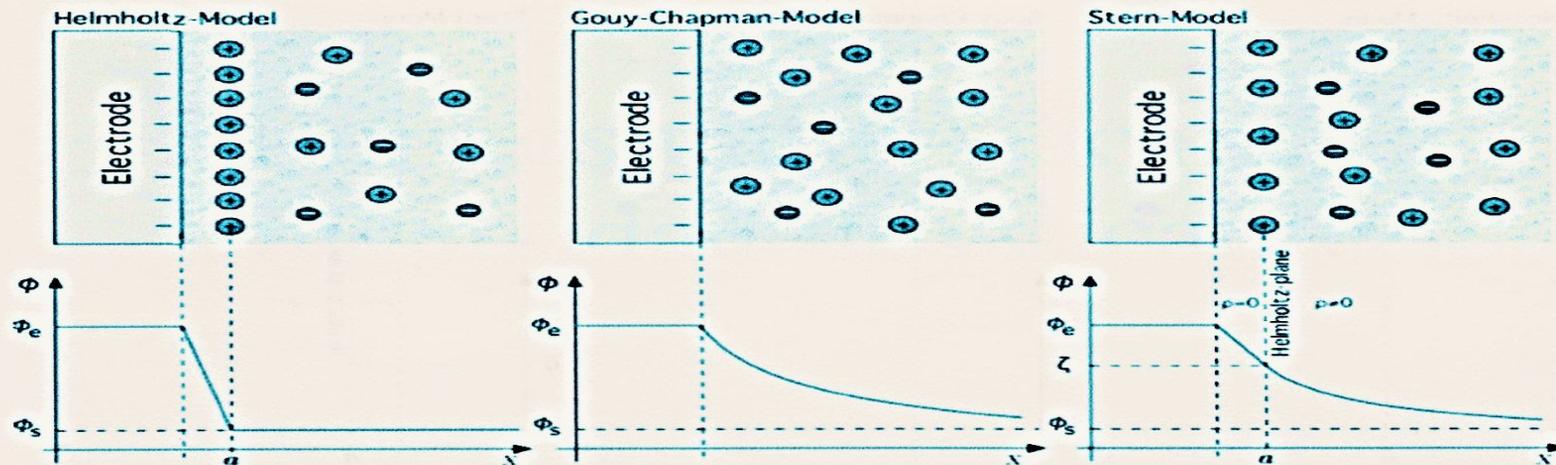
Helmholtz
(1879)



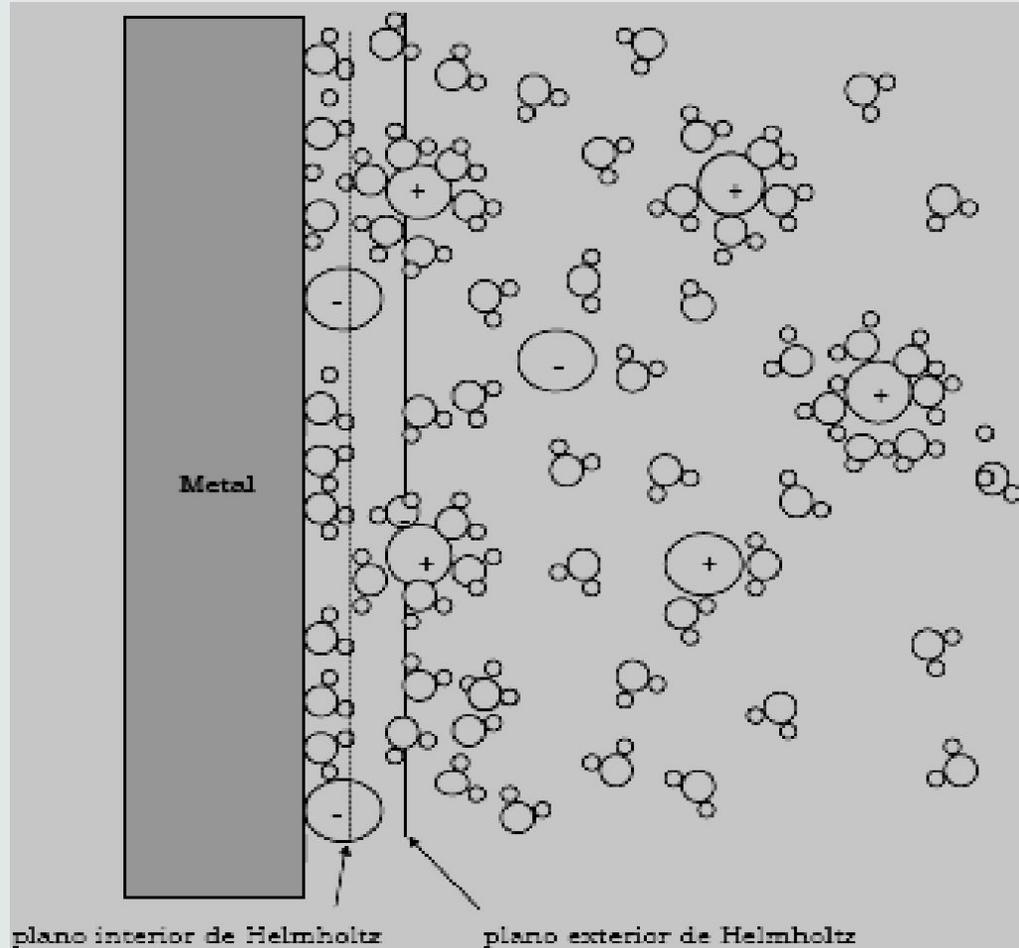
Gouy-Chapman
(1910-1913)



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.

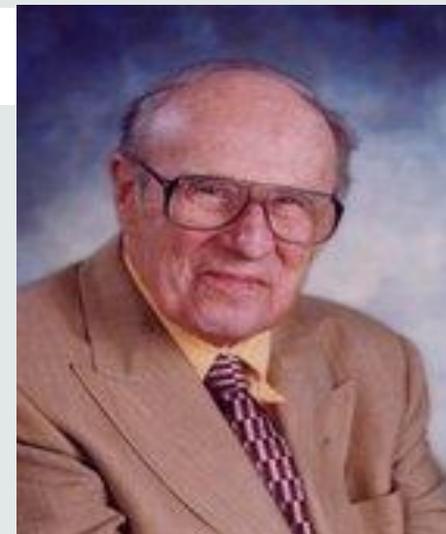
Se requiere la formalización de **adsorción** que la dictaremos en este Capítulo, más adelante, por lo tanto no indicaremos conocimiento cuantitativo.

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



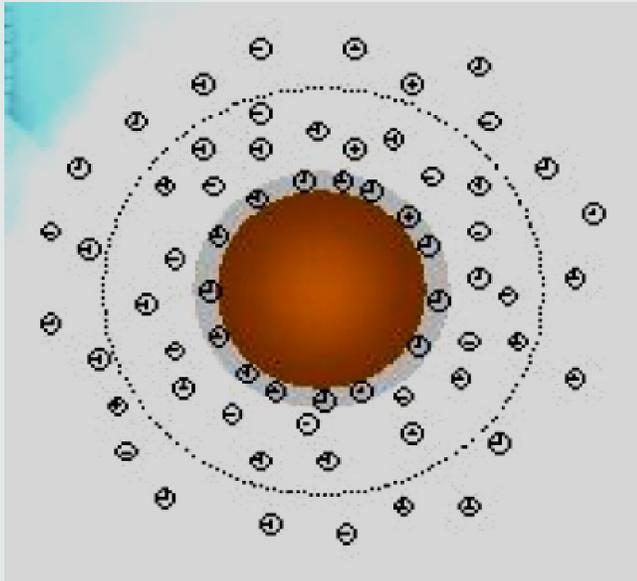
John O'M. Bockris
23 de enero de 1923–
7 de julio de 2013

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 sí 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.

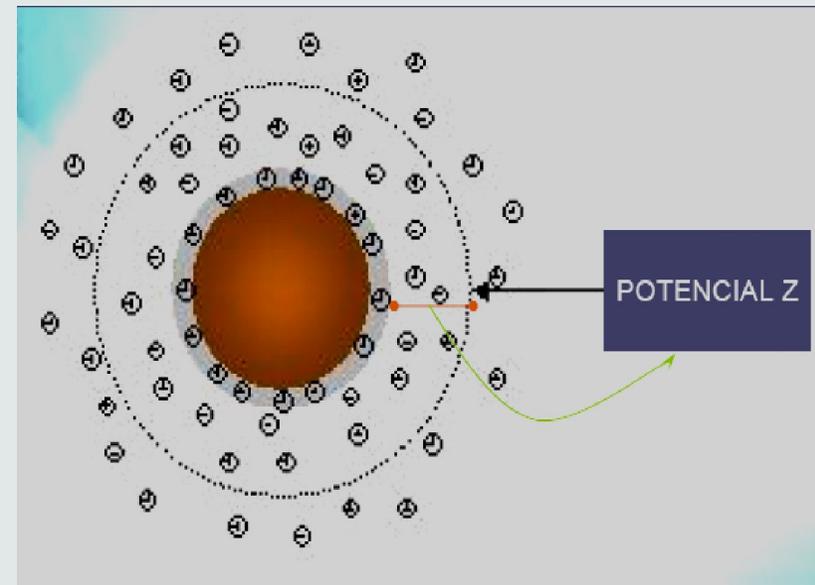
Como no se puede medir la carga de la partícula, se mide la diferencia de potencial que hay entre la zona de separación de la capa fija y de la capa difusa, y el punto de neutralidad.

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.

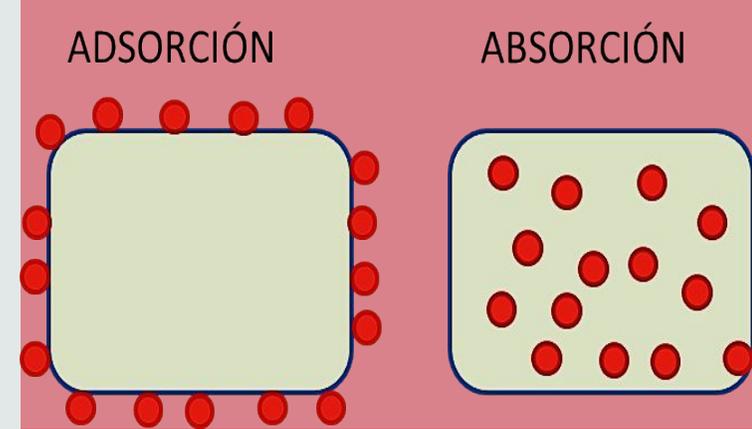
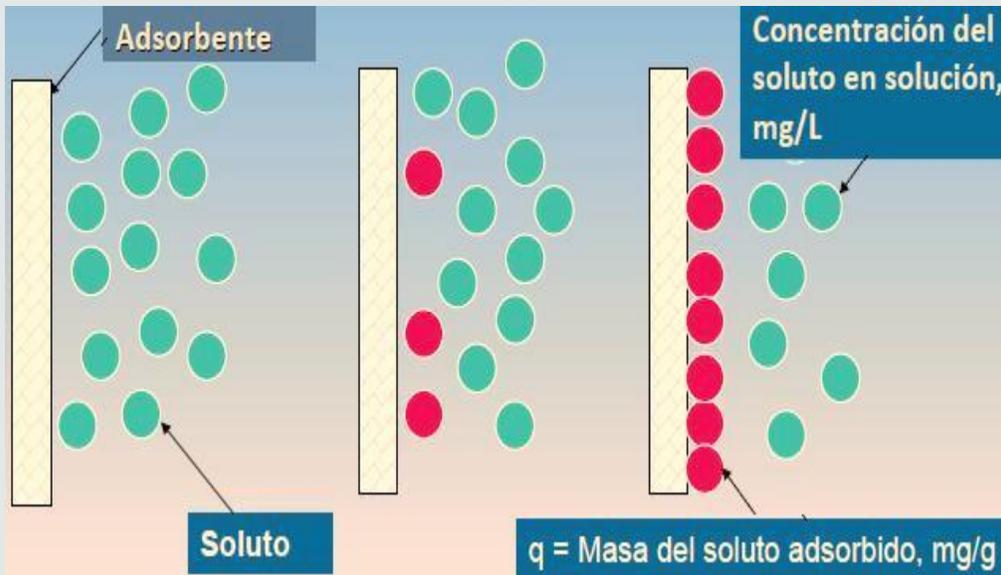
La carga en una superficie de cristales de AgI puede determinarse por la concentración de iones I^- en disolución por encima del cristal. Entonces, el pzc es el valor en el cual la superficie de AgI será descrita por la concentración de ión I^- en solución en valor negativo de logaritmo decimal (pI^-).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

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.



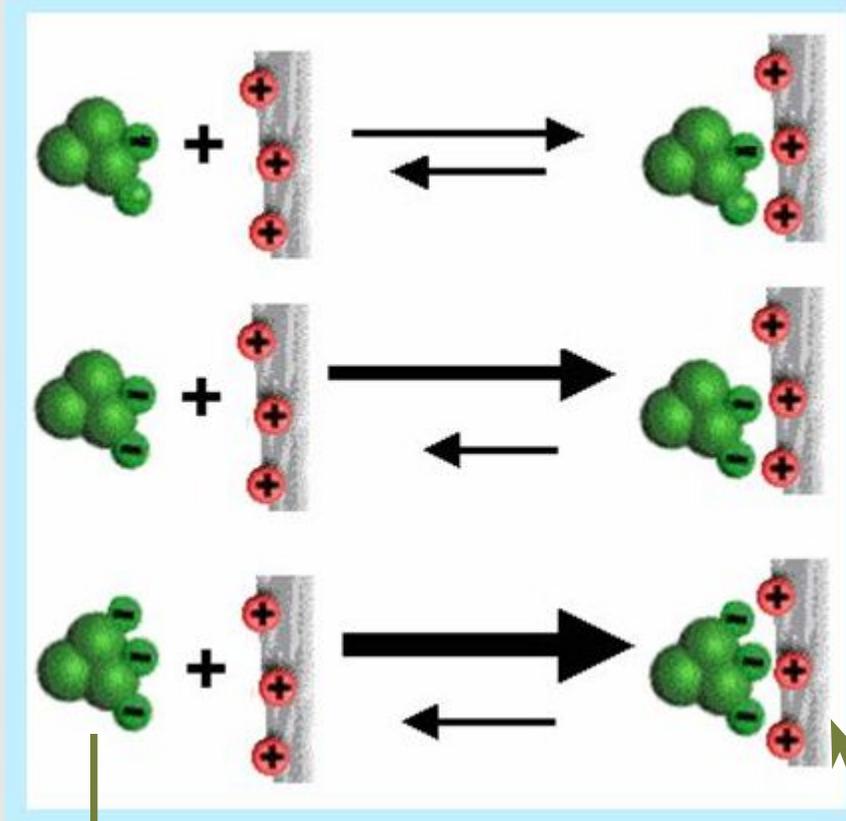
Exceso superficial (Γ_i) es el número de especies i en exceso por unidad de superficie real con respecto al seno de la disolución.

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

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

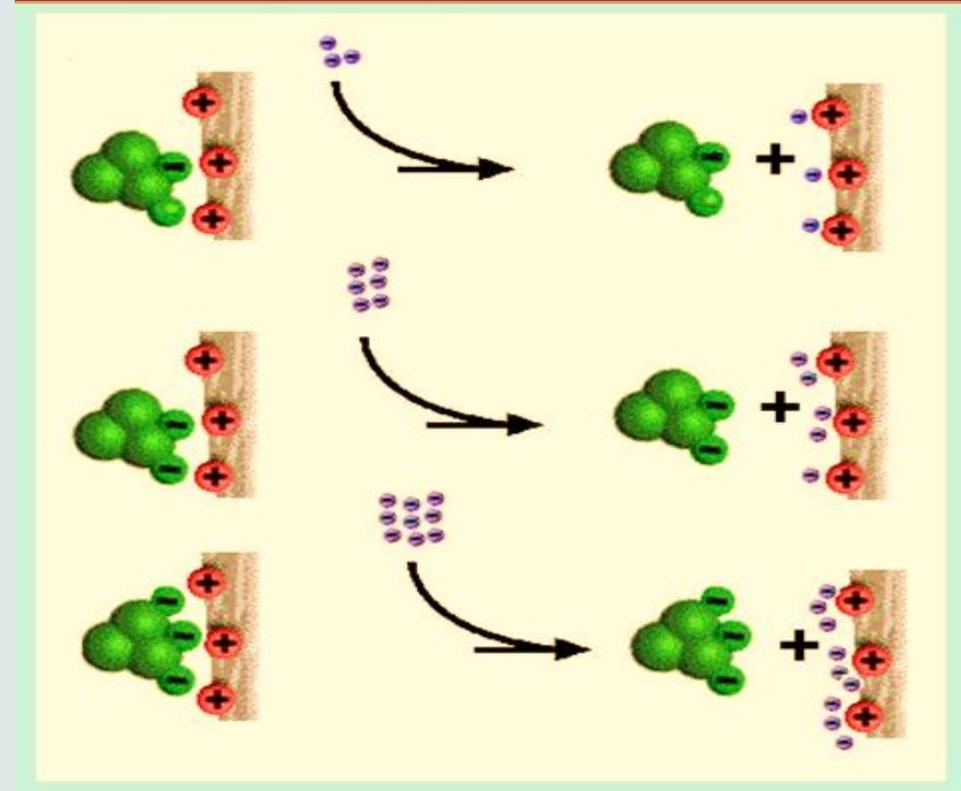


Proteínas con aminoácidos cargados

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**.

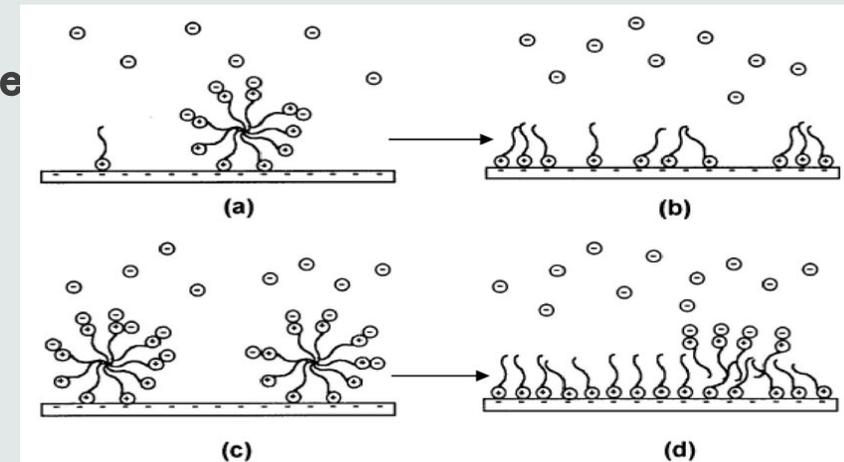
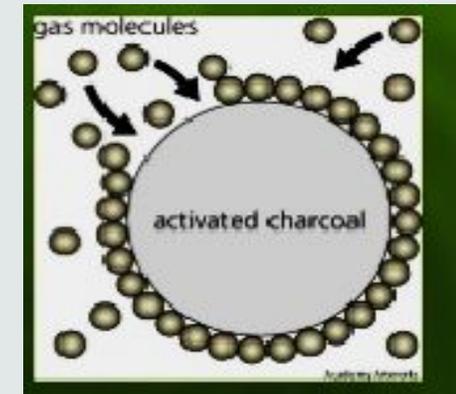
Fenómenos de adsorción (física, química, electroquímica)

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.

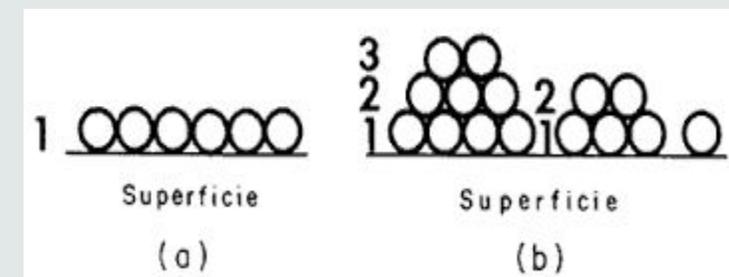
Todos estos procesos pueden ser reversibles o irreversible proceso.



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 ■ Ocorre 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 • Ocorre en ciertos sólidos y en determinados puntos • Gran selectividad • Dependencia exponencial con T (Arrhenius)



Monocapa
de quimisorción

Multicapa
de fisisorción

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:

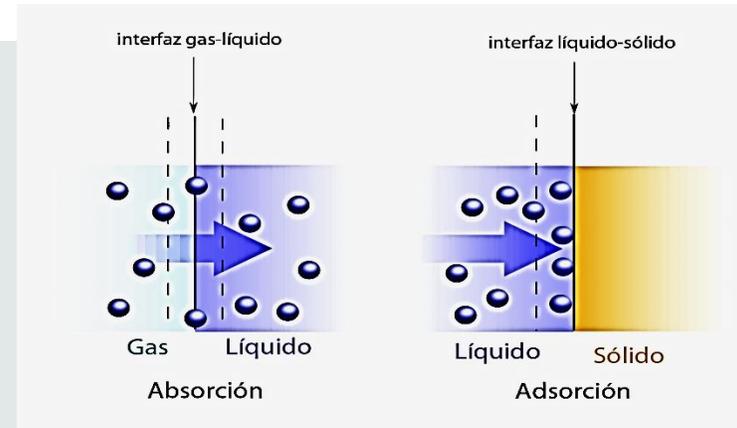
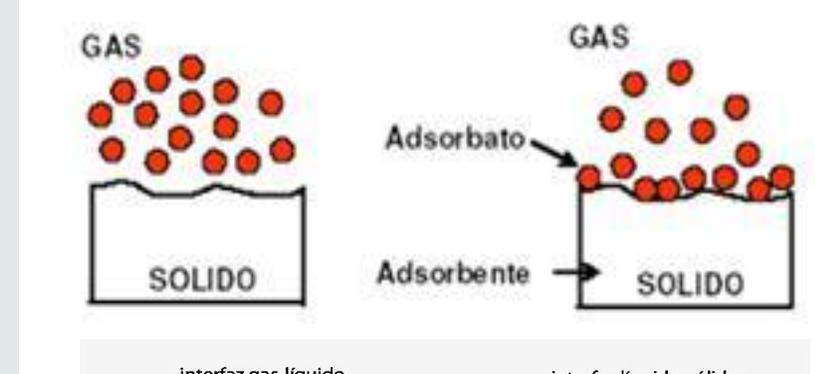
1.- entre la superficie y la solución por los potenciales adsorbato formados.

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 electrónicas** con aplicaciones en tecnología:

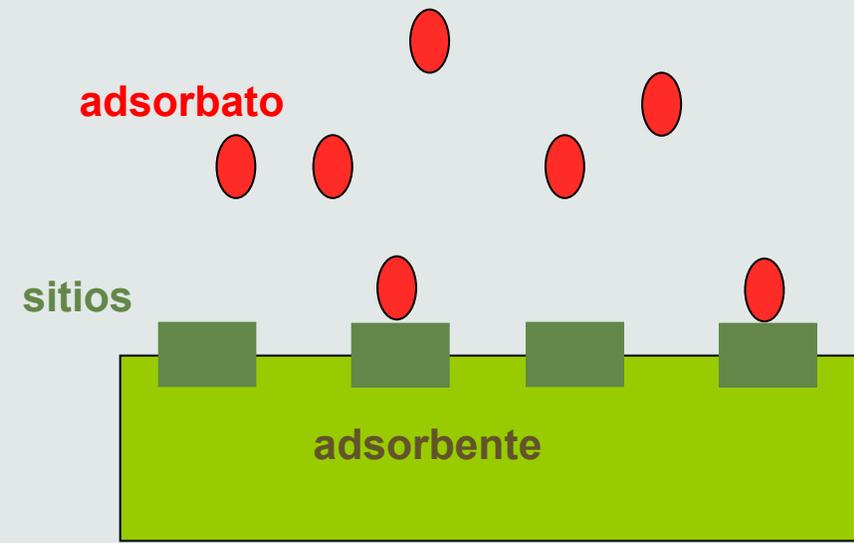
- Electrocatalisis: el catalizador es comúnmente una especie adsorbida.
- Inhibición de la transferencia electrónica: corrosión.
- Nueva química: algunas reacciones sintéticas parecen ser totalmente específicas a uno o varios materiales electrónicas.

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, $\bar{G}_{superficie}^o - \bar{G}_{solución}^o$

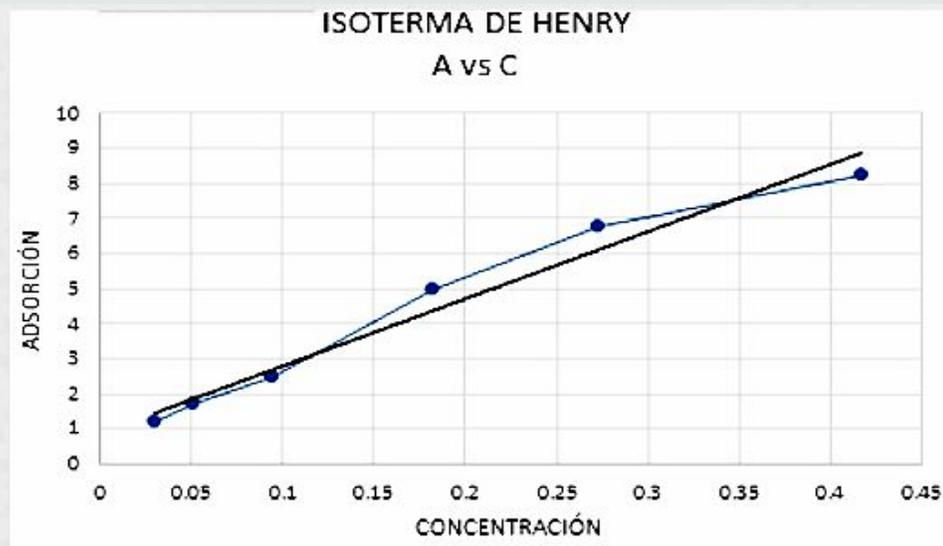
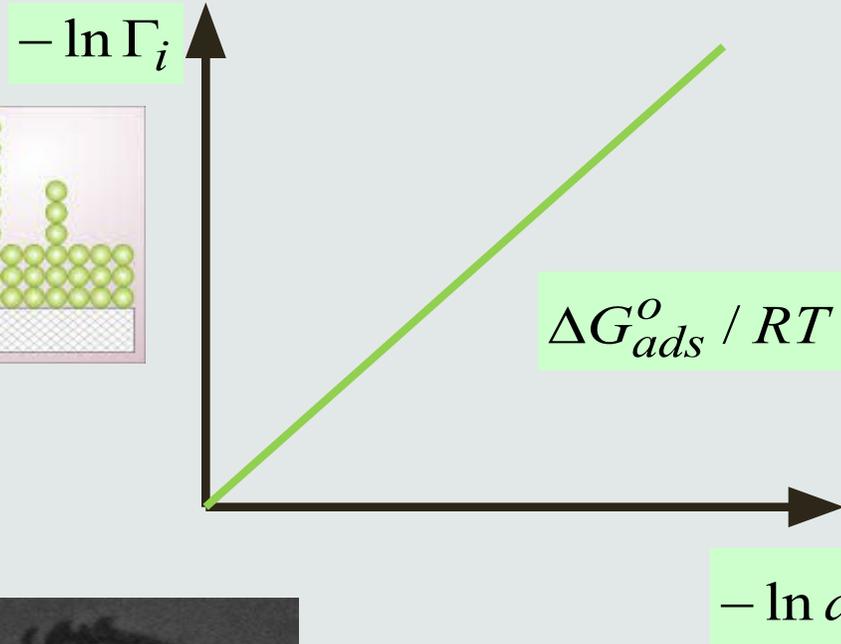
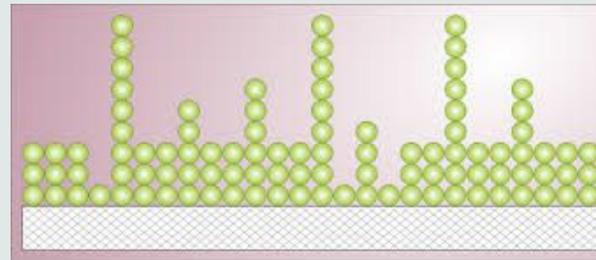
Fenómenos de adsorción

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

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)

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

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

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

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

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

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

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

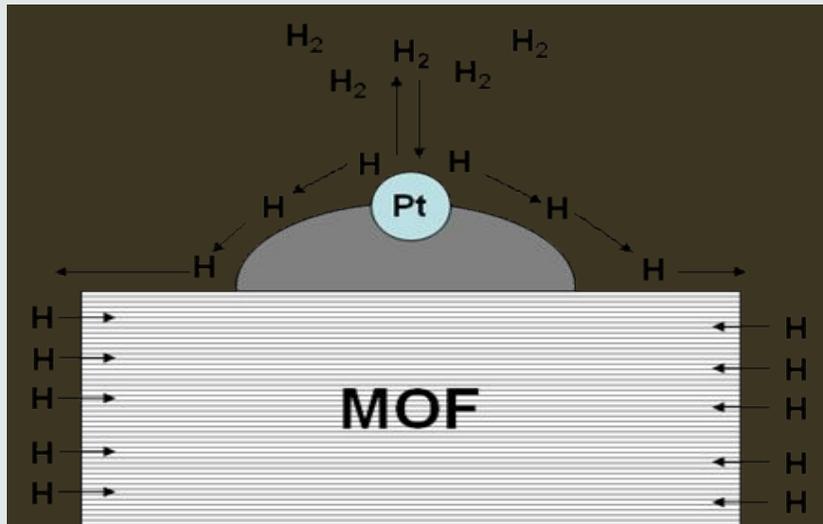
Isoterma de Langmuir

Condiciones:

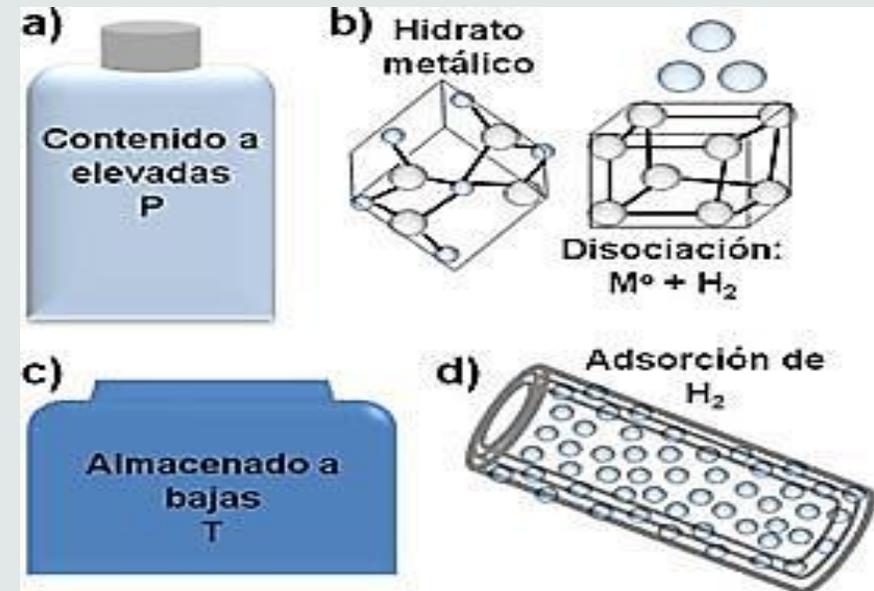
- 1.- Superficie lisa
- 2.- Adsorción en monocapa
- 3.- Ausencia de interacciones atómicas

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

Adsorción de Hidrogeno



Absorción de Hidrogeno



Isoterma de Langmuir

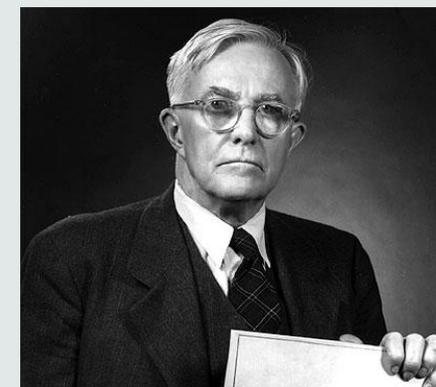
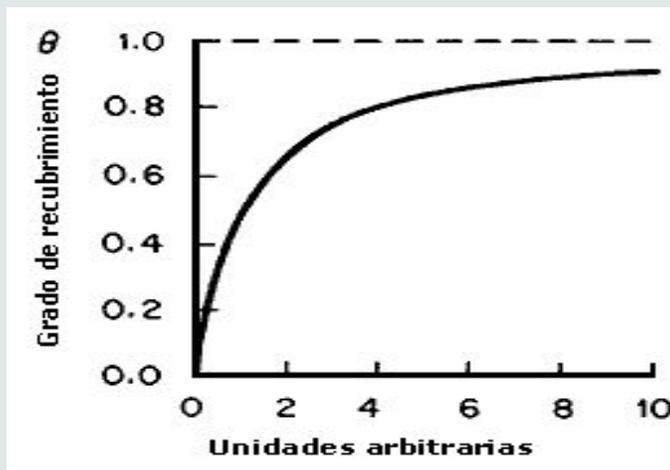
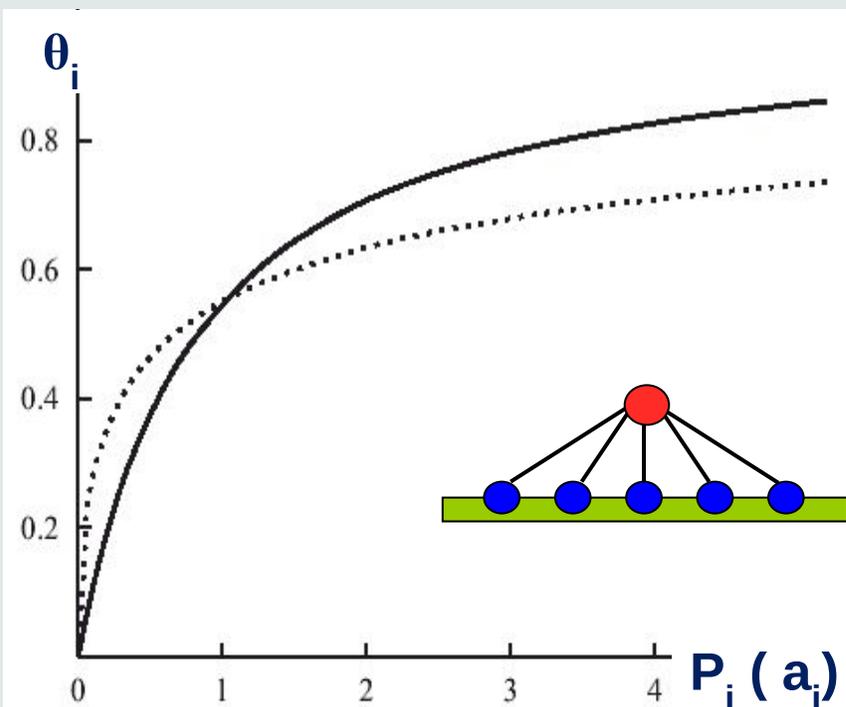
En 1919 Langmuir estableció que la adsorción de una sustancia debería cumplir con la **constancia** del valor de $\Delta \square G^{\circ}_{ads}$ a lo largo del proceso desde su valor inicial a la saturación. Supone que no existen interacciones laterales y, por tanto, $\Delta \square G_{ads}$ es **independiente**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

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

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

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

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



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

Isoterma de Langmuir

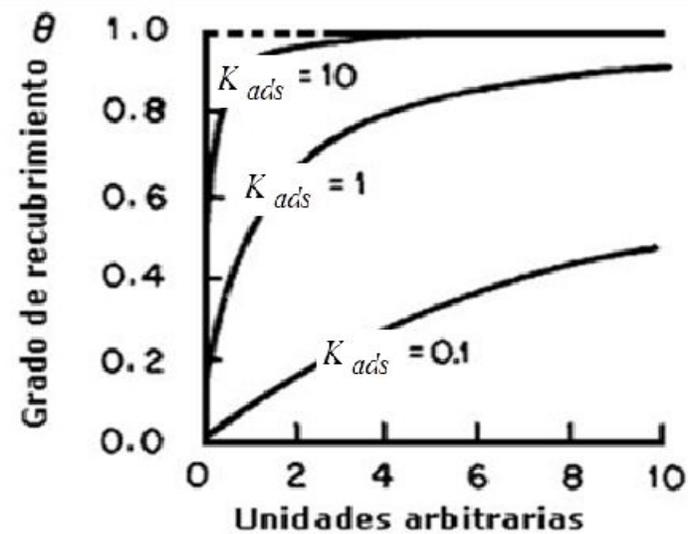
$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = a_i^o \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_{ads}^o}{RT}\right) = a_i^o K_{ads}$$

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

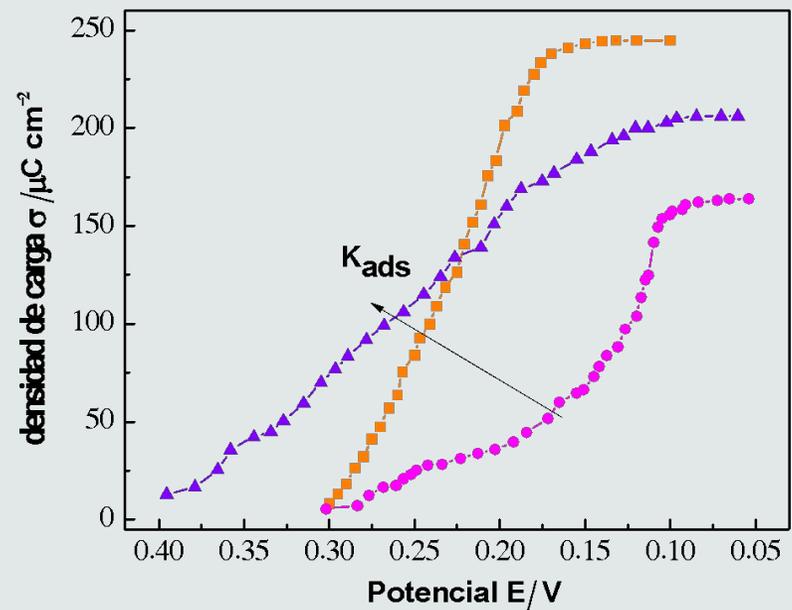
$$\theta_i = \frac{a_i^o K_{ads}}{(1 - a_i^o K_{ads})}$$

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 electrodica, la relación es la densidad de carga, σ , y con ello calculamos el recubrimiento, θ , al dividir por el valor máximo.

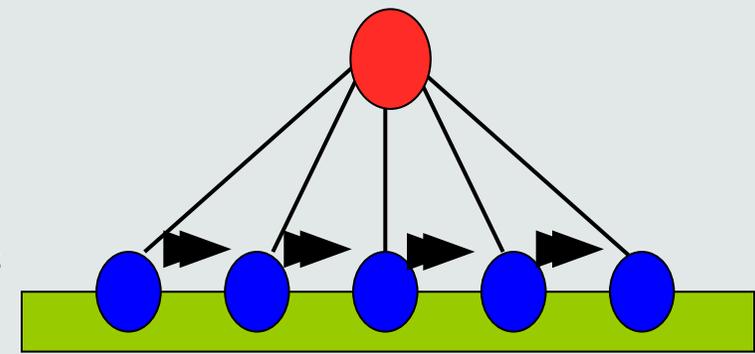


Variación de la isoterma de Langmuir con K_{ads}



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.



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

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

$$-\ln\left(\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right) - \frac{g\theta_i}{RT} = -\ln a_i^o + \frac{\Delta \bar{G}_{ads,\theta=0}^o}{RT}$$

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

Isoterma de Frumkin

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

Condiciones:

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

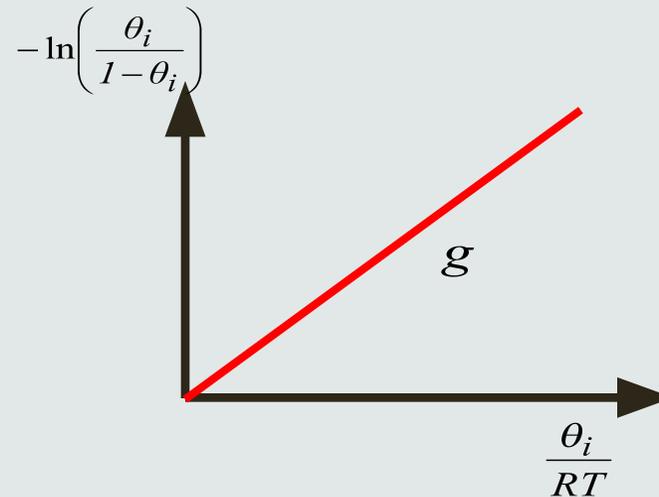
$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^{sat}} = \frac{\sigma_i}{\sigma_i^{sat}}$$

Isoterma de Frumkin

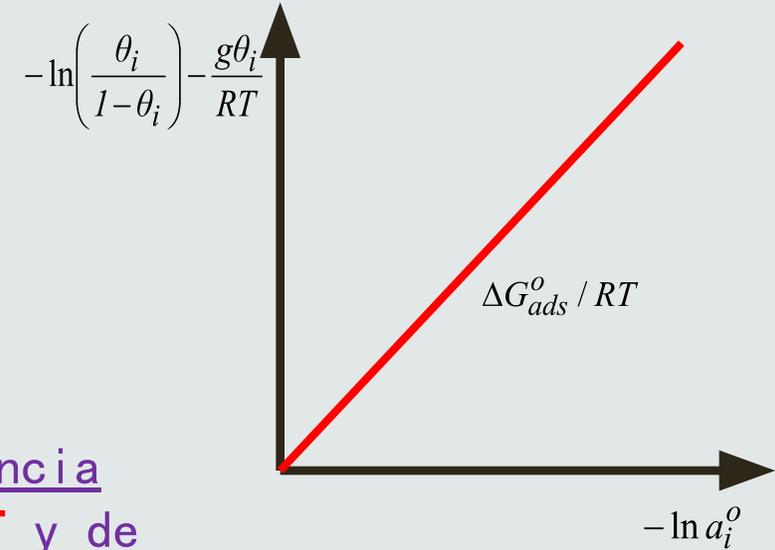


Alexander Naumovich Frumkin
24 de octubre de 1895–
24 de marzo de 1976
6 veces nominado al Nobel

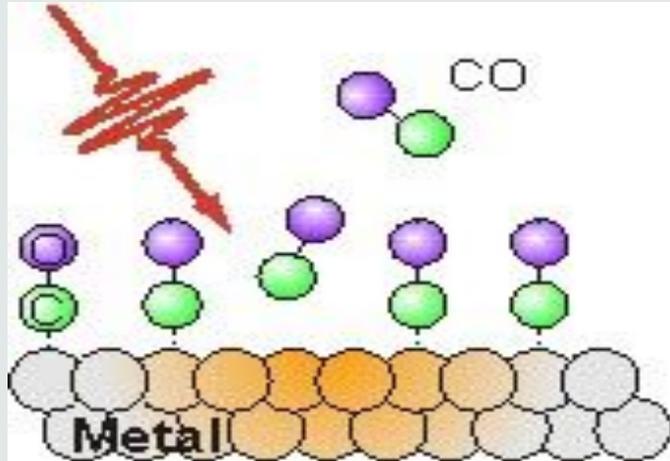
2.- Si no se conoce el valor de g se puede determinar por medición de varios θ para constancia de a° graficando $-\ln(\theta/1-\theta)$ en función de θ/RT y de la pendiente se calcula g



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 $-\ln a^\circ$ y de la pendiente se calcula ΔG_{ads} , tita nulo



Isoterma de Frumkin

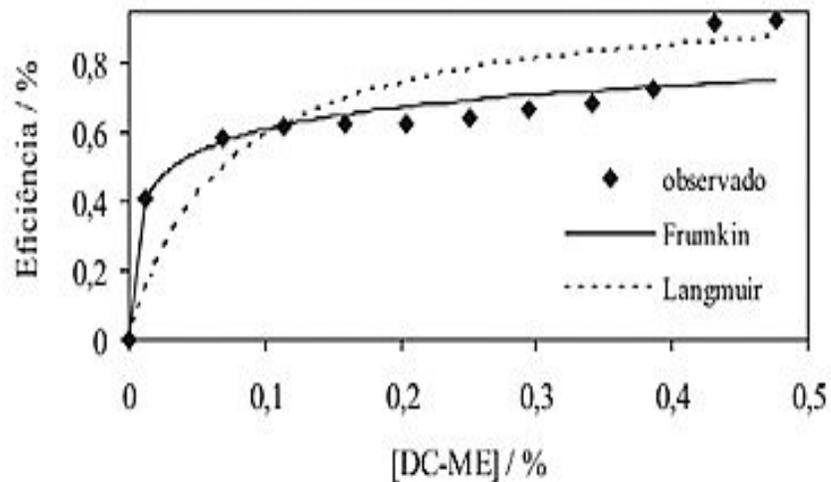


El coeficiente de interacción lateral;

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

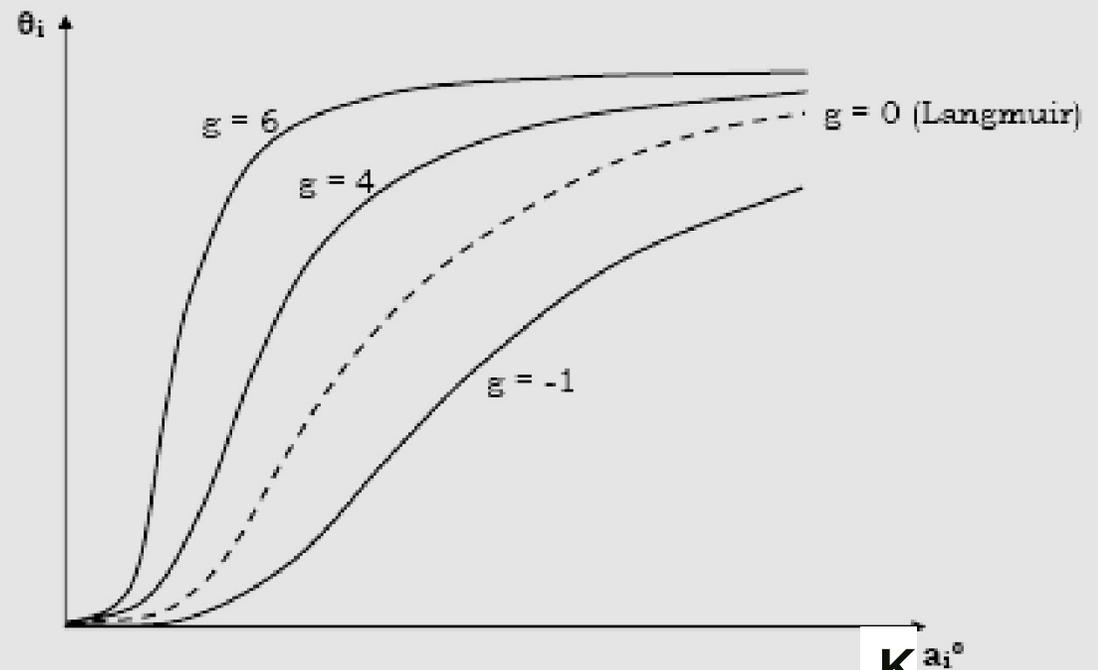
El primer caso es favorable para la adsorción, mientras que el segundo es desfavorable.

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



c) DC-ME

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:

$$x/m = K_{ads} p^{1/n}$$

o

$$x/m = K_{ads} C^{1/n}$$

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

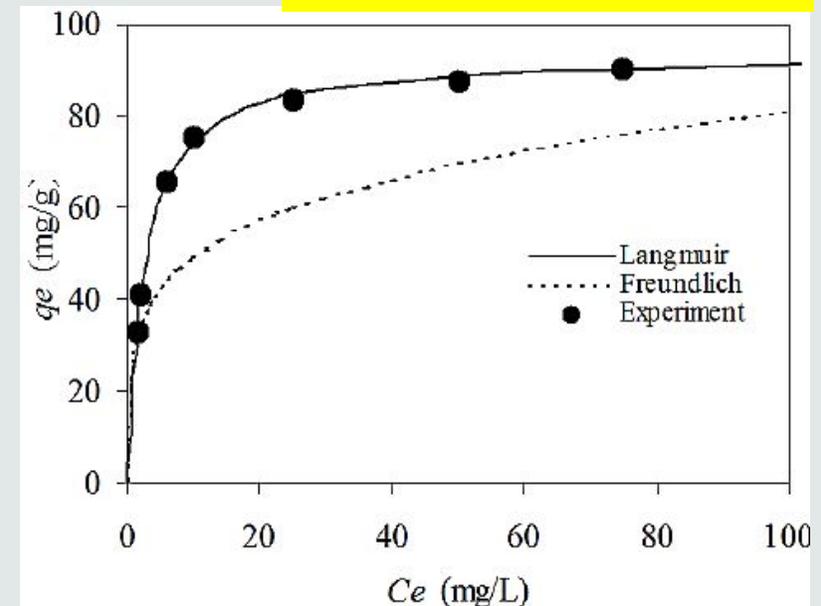
x es la masa del **adsorbato**

m es la masa del **adsorbente**

p es la presión de equilibrio del adsorbato.

c es la concentración de equilibrio del adsorbato en disolución.

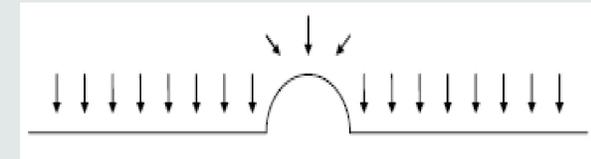
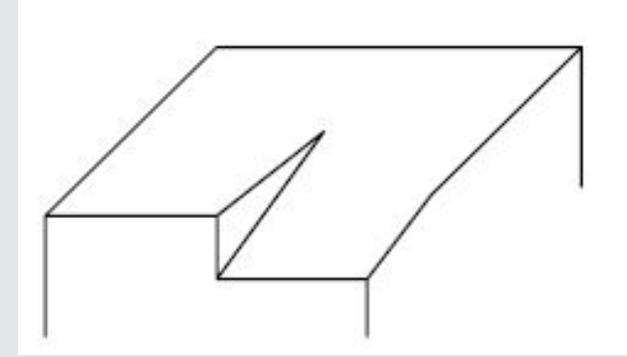
n es una constante propia de la interacción adsorbato/ adsorbente, donde $1/n$ es adimensional con valor menor a uno. Se relaciona con la «**intensidad**» de la adsorción en multicapas.



Isoterma de Temkin

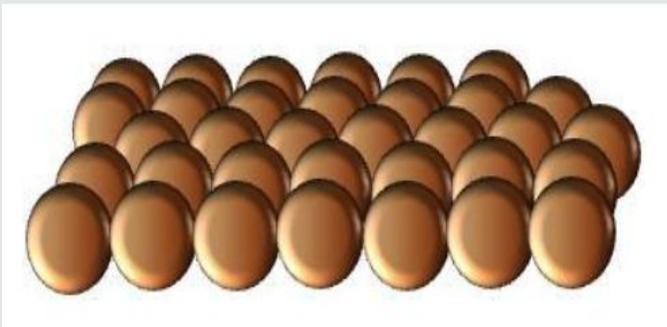
En la interfase electroquímica los procesos son heterogéneos, ya que no es posible ignorar que aún las superficies lisas poseen defectos superficiales (bordes, huecos, escalones, etc).

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

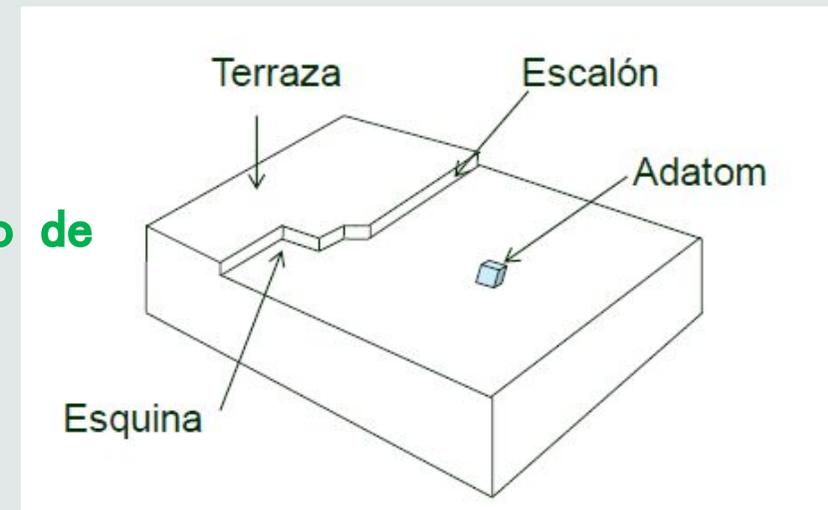


Se indicó que la energía superficial a recubrimiento nulo (ΔG_{ads}°) debía ser dependiente del tipo de sitio cristalino. Además en cada uno de los sitios se dice que se cumple con la Isoterma de **Langmuir** y que la integración de los elementos nos lleva a la Isoterma de **Temkin**.

Superficie cristalina

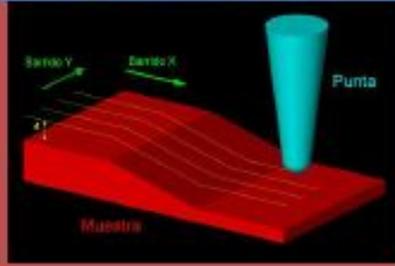


sitio cristalino de adsorción



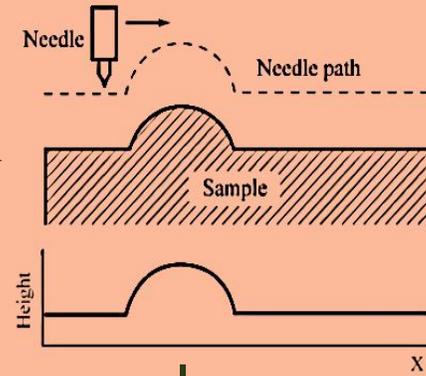
Microscopía Túnel ex situ

La punta se mueve sobre la superficie

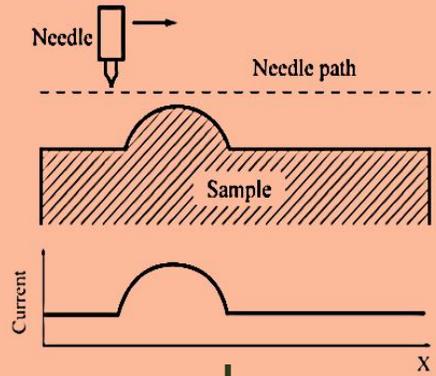


barridos

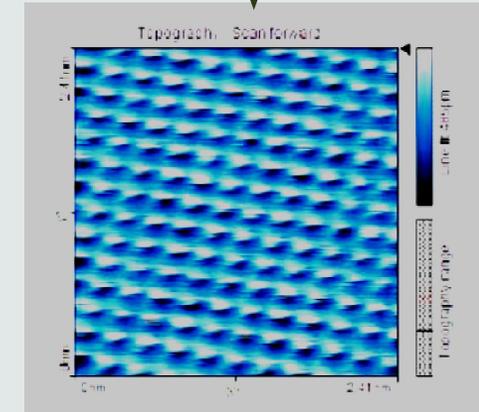
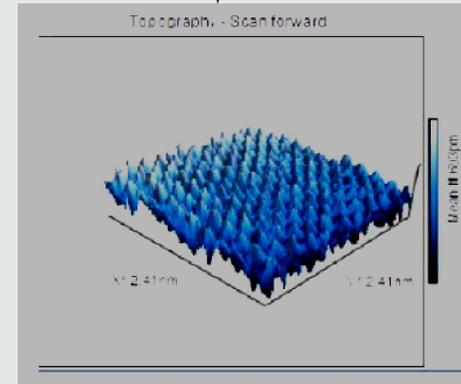
a) Constant current mode



b) Constant height mode

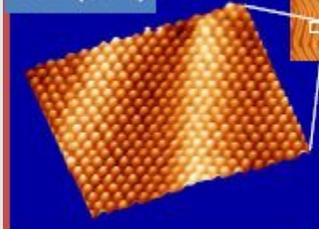


imágenes

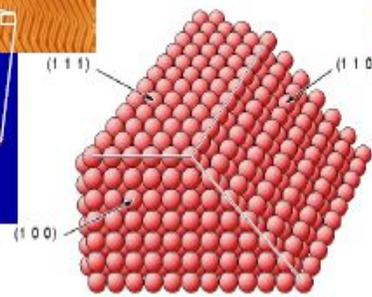
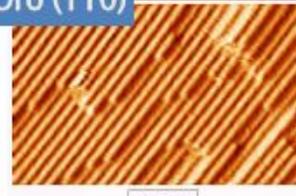


Microscopía de Efecto túnel ex situ para Oro monocristalino

Oro (111)

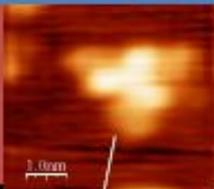


Oro (110)

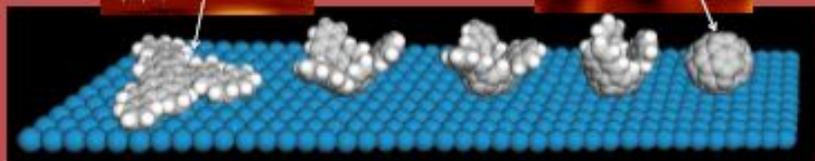


adsorción

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

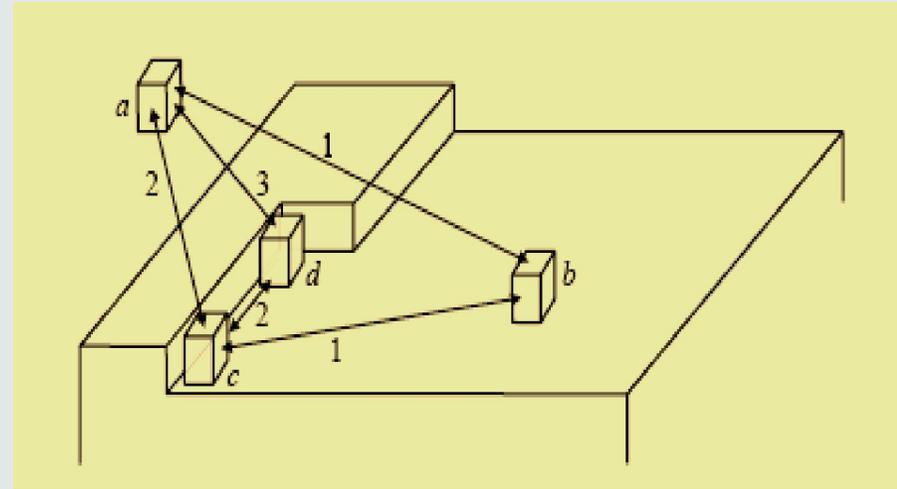
Condiciones:

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

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

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:

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

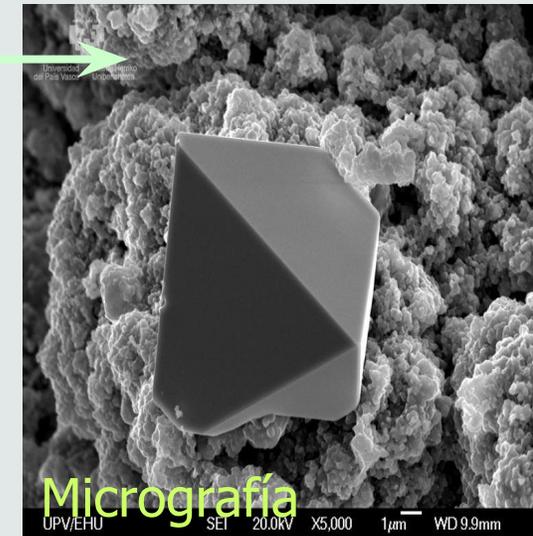
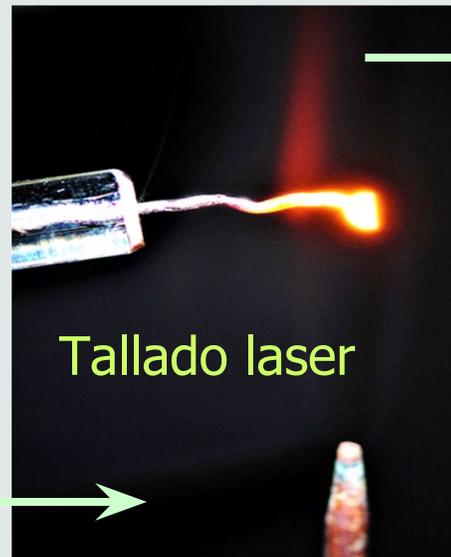
donde **r** y **a** dependen del adsorbato y más aún del adsorbente.

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:

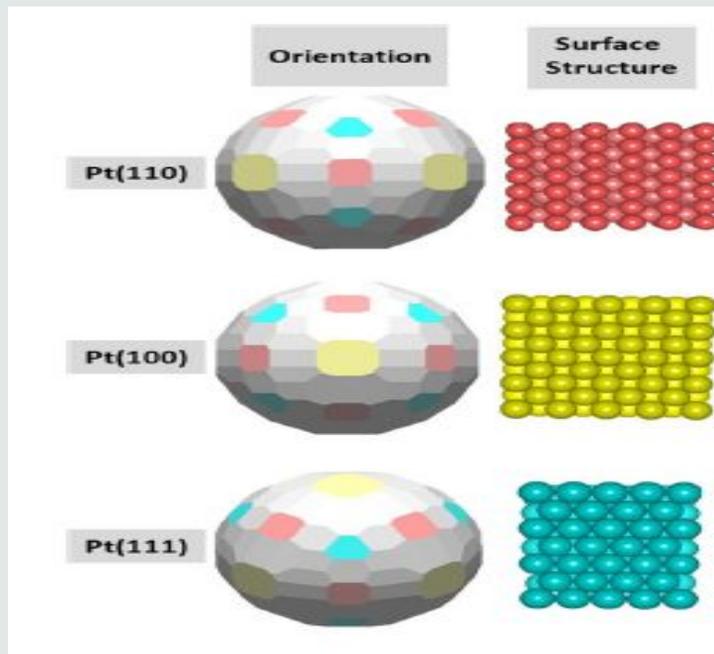
$$\theta_i = \frac{RT}{r} \ln \alpha + \frac{RT}{r} \ln a_i^0$$

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

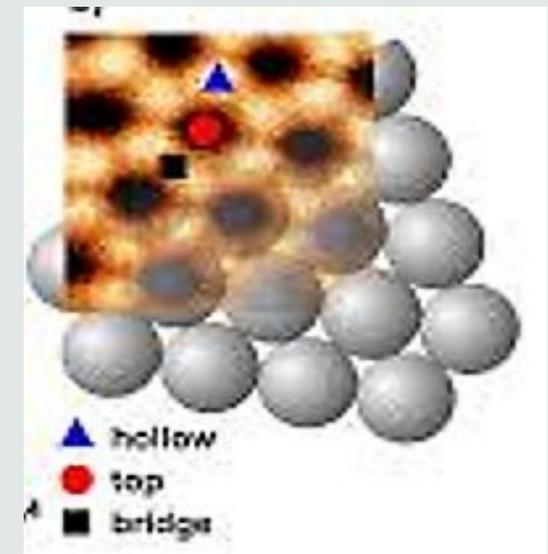
Fabricación de monocristales de Pt



Adsorción de especies sobre Pt monocristalino

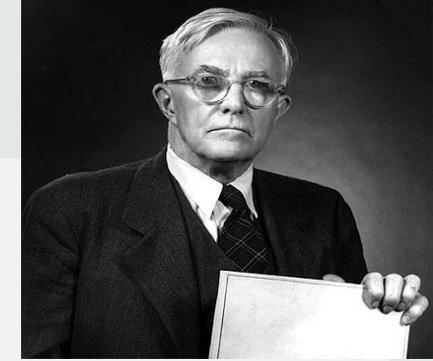


Sitio cristalino en:
Hueco (multicoordinado)
Puente (bicoordinado)
Lineal (monocoordinado)



Isoterma de Langmuir

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = a_i^o \exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}_{ads}^0}{RT}\right)$$

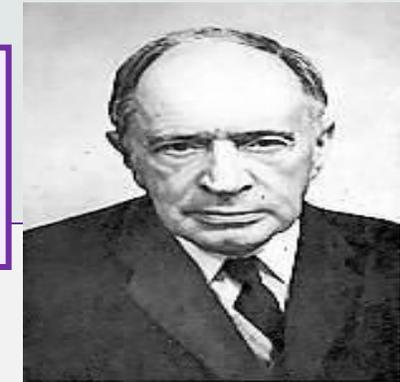


Condiciones:

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

Isoterma de Frumkin

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



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:

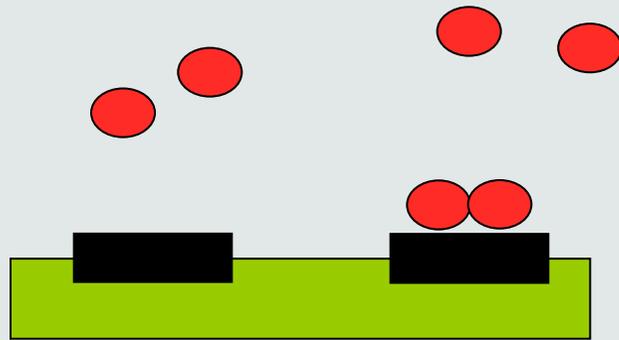
- 1.- Presencia de interacciones
- 2.- Adsorción en monocapa
- 3.- Superficie heterogénea, r = coeficiente de heterogeneidad



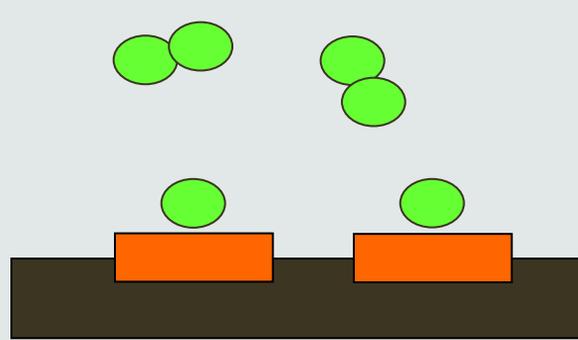
Otros modelos de adsorción

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:

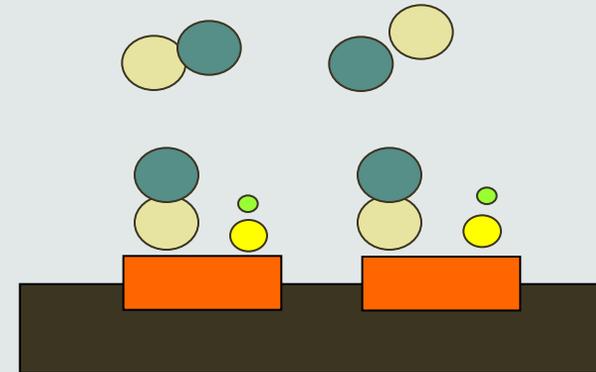
- Adsorción asociativa
- Adsorción disociativa
- Co-adsorción con otras especies (no es adsorción conjunta)



asociativa
ej: N₂ (Al₂O₃)



disociativa
ej: H₂ (Pd)



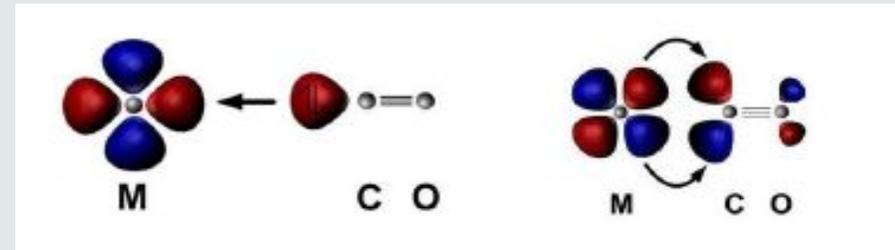
Coadsorción
ej: CO con OH (Pt)

Otros modelos de adsorción

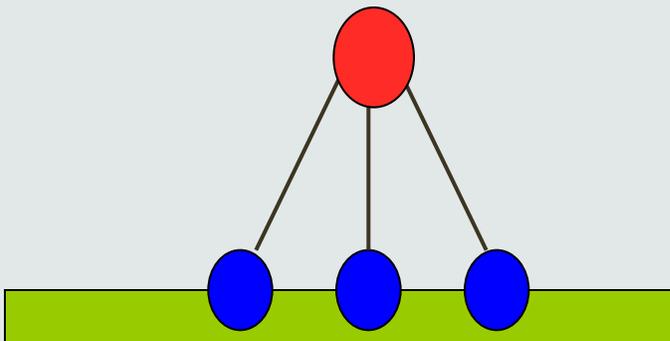
1.- En algunos casos se pueden formar multicapas debido al gran valor negativo del ΔG°_{ads}

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

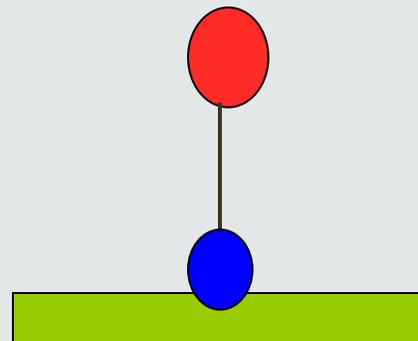
2.- En otros casos el mismo compuesto en el seno de la disolución puede dar origen a diferentes adsorbatos con diferentes valores de ΔG°_{ads}
Ejemplo; CO sobre platino y rodio, distinguibles por FTIRS *in-situ*



CO tricoordinado



CO lineal



CO puente

