



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“ESTUDIO ELECTROCINÉTICO DE LA
ADSORCIÓN DE IONES EN ELECTRODOS
LÍQUIDOS Y SÓLIDOS MEDIANTE TÉCNICAS
DE IMPEDANCIA Y MODULACIÓN DE LA
CAPACITANCIA”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. ERIKA ROXANA LARIOS DURÁN

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

ENERO 2007

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. ERIKA ROXANA LARIOS DURÁN

DIRIGIDA POR

DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ.

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong.

Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges.

Secretario

Firma

Dr. René Antaño López.

Vocal

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Vocal

Firma

RESUMEN

El estudio fundamental de los procesos de adsorción-desorción que tiene lugar en la interfase metal-solución ha sido ampliamente estudiado desde el punto de vista termodinámico.

Para profundizar en el entendimiento de la cinética de los mismos, en este trabajo se realiza un estudio cinético de la adsorción del ion bromuro sobre un electrodo de mercurio y un electrodo de oro policristalino, mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y modulación de la capacitancia.

Al analizar los espectros de impedancia, bajo la teoría de impedancia de adsorción y mediante la proposición de un mecanismo de adsorción, es posible cuantificar el valor de las constantes cinéticas absolutas para la adsorción y desorción del ion bromuro sobre los electrodos, lo cual contribuye al entendimiento del fenómeno, pues hasta el momento se reportan constantes de velocidad aparentes.

Por otro lado, los espectros obtenidos con la técnica de modulación de la capacitancia nos revelan la presencia de más de una frecuencia característica, de lo cual, concluimos de manera cualitativa, que la técnica es más sensible que la impedancia clásica.

ABSTRACT

The thermodynamics of adsorption of ions in the electrode-electrolyte interface has been studied extensively. However very little work has been done concerning the kinetics of these processes.

This work is a kinetic study of the adsorption-desorption processes of bromide ion on a polycrystalline gold electrode and on a mercury electrode by electrochemical impedance spectroscopy and by capacitance modulation technique.

The impedance spectra are analyzed by both adsorption impedance theory with equivalent circuits, and by a mechanistic reaction model. It is thus possible to calculate the kinetic parameters for the model of the adsorption-desorption processes for the bromide ion onto the electrodes.

On the other hand, capacitance modulation spectra show us clearly, more than one characteristic frequency that suggests us that probably the mechanism is more complex, and it should consider more than one adsorbate.

Such results revealed that the technique of capacitance modulation is a more sensitive technique than the classic electrochemical impedance spectroscopy.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección
del Dr. René Antaño López**

A mis padres con amor.

*Todo lo que soy se los debo a ellos.
Atribuyo todos mis éxitos a la
enseñanza moral, intelectual y ética
que me han brindado.*

Agradecimientos

A MI DIOS.

A MI FAMILIA: A MIS PADRES A QUIENES AMO Y RESPETO PROFUNDAMENTE. GRACIAS POR SU AMOR INCONDICIONAL Y SU EJEMPLO ADMIRABLE...

A MIS HERMANOS: IRMA, MARIANA Y CÉSAR. POR SU EJEMPLO, SU CONSEJO Y APOYO.

A MI ASESOR DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ. A QUIEN ADMIRO POR SU CONOCIMIENTO, PACIENCIA, SENCILLEZ Y SU CALIDAD HUMANA. DE QUIEN AGRADEZCO PROFUNDAMENTE LA CONFIANZA PARA EL DESARROLLO DE ESTE PROYECTO Y TODAS LAS ENSEÑANZAS QUE ME BRINDÓ PARA LA ELABORACIÓN DEL MISMO, ASÍ COMO PARA MI FORMACIÓN PERSONAL. GRACIAS...POR DECIR UN NÚMERO...96485 F DE AGRADECIMIENTOS

A MIS AMIGOS: MERITH Y SERVANDO.

MUY ESPECIALMENTE A JUAN CARLOS BALLESTEROS PACHECO, COMPAÑERO EN LA AVENTURA DE ESTOS DOS AÑOS,...POR TU APOYO, POR LAS RISAS, POR LAS COMPLICIDADES, POR TANTOS BUENOS MOMENTOS...GRACIAS JEAN!.. EN LA COMPLICADA CIENCIA DE LA AMISTAD...ERES MUCHO MÁS QUE UN DOCTOR...

MUY ESPECIALMENTE A LA FAMILIA MORALES NIETO, POR SU HOSPITALIDAD, POR EL CARIÑO, POR SU AMISTAD...EN FIN, POR HACER AGRADABLE MI ESTANCIA LEJOS DE CASA...DE TODO CORAZÓN MUCHAS GRACIAS !!!

Glosario de Términos	VI
Introducción General	IX

1. Teoría de la Doble Capa Electroquímica y los procesos de Adsorción

1.1 Introducción	1
1.2 Conceptos Generales	2
1.2.1 Capas superficiales e Interfaces	2
1.2.2 Clasificación de electrodos	4
1.2.2.1 Electrodos idealmente polarizables	4
1.2.2.2 Electrodos no polarizables	4
1.2.3 Procesos faradaicos y no faradaicos	5
1.3 Estructura de la doble capa	5
1.3.1 Modelo de Helmholtz-Perrin	6
1.3.2 Modelo de Gouy-Chapman	7
1.3.2.1 Distribución de potencial en la capa difusa	12
1.3.2.2 Relación entre la densidad de carga superficial σ^M y ϕ_o	13
1.3.2.3 Capacitancia diferencial	15
1.3.3 Modelo de Stern	16
1.3.4 Análisis de la curva C vs. E con el enfoque de los modelos hasta ahora discutidos	22
1.4 Termodinámica de la doble capa.	24
1.4.1 Electrodos líquidos	24
1.4.1.1 Expresión termodinámica	24
1.4.1.2 Curvas electrocapilares	27
1.4.1.2.1 Capacidad diferencial e integral	27

Índice General

1.4.1.3 Exceso Superficial	30
1.4.1.3.1 Definición	30
1.4.2 Aplicación práctica del desarrollo termodinámico	32
1.4.3 Electroodos Sólidos	33
1.4.3.1 Medición experimental de la capacitancia diferencial de la doble capa.	34
1.5 Teoría de Adsorción	36
1.5.1 Generalidades	36
1.5.2 Isotermas de Adsorción	37
1.5.2.1 Isoterma de Henry	37
1.5.2.2 Isoterma de Langmuir	38
1.5.2.3 Isoterma de Temkin	38
1.5.2.4 Isoterma de Frumkin	39
1.5.3 La adsorción en sistemas electroquímicos.	40
1.5.4 Tipos de adsorción en relación con la proximidad del adsorbato al sustrato.	41
1.5.4.1 El rol del solvente en la interfase	42
1.6 Cinética de Adsorción.	43
1.6.1 Expresión formal para una reacción de adsorción	44
1.6.2 Dependencia de la carga del metal con las constantes de velocidad	45
1.6.3 Ecuación de velocidad	46

2. Estudio de la adsorción por Espectroscopía de impedancia electroquímica

2.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	50
2.1.1 Introducción	50
2.1.2 Interpretación de los espectros de impedancia: Modelos Físicos o Circuitos equivalentes	51
2.2 Impedancia y Admitancia para un sistema puramente capacitivo	52

2.2.1 Obtención de la capacitancia diferencial de la doble capa a partir de la impedancia de un sistema electroquímico.	54
2.3 Teoría de Impedancia de Adsorción.	56
2.3.1 Expresión de la Impedancia de Adsorción y su circuito Equivalente	57
2.3.2 Análisis de los datos de impedancia.	61
2.4 Mecanismo de Adsorción.	65
2.5 Circuito Equivalente y Mecanismo de Adsorción.	70
2.5.1 Analogías de las expresiones para la impedancia de adsorción para ambos enfoques	70
2.5.2 Utilidad práctica de las analogías entre las expresiones	71

3. Descripción y particularidades de la técnica Modulación de la Capacitancia

3.1 Modulación de la Capacitancia: El método	74
3.1.1 Introducción	74
3.1.2 Respuesta en corriente de un sistema a la perturbación de una señal compuesta	75
3.2 Montaje Experimental	80
3.2.1 El Detector Sincrónico y su filtraje interno	82

4. Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Mercurio

4.1 Introducción	87
4.2 Condiciones experimentales.	88
4.3 Resultados y Discusión.	89
4.3.1 Voltamperometría Cíclica	89
4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	91
4.3.2.1 Espectros de Impedancia y Capacitancia Compleja	91

Índice General

4.3.2.2 Cálculo de las constantes cinéticas para el proceso de adsorción.	94
4.3.3 Modulación de la Capacitancia.	98
4.3.3.1 Análisis Semi cuantitativo de la Técnica.	100
4.3.3.2 Comparación de los espectros de Impedancia y Modulación de la Capacitancia	101
5. Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de oro	
5.1 Introducción	104
5.2 Condiciones experimentales.	105
5.3 Resultados y Discusión.	106
5.3.1 Voltamperometría Cíclica	106
5.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	108
5.3.2.1 Espectros de Impedancia y Capacitancia Compleja	108
5.3.2.2 Cálculo de las constantes cinéticas para el proceso de adsorción.	110
5.3.3 Modulación de la Capacitancia.	113
5.3.3.1 Análisis Semi cuantitativo de la Técnica.	115
5.3.3.2 Comparación de los espectros de Impedancia y Modulación de la Capacitancia	117
6. Conclusión Final y Perspectivas	
6.1 Discusión y Conclusión Final	121
6.2 Perspectivas	123
6.2.1 Marco Teórico	123
Apéndice A	125
Apéndice B	129

Glosario de Términos

A	Área geométrica
a_i	actividad química de la especie i
B	Coefficiente de adsorción
$C(x)$	Concentración como función de la distancia
C_{ad}	Capacitancia de adsorción
C_D	Capacitancia de la capa difusa
C_{dl}	Capacitancia diferencial de la doble capa
C_H	Capacitancia del plano de Helmholtz.
C_{HF}	Capacitancia de alta frecuencia
C_{LF}	Capacitancia de baja frecuencia
C_v	Concentración en el seno de la fase
$C(\omega)$	Capacitancia compleja
E	Potencial del electrodo
E_z	Potencial de carga cero
e	carga del electrón
F	Constante de Faraday
f	factor de inhomogeneidad
f_{int}	factor de interacción de especie adsorbida
G	Energía Libre Estándar
G^n	Energía libre estándar independiente del estado eléctrico
G_q	Energía libre estándar dependiente de la carga.
I	Corriente
i_c	Corriente capacitiva
j	Número imaginario

Glosario de Términos

$j\omega\Delta E\omega\Delta E\Omega$	Modulación de la componente imaginaria a la frecuencia ω , ocasionada por la frecuencia Ω
K	Capacidad integral
k_{ad}	Constante de adsorción
k_b	Constante de Boltzman
k_{des}	Constante de desorción
n	Número de moles
n_0	Número de moles en el seno de la fase
n'	Carga a potencial químico constante
q	Carga
q_0	Calor máximo
q_1	Calor mínimo
Rad	Resistencia de adsorción
R_s	Resistencia de electrolito
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
S	Entropía
T	Temperatura
U	Energía interna
V	Voltaje
v	Velocidad de adsorción
W	Trabajo
W_{ad}	Elemento de Warburg para la adsorción.
X_H	Espesor del plano de Helmholtz
Y	Tensión elástica de la superficie
$Y(\omega)$	Admitancia
z_i	Carga del ion i
$Z(\omega)$	Impedancia compleja en función de la frecuencia
α	Parámetro de carga
γ'	Valencia de electrosorción
Γ	Exceso superficial

Glosario de Términos

ΔE	Variación de potencial
ΔI	Variación de corriente
ΔQ	Variación de la carga
ε	Constante dieléctrica
ε_e	Modulo de elasticidad
ε_0	Permitividad del vacío
ε_r	Permitividad relativa del medio
θ	Grado de recubrimiento
θ_{st}	Grado de recubrimiento en estado estacionario
μ	Potencial químico
$\bar{\mu}$	Potencial electroquímico
σ_{ad}	Coefficiente del elemento de Warburg para la adsorción
σ^M	Densidad de carga en el metal
Φ_{Δ}	Potencial medido
Φ_s	Potencial del seno de la solución
Ω y ω	Frecuencia

Introducción General

Cuando un proceso electroquímico ocurre, varios fenómenos tienen lugar, como el cargado de la doble capa, el transporte de una especie desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, la adsorción de una especie química en la interfase metal-solución o la transferencia de carga, por mencionar algunos.

El presente trabajo se enfoca al estudio de la adsorción de especies en la interfase metal-solución. Al ser este fenómeno una etapa básica en el estudio fundamental de un sistema electroquímico, su efecto y la naturaleza del proceso afectan y se ve reflejado de manera directa en el proceso electroquímico visto de forma global. Esto es, termodinámicamente la adsorción modifica el estado de equilibrio al modificar la estructura de la interfase y cinéticamente el cambio de la concentración en la interfase, provocará un cambio en las constantes de velocidad en la reacciones.

Los fenómenos que se llevan a cabo en la doble capa, tales como el proceso de adsorción, han sido ampliamente estudiados desde el siglo XX. Los primeros trabajos versaron sobre el desarrollo de modelos matemáticos para describir la estructura de la interfase metal solución.

Los grandes avances experimentales se dieron en electrodos líquidos –principalmente mercurio-, la naturaleza física de estos metales hacía posible la medición de la tensión superficial de la interfase y ésta podría relacionarse fácilmente con otros parámetros netamente termodinámicos de interés, en la caracterización de las interfases metal-solución.

Posteriormente, se realizaron estudios sobre electrodos sólidos, en los que por la dificultad de obtener mediciones de tensión superficial, para obtener los parámetros de interés, fue necesario medir la capacitancia diferencial de la doble capa, parámetro termodinámico que es obtenido con relativa facilidad de la medición de impedancia del sistema.

La evolución de las teorías generadas de tales estudios ha sido lenta, y a la fecha se continúan mejorando los modelos teóricos de forma tal que permita la explicación de los resultados experimentales.

Por otro lado, la teoría de la cinética de adsorción y desorción no se encuentra tan desarrollada ni entendida como la termodinámica de este proceso. Es por ello que actualmente existen pocos trabajos dedicados a la cinética de adsorción, en comparación con los abundantes estudios termodinámicos.

Específicamente la cinética de adsorción se ha estudiado principalmente mediante la técnica de impedancia. La obtención de la capacitancia diferencial por medio de esta técnica, permite hacer un seguimiento de la misma con el tiempo. Mediante un ajuste de las curvas transitorias obtenidas es posible estimar parámetros cinéticos, sin dar más información de las etapas básicas del fenómeno.

La alternativa que se evalúa en este trabajo de investigación para la determinación precisa de constantes cinéticas para el proceso de adsorción-desorción, es un método derivado de la espectroscopía de impedancia electroquímica y que se basa en la modulación de la capacitancia interfacial.

La búsqueda de la interpretación cuantitativa de los valores de la modulación de la capacitancia obtenidos experimentalmente, permite proponer modelos mecanísticos para el proceso de adsorción-desorción, con los cuales será posible calcular los parámetros cinéticos de interés. Con lo cual será posible entender el fenómeno de adsorción-desorción tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético.

Introducción General

El trabajo contempla en una primera fase la adaptación del método de la Modulación de la Capacitancia en nuestro laboratorio y su posterior aplicación a un sistema real, en donde se lleve a cabo la adsorción del ion bromuro tanto en un electrodo líquido –mercurio- como en uno sólido –oro policristalino-

El trabajo se encuentra dividido en 6 capítulos para su mejor entendimiento.

En el capítulo 1, se presentan los fundamentos teóricos de la doble capa electroquímica y los procesos de adsorción abordados desde el punto de vista termodinámico y cinético.

En el capítulo 2 se discute de manera general la metodología de obtener parámetros característicos de la interfase metal solución de la doble capa a partir de mediciones de impedancia. Se aborda de manera particular la teoría de impedancia de adsorción y se propone un modelo mecanístico para la adsorción-desorción de una especie en la superficie de un electrodo. Esto complementa la forma de analizar las mediciones de impedancia discutidas típicamente bajo el enfoque de circuitos equivalentes, pudiendo calcular del mecanismo de adsorción propuesto, los parámetros cinéticos de interés.

La adaptación de la técnica de la modulación de la capacitancia se aborda a detalle en el capítulo 3, así como los fundamentos teóricos de la técnica.

Los capítulos 4 y 5 presentan los resultados experimentales obtenidos de la medición de impedancia del sistema y la modulación de la capacitancia.

Finalmente en el capítulo 6, se presenta una conclusión general del estudio hecho.

CAPITULO 1

Teoría de la Doble Capa Electroquímica y los procesos de Adsorción

1.1 Introducción

El término ***doble capa eléctrica*** se emplea generalmente para identificar la zona espacial que se forma, cuando dos fases de diferente composición están en contacto. Supondremos que una fase es un metal y la otra una solución electrolítica, cuando ambas son puestas en contacto, se establece entonces una diferencia de potencial entre ellas, que va acompañada de una separación de carga; un lado de la interfaz se carga positivamente y la otra negativamente.

Sin embargo estrictamente hablando, la doble capa eléctrica desde el punto de vista electroquímico, no es el mejor término para describir esta interfase – electrodo/solución-. Un término más descriptivo podría ser *Multicapa Electroquímica*^[1] debido principalmente a que la región interfacial no esta formada solo de dos subregiones o capas, sino de tres o incluso más de éstas, como se verá en el desarrollo de este capítulo. Aún así, en el desarrollo del mismo nos referiremos a la doble capa electroquímica, como la región interfacial formada por un electrodo metálico inmerso en una solución electrolítica.

El objetivo de este capítulo es proveer un elemental pero razonable y riguroso tratamiento de la teoría de la doble capa eléctrica y los procesos que ocurren en ella, principalmente los procesos de adsorción.

Iniciaremos dando la definición de conceptos generales, comúnmente utilizados en el tratamiento de la doble capa. Se abordará posteriormente a detalle la teoría la teoría estructural de la doble capa y la evolución de la misma con el tiempo. Se hará una revisión detallada de la teoría termodinámica y los avances en la teoría cinética, cuando la adsorción de una especie tiene lugar.

Y finalmente se abordará a profundidad los procesos de adsorción, definiendo los tipos posibles de ésta mediante las energías de adsorción características, así mismo se hará una revisión de las isothermas comúnmente empleadas para estos fenómenos.

1.2 Conceptos Generales

1.2.1 Capas superficiales e interfaces

Desde el punto de vista macroscópico la región de contacto entre un electrodo y un electrolito, es una superficie que puede ser separada en dos fases.

Desde el punto de vista microscópico, la estructura de ésta región es un poco más compleja; cerca de la frontera las capas superficiales desarrollan propiedades diferentes a las fases creadas, como se explica a continuación:

En una capa superficial –por ejemplo el electrolito- las especies son rodeadas por otras de manera asimétrica, lo cual genera el cambio en la concentración de dichas especies, en relación con la concentración que se tiene en el seno de la fase, generando de la misma manera un cambio en la energía de cada partícula y de la capa superficial vista como un todo.

La figura 1.1 muestra esquemáticamente la estructura de la capa superficial de un electrolito en la frontera formada con alguna otra fase, por ejemplo un metal.

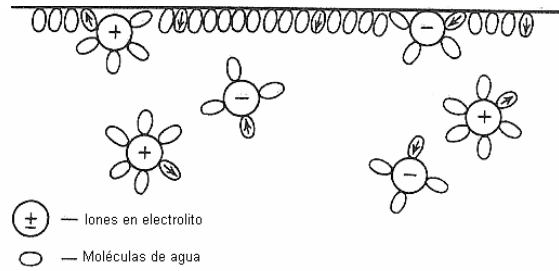


Figura 1.1: Capa superficial de un electrolito

A pesar del movimiento térmico de las moléculas de agua, éstas adoptan una orientación en el espacio. Los iones que se encuentran más próximos a la otra capa superficial –por ejemplo el metal-, se encuentran menos solvatados que los presentes en el seno de la solución, generando diferencias energéticas en la fase.

En la otra capa superficial, -el metal- un fenómeno análogo tiene lugar, observándose una distribución no uniforme de los electrones, como se observa en la figura 1.2

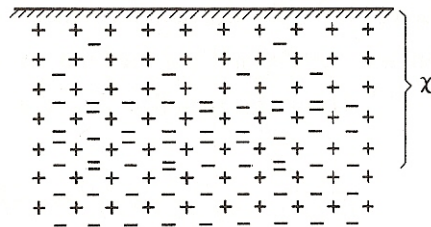


Figura 1.2: Distribución de electrones en el metal

Así pues, cuando dos fases condensadas –por ejemplo un metal o un conductor electrónico y una solución electrolítica- se ponen en contacto, las propiedades de las capas superficiales de cada fase, se verán modificadas una por el efecto de la otra fase.

La unión de las capas superficiales de dos fases condensadas, es generalmente llamada **interfase**.

1.2.2 Clasificación de electrodos.

1.2.2.1 Electrodos idealmente polarizables.

La mayor parte del conocimiento que se tiene de la estructura de la doble capa y el comportamiento eléctrico de ésta, se ha desarrollado mediante estudios utilizando *electrodos idealmente polarizables* ^[2].

Este tipo de electrodos es definido como el electrodo en el cual no se tiene una transferencia de carga a través de la interfase metal-solución cuando se aplica un potencial cualesquiera. Estrictamente hablando, no existe un sistema real que cumpla tal condición, pero algunos sistemas se aproximan suficientemente a la polarizabilidad ideal en un rango específico de potencial.

Un buen número de electrodos puede funcionar como electrodo idealmente polarizable, sin embargo, las condiciones son particularmente favorables para el mercurio en soluciones acuosas,- como un electrolito soporte en ausencia de especies susceptibles a oxidarse o reducirse-, debido al alto sobre potencial de hidrógeno que presenta; el rango de potencial que pueden cubrir otros metales en los cuales no se presente reacción electroquímica, es mucho más estrecho en comparación con el mercurio.

1.2.2.2 Electrodos no polarizables: Con transferencia de carga.

Estos son los electrodos en los cuales ocurre una reacción electroquímica de oxidación o de reducción al aplicar un potencial dado.

En términos de la doble capa electroquímica, este tipo de electrodo es aquel en el que las partículas eléctricamente cargadas, iones o electrones; pueden ser transferidos a través de la interfase metal-solución.

Desde el punto de vista eléctrico, una corriente puede fluir a través de un electrodo no polarizable, pero sólo una corriente transitoria fluye en la interfase de un electrodo idealmente polarizable.

1.2.3 Procesos Faradaicos y no Faradaicos

Los procesos de oxidación y reducción que ocurren en un electrodo no polarizable obedecen la ley de Faraday, por lo cual ellos son llamados **procesos faradaicos**.

Como se vió en la sección anterior, los procesos faradaicos no pueden ocurrir en un electrodo idealmente polarizable.

Por otro lado los procesos de adsorción-desorción que ocurren en la doble capa^[2] y que ocasionan el cambio en la estructura de la misma; no son descritos por la ley de Faraday y por tanto son llamados **procesos no faradaicos**.

Cabe aclarar que en un electrodo idealmente polarizable solo pueden ocurrir procesos no faradaicos, mientras que en un electrodo no polarizable pueden ocurrir simultáneamente tanto procesos faradaicos como no faradaicos.

1.3 Estructura de la doble capa

Los conceptos que se han discutido en la sección anterior nos permiten tener información acerca de parámetros importantes en la interfase metal-solución y de los fenómenos que en ella ocurren. Sin embargo de las mismas, no es posible deducir cuestiones estructurales de la interfase.

Por ejemplo si se desea obtener la relación entre la carga en el metal y el potencial, es necesario establecer un modelo que describa la orientación de cargas en una interfase.

Es por ello que surge la creación de modelos estructurales que nos lleven a entender de manera microscópica el comportamiento de la doble capa creada en la interfase metal solución.

1.3.1 Modelo de Helmholtz-Perrin

Helmholtz (1879) propuso el primer modelo de la doble capa eléctrica en el cual concibió la separación de carga en la interfase metal-electrolito y propuso que la carga en la solución se encuentra adyacente a la superficie del electrodo, de manera que existen dos planos de carga con polaridad distinta separados por una distancia de orden molecular.

Helmholtz consideró el ordenamiento de cargas positivas y negativas en forma rígida en ambos lados de la interfase, como se muestra en la figura 1.3.

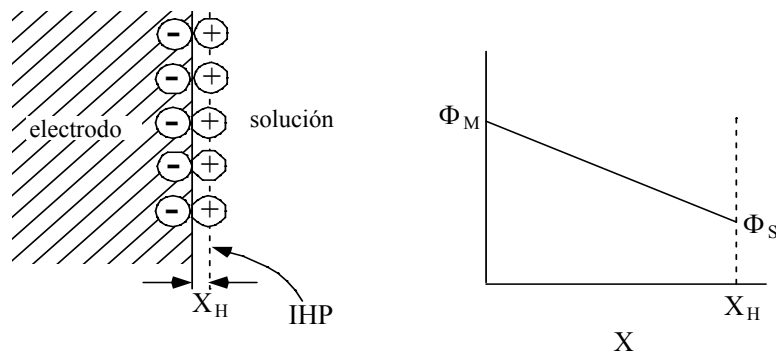


Figura 1.3: Modelo de Helmholtz.

En el modelo de Helmholtz la interfase es comparable a un capacitor de placas paralelas. Un plato estaría constituido por la superficie de contacto metal/solución, mientras que el otro estaría constituido por iones de carga opuesta en solución. La separación entre los platos estaría dada por el radio iónico X_H . El plano localizado en esta posición se denomina Plano Interno de Helmholtz (IHP por sus siglas en inglés).

La capacitancia en la doble capa eléctrica en el modelo de Helmholtz está dada por:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial V} = C_{dl} = \frac{\epsilon_r \epsilon_o}{X_H} \quad (1.1)$$

en donde:

C_{dl} = capacitancia

ϵ_r = permitividad relativa del medio (se asume que no varía con la distancia)

ϵ_0 = permitividad de espacio libre

$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ = constante dieléctrica o permitividad del medio

X_H = espesor de la doble capa eléctrica

De acuerdo con (1.1), el modelo de Helmholtz predice una capacitancia constante que no varía con el potencial. Sin embargo, datos experimentales muestran que C_{dl} es función tanto de variaciones en el potencial del electrodo de trabajo como en la concentración de iones en solución. Por lo cual fue necesario replantear el modelo.

1.3.2 Modelo de Gouy-Chapman

Gouy y Chapman (1910-1913) simultáneamente consideraron un modelo en donde tanto el potencial como la concentración del electrolito tienen influencia sobre la estructura de la doble capa eléctrica.

Gouy y Chapman propusieron que la doble capa eléctrica es difusa y no compacta como en el caso propuesto por Helmholtz y denominaron a esta, “doble capa difusa” [6]. La estructura de la doble capa difusa se ilustra en la figura 1.4

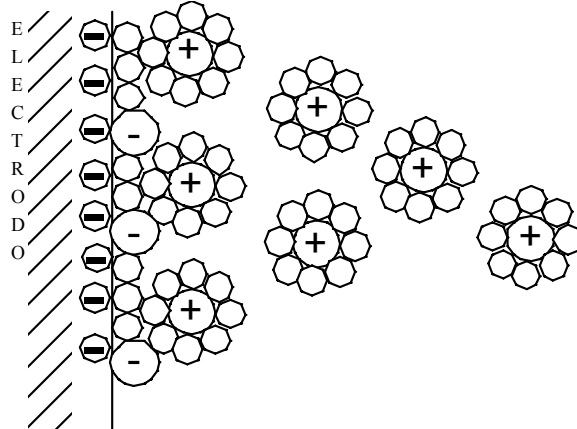


Fig. 1.4: Distribución de iones a lo largo de la capa difusa.

En el modelo de Gouy-Chapman se considera que la solución está dividida en láminas paralelas al electrodo con un espesor dX como se muestra en la figura 1.5

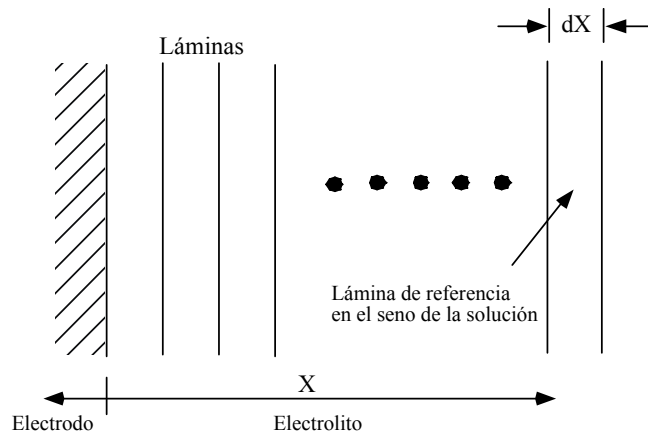


Fig. 1.5 Representación esquemática de la solución cerca de la superficie del electrodo como una serie de láminas.

En este modelo, todas las láminas están en equilibrio térmico unas con las otras, pero los iones de la especie i tienen diferentes niveles de energía en cada lámina debido a que el potencial electrostático varía a lo largo de la solución.

Tomando como referencia una lámina lejos del electrodo en donde la concentración en número de la especie i es n_i^o , la población de la especie i en

cualquier otra lámina puede representarse mediante una distribución de Boltzmann:

$$n_i = n_i^o \exp\left[\frac{-z_i e \phi_\Delta}{K_B T}\right] \quad (1.2)$$

en donde:

$\phi_\Delta = \phi - \phi_s$ potencial medido con respecto al potencial en el seno de la solución (ϕ_s)

ϕ_s potencial en el seno de la solución. Se le asigna el valor de cero por simplicidad, de manera que $\phi_\Delta = \phi$

e carga del electrón.

K_B constante de Boltzman

T temperatura absoluta

z_i carga del ión

$z_i e \phi$ trabajo necesario para llevar el ión a una posición en donde el potencial es Φ (energía electrostática)

$K_B T$ energía térmica

$\exp\left(-\frac{z_i e \phi}{K_B T}\right)$ factor de Boltzman (probabilidad de encontrar un ion en una posición determinada)

n_i^o concentración en número del ión i en el seno de la solución

n_i concentración en número del ión i a una distancia X del electrodo

La densidad de carga a una distancia X del electrodo considerando todas las especies iónicas presentes está dada por:

$$\rho(X) = \sum_i n_i z_i e \quad (1.3)$$

$$\rho(X) = \sum_i n_i^o z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{K_B T}\right) \quad (1.4)$$

De electrostática, $\rho(X)$ se relaciona con el potencial mediante la ecuación de Poisson:

$$\rho(X) = -\varepsilon_r \varepsilon_o \frac{d^2 \phi}{dX^2} \quad (1.5)$$

combinando (1.3) y (1.4) se obtiene la ecuación de **Poisson-Boltzmann**:

$$\frac{d^2 \phi}{dX^2} = -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \sum_i n_i^o z_i \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{K_B T}\right) \quad (1.6)$$

Considerando la identidad matemática

$$\frac{d^2 \phi}{dX^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left(\frac{d\phi}{dX} \right)^2 \quad (1.7)$$

se tiene que:

$$d\left(\frac{d\phi}{dX}\right)^2 = 2 \frac{d^2 \phi}{dX^2} d\phi \quad (1.8)$$

entonces,

$$d\left(\frac{d\phi}{dX}\right)^2 = -\frac{2e}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \sum_i n_i^o z_i \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{K_B T}\right) d\phi \quad (1.9)$$

integrando (1.9):

$$\left(\frac{d\phi}{dX}\right)^2 = \frac{2K_B T}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \sum_i n_i^o \exp\left(-\frac{z_i e \phi}{K_B T}\right) + C_1 \quad (1.10)$$

A una distancia lejana del electrodo:

$$\phi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\phi}{dX} = 0 \quad (1.11)$$

de donde:

$$C_1 = -\frac{2K_B T}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \sum_i n_i^o \quad (1.12)$$

sustituyendo (1.12) en (1.10):

$$\left(\frac{d\phi}{dX}\right)^2 = \frac{2K_B T}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \sum_i n_i^o \left[\exp\left(-\frac{z_i e \phi}{K_B T}\right) - 1 \right] \quad (1.13)$$

Para electrolitos simétricos (Z:Z) como por ejemplo, NaCl, HCl, CaSO₄, la ecuación (1.13) se transforma en la siguiente ecuación para el campo eléctrico:

$$\frac{d\phi}{dX} = \pm \left(\frac{8K_B T n^o}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \right)^{\frac{1}{2}} \text{Senh}\left(\frac{ze\phi}{2K_B T}\right) \quad (1.14)$$

en donde $n_+^o = n_-^o = n^o$ y $z_+ = -z_- = z$.

En nuestra formulación, la ecuación (1.14) utiliza signo negativo puesto que los gradientes de potencial son negativos. Entonces podemos escribir:

$$\frac{d\phi}{dX} = -\left(\frac{8K_B T n^o}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \right)^{\frac{1}{2}} \text{Senh}\left(\frac{ze\phi}{2K_B T}\right) \quad (1.15)$$

1.3.2.1 Distribución de potencial en la capa difusa

La ecuación (1.15) se puede integrar como sigue:

$$\int_{\phi_0}^{\phi} \frac{d\phi}{\sinh\left(\frac{ze\phi}{2K_B T}\right)} = -\left(\frac{8K_B T n^0}{\epsilon_r \epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^X dX \quad (1.16)$$

ϕ_0 es el potencial en $X=0$ relativo al seno de la solución, por lo que también representa la caída de potencial a través de la capa difusa.

Integrando la ecuación (1.16):

$$\frac{\tanh\left(\frac{ze\phi}{4K_B T}\right)}{\tanh\left(\frac{ze\phi_0}{4K_B T}\right)} = e^{-\kappa X} \quad (1.17)$$

en donde:

$$\kappa = \left(\frac{2n^0 z^2 e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 K_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

Para soluciones acuosas $\epsilon_r = 78.49$ a 25°C por lo que (1.18) se simplifica a:

$$\kappa = 3.29 \times 10^7 z C^{*2} \quad (1.19)$$

en donde:

$C^* = n^0/NA =$ concentración en el seno de la solución (mol/Lt)

$K = \text{cm}^{-1}$

$z:z =$ electrolito simétrico.

La figura 1.6 muestra perfiles de concentración en la capa difusa utilizando el modelo de Gouy-Chapman.

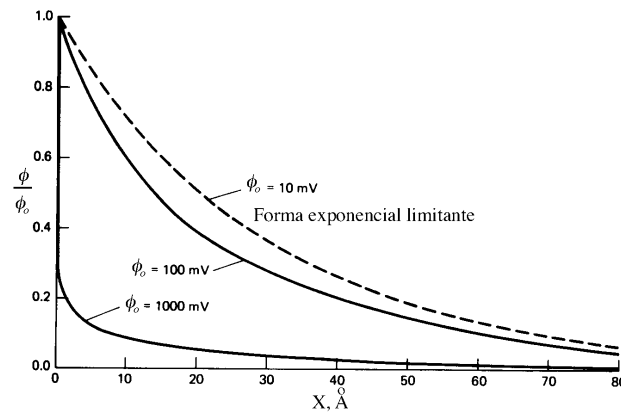


Fig. 1.6 Perfiles de potencial a través de la capa difusa en el modelo de Gouy-Chapman, para una solución acuosa 10^{-2} M en electrolito 1:1 a 25°C . $1/\kappa = 30.4 \text{ \AA}$
Referencia [6]

La figura 1.6 muestra que el potencial decae siempre a distancias más alejadas de la superficie del electrodo. A potenciales ϕ_0 elevados, el potencial de la solución decae estrepitosamente porque la capa difusa es relativamente compacta. Para valores pequeños de ϕ_0 el decaimiento del potencial ocurre en forma gradual y el perfil de potencial se aproxima a una forma exponencial.

1.3.2.2 Relación entre la densidad de carga superficial σ^M y ϕ_0

Con el fin de encontrar la relación entre la densidad de carga en el metal y el potencial, hemos de imaginar una superficie Gaussiana en forma de caja rectangular colocada sobre la superficie del electrodo como en la figura 1.7. La caja se extiende en la solución suficientemente lejos para que la intensidad del campo eléctrico $d\phi_0/dX$ sea cero.

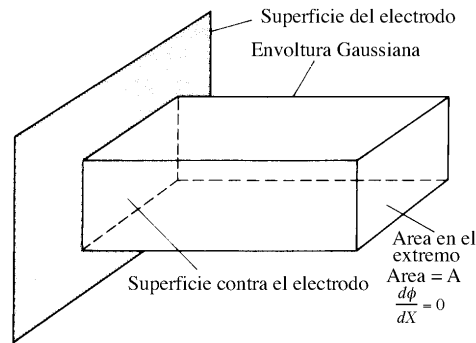


Fig. 1.7 Caja Gaussiana envolviendo la carga en la capa difusa opuesta a una área A de la superficie del electrodo.

Referencia [6]

De la ley de Gauss, la carga en la envoltura está dada por:

$$q = \varepsilon_r \varepsilon_o \oint_{\text{superficie}} \vec{E} \cdot d\vec{S} \quad (1.20)$$

Debido a que el campo eléctrico \vec{E} es cero en toda la superficie de la caja Gaussiana excepto en la interfase metal/electrolito, tenemos que:

$$q = \varepsilon_r \varepsilon_o \left(\frac{d\phi}{dX} \right)_{X=0} \int dS \quad (1.21)$$

$$q = \varepsilon_r \varepsilon_o A \left(\frac{d\phi}{dX} \right)_{X=0} \quad (1.22)$$

Sustituyendo la ecuación para el campo eléctrico (1.15) y considerando que q/A es la densidad de carga en la fase solución, se obtiene:

$$\sigma^M = -\sigma^S = \left(8K_B T n^o \varepsilon_r \varepsilon_o \right)^{\frac{1}{2}} \text{Senh} \left(\frac{ze\phi_o}{2K_B T} \right) \quad (1.23)$$

De (1.23) se observa que el potencial ϕ_0 se relaciona con la carga en la superficie del electrodo.

1.3.2.3 Capacitancia diferencial

Diferenciando la ecuación (1.23) con respecto a ϕ_0 obtenemos:

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_0} = \left(\frac{2z^2 e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n^o}{K_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \text{Cosh} \left(\frac{ze\phi_0}{2K_B T} \right) \quad (1.24)$$

Para una solución diluida a 25°C la ecuación (1.24) se convierte en:

$$C_d = 228zC^{*2} \text{Cosh}(19.5z\phi_0) \quad (1.25)$$

La figura 1.8 muestra que la forma de V predicha por la ecuación 1.28 se asemeja a las formas observadas para el sistema NaF a bajas concentraciones y a potenciales no muy alejados del PZC

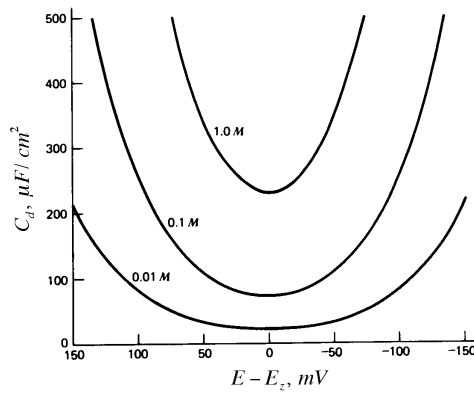


Fig. 1.8 Capacitancia diferencial predicha mediante la ecuación (1.24) para diferentes concentraciones de electrolito 1:1 a 25°C

Referencia [6]

En un sistema real, los perfiles de capacitancia se aplanan a potenciales extremos y el valle en el punto PZC desaparece a altas concentraciones. Además, los valores reales de capacitancia son más bajos que los predichos por el modelo de Gouy-Chapman^[6].

El modelo de Gouy-Chapman, aunque muestra elementos coherentes con los resultados experimentales, exhibe también numerosas fallas en sus predicciones. Sin embargo, se ha demostrado que para soluciones diluidas y a potenciales cercanos al potencial de carga cero, el modelo describe adecuadamente el comportamiento experimental.

Las posibles fallas del modelo son las siguientes:

1. Se considera que la única energía causante de que los iones se acerquen desde el infinito a una distancia x con respecto a la superficie del electrodo, es la energía electrostática $zF\Phi$, ignorando las interacciones ion-ion, las cuales se vuelven relevantes a concentraciones elevadas.
2. Se asume, que la constante dieléctrica es independiente de la distancia de la superficie del electrodo; lo cual es teóricamente incorrecto.
3. Tal vez el mayor error es introducir ϕ_0 a $x=0$, lo cual es equivalente a tratar a los iones como cargas puntuales, por lo cual, la distancia de aproximación entre éstos y la superficie del electrodo es tomada como cero.

1.3.3 Modelo de Stern

En el modelo de Gouy-Chapman, la capacitancia diferencial se incrementa de manera ilimitada como función de ϕ_0 debido a que los iones son considerados como cargas puntuales que se pueden acercar sin límite a la superficie del electrodo.

Los iones tienen tamaño finito y no pueden acercarse a la superficie más allá de su radio iónico. Si los iones están solvatados, el espesor de la primera capa de solvente debe adicionarse al radio iónico y también debe considerarse

un espesor extra cuando existe solvente adsorbido en la superficie del electrodo, tal como se esquematiza en la figura 1.9

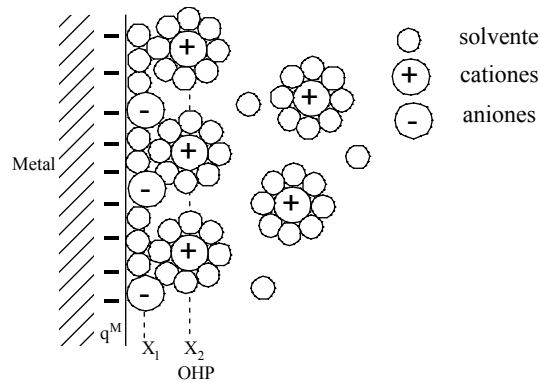


Fig. 1.9 Modelo de la estructura de la doble capa eléctrica.

A baja concentración de electrolito y bajos potenciales (cerca del PZC), el modelo de Gouy-Chapman es apropiado, sin embargo, a concentraciones de electrolito alta y potenciales altos, la carga se compacta cerca de la frontera en X_2 (ver figura 1.8) y el sistema se comporta de acuerdo al modelo de Helmholtz. El plano X_2 delimita el plano externo de Helmholtz.

En el modelo de Gouy-Chapman-Stern (GCS), la ecuación de Poisson-Boltzmann (1.6) y sus soluciones (1.13) y (1.14) se aplican para distancias del electrodo $X \geq X_2$. El perfil de potencial en este caso para un electrolito de tipo $z:z$ está dado por:

$$\int_{\phi_2}^{\phi} \frac{d\phi}{\sinh\left(\frac{ze\phi}{2K_B T}\right)} = -\left(\frac{8K_B T n^o}{\epsilon_r \epsilon_o}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{X_2}^X dX \quad (1.26)$$

de donde:

$$\frac{\tanh\left(\frac{ze\phi}{4K_B T}\right)}{\tanh\left(\frac{ze\phi_2}{4K_B T}\right)} = e^{-\kappa(X-X_2)} \quad (1.27)$$

en donde:

ϕ_2 = potencial en la posición X_2 con respecto al potencial en el seno de la solución.

κ = definida por la ecuación (1.18)

La ecuación para campo eléctrico es en este caso:

$$\left(\frac{d\phi}{dX}\right)_{X=X_2} = -\left(\frac{8K_B T n^o}{\epsilon_r \epsilon_o}\right)^{\frac{1}{2}} \text{Senh}\left(\frac{ze\phi_2}{2K_B T}\right) \quad (1.28)$$

Puesto que la densidad de carga en cualquier punto de la superficie del electrodo al plano externo de Helmholtz (X_2) es cero, el perfil del potencial es lineal en la capa compacta, como se muestra en la figura 1.10

La caída de potencial a través de la doble capa eléctrica será:

$$\phi_o = \phi_2 - \left(\frac{d\phi}{dX}\right)_{X=X_2} X_2 \quad (1.29)$$

Si toda la carga en el lado de la solución reside en la capa difusa, su magnitud puede relacionarse con ϕ_o considerando una caja Gaussiana como se hizo anteriormente, de tal manera que es posible obtener la siguiente expresión para la densidad de carga:

$$\sigma^M = -\sigma^S = -\epsilon_r \epsilon_o \left(\frac{d\phi}{dX}\right)_{X=X_2} = \left(8K_B T n^o \epsilon_r \epsilon_o\right)^{\frac{1}{2}} \text{Senh}\left(\frac{ze\phi_2}{2K_B T}\right) \quad (1.30)$$

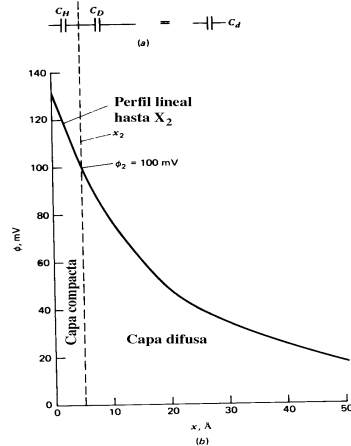


Fig. 1.10: Capacitancia diferencial en el modelo de Gouy-Chapman-Stern como la serie de capacitancias de una capa de Helmholtz y una capa difusa y perfil de potencial a través de la solución de acuerdo al modelo de Gouy-Chapman.

Referencia [6]

Para encontrar la capacitancia diferencial primeramente se sustituye ϕ_0 de (1.29) en la ecuación (1.30) para obtener:

$$\sigma^M = \left(8K_B T \varepsilon_r \varepsilon_o n^o\right)^{\frac{1}{2}} \text{Senh} \left[\frac{ze}{2K_B T} \left(\phi_o - \frac{\sigma^M X_2}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \right) \right] \quad (1.31)$$

y después se diferencia (1.31) para obtener:

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_o} = \frac{\left(\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_o z^2 e^2 n^o}{K_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \text{Cosh} \left(\frac{ze\phi_2}{2K_B T} \right)}{1 + \left(\frac{X_2}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \right) \left(\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_o z^2 e^2 n^o}{K_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \text{Cosh} \left(\frac{ze\phi_2}{2K_B T} \right)} \quad (1.32)$$

(1.32) se puede expresar en forma más simple como la recíproca de la capacitancia diferencial:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{X_2}{\epsilon_r \epsilon_o} + \frac{1}{\left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_o z^2 e^2 n^o}{K_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \text{Cosh}\left(\frac{ze\phi_2}{2K_B T}\right)} \quad (1.33)$$

La ecuación (1.33) muestra que la capacitancia tiene dos componentes que pueden ser separados en forma recíproca como en el caso de dos capacitores en serie. Estos términos los podemos representar como la recíproca de las capacitancias denotadas como C_H y C_D en la figura 1.10. Entonces:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (1.34)$$

Comparando (1.23) con (1.1) y con (1.24), tenemos que C_H es la capacitancia de las cargas mantenidas en el plano externo de Helmholtz (OHP), mientras que C_D incluye la forma de V mencionada anteriormente.

La capacitancia compuesta C_d , es definida por el más pequeño de sus componentes. Cerca del PZC en sistemas con baja concentración de electrolito esperamos que la forma de V esté presente la cual es característica de C_D . A alta concentración del electrolito o alta polarización en medios diluídos, C_D es tan grande que no contribuye al valor de C_d y la capacitancia C_H constante, tal como se muestra en la figura 1.11

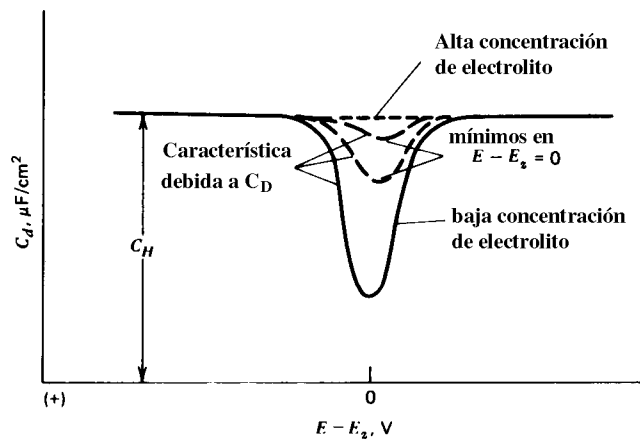


Fig. 1.11 Representación de la conducta de C_d de acuerdo al modelo GCS.

El modelo GCS incluye las principales características de los sistemas reales aunque también presenta algunas discrepancias con ellos.

De este modelo, podemos hacernos una pregunta ¿Cuál es la distancia máxima de aproximación de un ion a la superficie del electrodo? Es decir ¿En que punto se sitúa el plano Interno de Helmholtz?

Para contestarnos dichas cuestiones, es necesario primero aclarar que la mayoría de los puntos de la superficie de un electrodo –aproximadamente el 70% o más- se encuentra ocupado por moléculas de agua^[4].

Por otro lado se sabe que los iones en disolución se solvatan con un número determinado de moléculas de agua. Algunas de las cuales quedan retrasadas –capa secundaria de solvatación- cuando los iones se desplazan al azar, otras en cambio experimentan una atracción más fuerte que las primeras hacia el ion, y le siguen en sus movimientos azarosos.

Así, el ion emigra hacia el electrodo. Pero, ¿hasta que distancia puede acercarse el ion hidratado?. En primera instancia uno pudiera imaginar que avanza hasta que las moléculas de agua del ion chocan con las moléculas de agua que se encuentran en la superficie del electrodo. En ese momento empiezan a interpenetrarse las capas electrónicas de las moléculas de agua y surge por tanto una repulsión entre las mismas.

Así pues, los iones consiguen alcanzar el plano de ordenación O que se muestra en la figura 1.12 que corresponde a una capa de iones hidratados en contacto con un electrodo solvatado. El plano trazado a través del lugar geométrico de estos iones hidratados es el OHP. Y por tanto la distancia entre éste y la superficie metálica, es la distancia de máxima aproximación en la ordenación O.

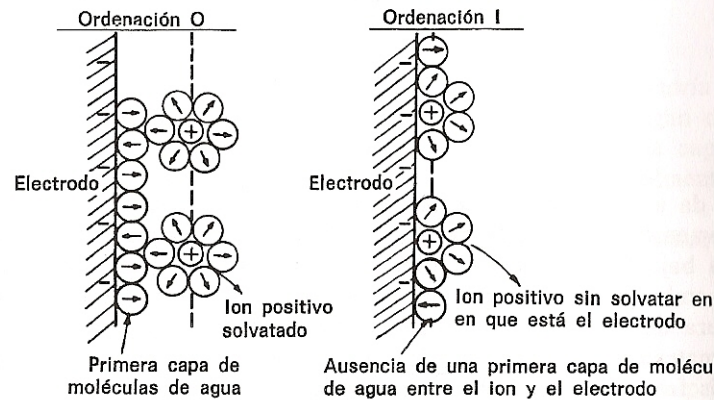


Figura 1.12: Tipo de ordenación de los iones adheridos sobre un electrodo

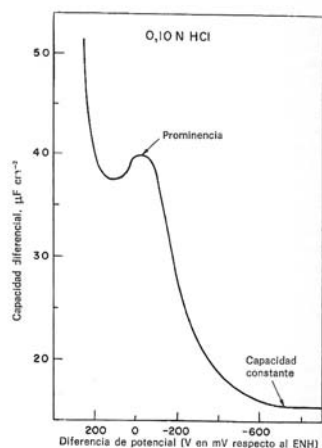
Referencia [4]

Ahora bien, de la discusión anterior, surgen otras preguntas: ¿Sólo quedan adheridos al electrodo los iones solvatados?, ¿Por qué motivo los iones no podrían liberarse –al menos en parte- de su capa de agua primaria, apartar las moléculas de agua de los puntos de la superficie del electrodo y ponerse en *contacto* con un electrodo *desnudo*? , ¿Es posible que los iones se adhieran en el IHP en lugar del OHP?

Para contestarnos estas cuestiones hemos de abordar el tema de adsorción y los tipos posibles de ésta en la superficie de un electrodo, tema que se discute en la siguiente sección.

1.3.4 Análisis de la curva C vs. E con el enfoque de los modelos hasta ahora discutidos

Una curva típica de capacitancia diferencial-potencial, puede ser dividida en dos partes, una en la cual se tiene una capacitancia diferencial constante y otra en la que se tiene una prominencia.



Forma típica de la curva C diferencial vs. E

Cuando se observa una región de capacitancia relativamente constante, se debe pensar inmediatamente en un condensador simple de placas paralelas, ya que dicho modelo proporciona una capacidad constante independiente del potencial aplicado.

Por otro lado, cuando se observa una prominencia en la curva, ésta indica que cuando la carga del electrodo se hace positiva, por ejemplo, (esto puede obtenerse mediante la identificación del potencial de carga cero en la curva C vs. E) la población de especie adsorbida crece conforme se incrementa el potencial. Y solo después decrece la velocidad de adsorción, por ello típicamente, luego de una prominencia en la curva, viene un pendiente negativa en la misma.

Así las prominencias en una curva de capacitancia son asociados dependiendo del rango de potencial en el que se encuentren localizados, con la adsorción o bien la desorción de la especie de interés en la superficie del electrodo.

1.4 Termodinámica de la doble capa.

1.4.1 Electroodos líquidos

1.4.1.1 Expresión termodinámica

El conocimiento y estudio cuantitativo de la interfase se ha obtenido principalmente de las determinaciones de la tensión superficial y otros parámetros termodinámicos, para electrodos líquidos.

La ecuación fundamental que gobierna las propiedades de las interfases es la Isoterma de Adsorción de Gibbs:

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\bar{\mu}_i \quad (1.35)$$

En donde

γ es la tensión superficial

Γ es el exceso superficial de la especie adsorbida

μ es el potencial electroquímico.

La isoterma de adsorción de Gibbs puede ser modificada para ser entonces aplicada a la electroquímica, partiendo de la primera ley de la termodinámica y considerando además el intercambio de materia, para un sistema abierto:

$$dU = TdS - W - \sum \mu_i dn_i \quad (1.36)$$

Además

$$W = PdV + \gamma dA + \sum \Delta^S \phi d\sigma^M \quad (1.37)$$

Introduciendo (1.37) en (1.36) y tomando valores absolutos:

$$U = TS - PV - \gamma A - \sigma^M \Delta^S \phi - \sum \mu_i n_i \quad (1.38)$$

Diferenciando la ecuación (1.38)

$$0 = SdT - VdP - Ad\gamma - \sigma^M d(\Delta^S \phi) - \sum n_i d\mu_i \quad (1.39)$$

Y a temperatura y presión constante:

$$0 = -Ad\gamma - \sigma^M d(\Delta^S \phi) - \sum n_i d\mu_i \quad (1.40)$$

Reacomodando

$$d\gamma = -\frac{\sigma^M}{A} d(\Delta^S \phi) - \sum \frac{n_i}{A} d\mu_i \quad (1.41)$$

De (1.41) el término $\frac{n_i}{A}$, es llamado concentración superficial y está relacionado con el exceso superficial –ver sección 1.4.1.3-, mediante la siguiente expresión:

$$\frac{n_i}{A} = \Gamma_i + \frac{n_i^0}{A}$$

Así que:

$$\sum \frac{n_i}{A} d\mu_i = \sum \Gamma_i d\mu_i + \sum \frac{n_i^0}{A} d\mu_i \quad (1.42)$$

Sin embargo de la ecuación de Gibbs- Duhem, se conoce que $\sum \frac{n_i^0}{A} d\mu_i = 0$

De forma que al sustituir la ecuación (1.42) en (1.41) se obtiene la bien conocida ecuación de electrocapilaridad

$$d\gamma = -\frac{\sigma^M}{A}dE - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1.43)$$

Esta es la ecuación fundamental para el tratamiento termodinámico de las interfases polarizables. Es una relación entre la tensión superficial de la interfase γ , el exceso superficial Γ , la carga en el metal σ^M , la composición de la disolución μ y el potencial aplicado E.

Varias relaciones termodinámicas de gran utilidad práctica, se derivan de la ecuación anterior.

Por ejemplo:

$$\frac{-\partial\gamma}{\partial E} = \frac{\sigma^M}{A} \quad (1.44)$$

$$\frac{\partial^2\gamma}{\partial E^2} = \frac{1}{A} \frac{\partial\sigma^M}{\partial E} = C_{dl} \quad (1.45)$$

$$\frac{-\partial\gamma}{\partial\mu_i} = \Gamma_i = -\frac{1}{2.3RT} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial \log a} \right) \quad (1.46)$$

O mediante derivadas cruzadas:

$$\gamma' = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial\Gamma} \right)_E = \frac{1}{F} \left(\frac{\partial\mu}{\partial E} \right)_\Gamma \quad (1.47)$$

$$n' = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial\Gamma} \right)_\mu = \frac{1}{F} \left(\frac{\partial\mu}{\partial E} \right)_{\sigma^M} \quad (1.48)$$

En donde γ' , es el número de carga a potencial constante, que es usualmente llamado valencia de electrosorción y n' , el número de carga a potencial químico constante, que es igual al recíproco del coeficiente de Esin-Markov

1.4.1.2 Curvas electrocapilares

Es experimentalmente posible obtener con relativa facilidad datos de tensión superficial para un potencial aplicado a una interfase ^[3].

Al gráfico de tensión superficial-potencial se le conoce como **Curva electrocapilar**.

De acuerdo con la ecuación (1.44) – Ecuación de Lippman – observa que de la pendiente de la curva electrocapilar para un potencial dado es posible obtener la densidad de carga para el electrodo.

Dado que una interfase electrizada es una *región* en que se acumulan cargas o de las que se extraen, puede considerarse justamente como un sistema capaz de *almacenar cargas* respecto a la masa del electrolito.

Por otro lado, la capacidad de almacenar cargas es la propiedad característica de un condensador eléctrico. Por ello se puede discutir la capacitancia de una interfase electrizada de forma semejante a como se estudia un *condensador o capacitor* ^[3].

1.4.1.2.1 Capacidad diferencial e integral:

¿Cuál es la capacitancia de un condensador o capacitor? Esta viene dada, como se sabe, por la carga total que se necesita para elevar en 1 V la diferencia de potencial a través del condensador.

$$K = \frac{q}{V} \quad (1.49)$$

En donde K es la capacitancia *integral* y generalmente se utiliza para condensadores eléctricos de capacitancia constante e independiente del potencial.

Esta constancia de la capacitancia puede no cumplirse en el caso de las interfases electrizadas, por lo cual se debe definir una capacitancia que varíe con el cambio del potencial, llamada *capacitancia diferencial de la doble capa*, y

una capacitancia que se mantenga constante aunque éste se incremente o modifique, llamada *Capacitancia integral de la doble capa*.

Antes de continuar con este análisis, hemos de diferenciar los conceptos de “Capacitancia Diferencial” y “Capacitancia Integral” para la interfase metal-solución.

De acuerdo con Grahame ^[2] la Capacitancia Integral K, de la doble capa se define como:

$$K = \frac{\sigma^M}{(E - E_Z)} \quad (1.50)$$

Mientras que la capacitancia diferencial de la doble capa, es definida a partir de la ecuación de Gibbs, dada por la ecuación (1.45)

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} = \frac{1}{A} \frac{\partial \sigma^M}{\partial E} = C_{dl}$$

Las definiciones antes mencionadas pueden ser mejor entendidas observando una curva de σ^M vs. E ^[1].

De la ecuación (1.45) se observa que la pendiente de un gráfico de densidad de carga del metal-potencial para un potencial dado, es posible obtener la capacitancia diferencial de la doble capa.

Mientras que K es la pendiente de una cuerda dibujada desde el potencial de carga cero (EZ) al punto en cuestión E, de acuerdo con (1.50)

Por ejemplo, para la curva de σ^M vs. E obtenida por Grahame ^[4] que se muestra en la figura 1.13 la capacidad integral al punto B es la pendiente de la línea punteada A-B, dibujada desde EZ o bien A, al punto B

Capítulo 1 Teoría de la Doble Capa Electroquímica y los procesos de Adsorción

Por otro lado, la capacitancia diferencial al mismo punto B es la pendiente de la línea recta CBD dibujada en rayas y puntos, tangente a la curva σ^M vs. E

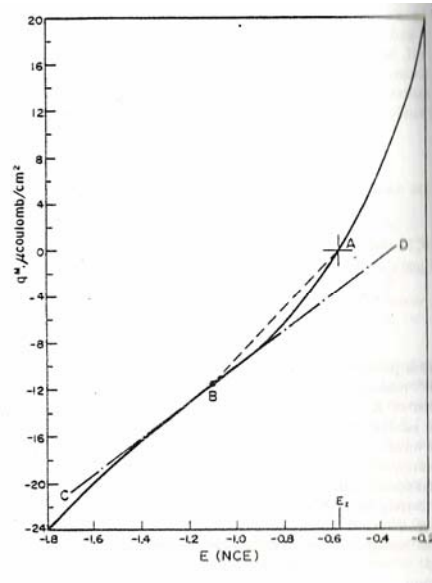


Figura 1.13: Diferencia entre capacitancia integral y diferencial de la doble capa.

Referencia [16]

La relación entre ambas capacidades puede ser obtenida de (1.45) y (1.50), a través de la siguiente ecuación:

$$C_d = K + E \left(\frac{dK}{dE} \right) \quad (1.51)$$

En general, la capacitancia diferencial de la doble capa es mayormente usada en los estudios de la doble capa que la capacitancia integral.

1.4.1.3 Exceso Superficial

1.4.1.3.1 Definición

La adsorción de una especie en la interfase metal-solución, se refiere al cambio de concentración de esta especie cerca de la interfase en comparación con la concentración en el seno de la solución.

Así, cuando se introduce un electrodo en un electrolito, se produce una separación y ordenación de cargas en la interfase, generando por tanto un cambio en la distribución de la concentración de la especie o adsorbato con la distancia y el tiempo.

Es de nuestro interés cuantificar la acumulación o enrarecimiento de las especies en la región de la interfase. Gibbs concibió la forma de medir tal cambio en la concentración mediante la integral del perfil de concentración dado entre la interfase y el seno de la solución, expresada por la ecuación 1.1.

Al resultado de esta operación se le conoce como *Exceso superficial de Gibbs*, Γ , o simplemente **exceso superficial**.

$$\Gamma = \int_0^x c_i(x) dx \quad (1.52)$$

Una vez realizada la integración y considerando los límites, se obtiene un valor – en moles por centímetro cuadrado, por ejemplo- y se pierde todo conocimiento de la función de $c_i(x)$. Es un hecho matemático conocido, que no es posible recuperar un integrando único a partir de una integral definida, perdiendo con ello, la posibilidad de comprender la estructura de la interfase desde el punto de vista microscópico.

Con frecuencia se considera que el exceso superficial de una especie particular es simplemente la cantidad de dicha especie adsorbida sobre la superficie de un electrodo, lo cual es incorrecto [4].

La figura 1.14 muestra un gráfico del perfil de concentraciones para una especie cualesquiera. Cabe mencionar que la región de la interfase comienza en el punto donde la concentración real se desvía del valor normal. La cantidad adsorbida, es igual a la cantidad **total** que se encuentra dentro de la región de la interfase, dividida entre el área de la misma. En la figura, la cantidad adsorbida se indica mediante la superficie rayada.

Por otro lado, el exceso superficial es la cantidad de material que aumenta o disminuye de la cantidad de materia que hubiera existido de no haberse creado la doble capa, indicado mediante la superficie sombreada en la figura 1.14

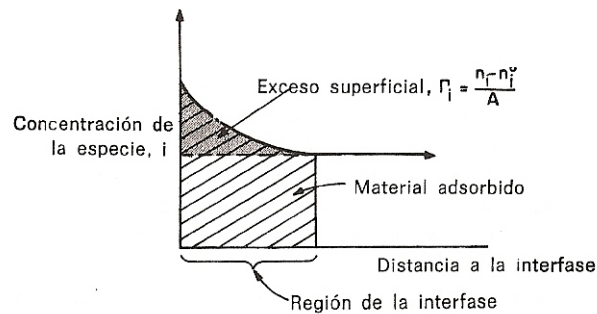


Figura 1.14 Perfil de concentraciones y distinción entre exceso superficial y material adsorbido.

Referencia [4]

El exceso superficial puede representarse mediante la siguiente expresión:

$$\Gamma_i = \int_0^x c_i(x) dx = \frac{1}{A} \int_0^x c_i(x) dv = \frac{1}{A} \int_0^x d(\Delta n_i) \quad (1.53)$$

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} - \frac{n_i^0}{A}$$

En donde n_i es el número real de moles de la especie i en la región de la interfase, n_i^0 el número de moles del seno de moles que habría de no haberse

formado la doble capa –moles en el seno de la solución- y A el área de la interfase.

Así, es evidente que la cantidad de material adsorbido por unidad de superficie $\frac{n_i^0}{A}$ no es igual al exceso superficial; y que éste tendrá signo positivo o negativo según la desviación –aumento o enrarecimiento- de la concentración de la especie considerada.

Sólo en el caso particular en que la concentración del seno de la solución es muy diluida –tendiente a cero- se puede tomar la cantidad total $\frac{n_i}{A}$ como aproximadamente igual al exceso superficial.

El exceso superficial es fácil de determinar a partir de la ecuación (1.46). Mediante el análisis de curvas electrocapilares para diferentes concentraciones, es posible elegir un potencial y graficar los valores de tensión superficial contra la concentración para un potencial dado y de la pendiente de esta curva, es posible encontrar el valor del exceso superficial.

1.4.2 Aplicación práctica del desarrollo termodinámico

La comprensión de la relación termodinámica dada en (1.43) ha dado varios resultados informativos sobre la interfase metal-solución. Debido a que a partir de medidas de tensión superficial en electrodos líquidos –típicamente mercurio-, puede obtenerse con facilidad no solo el exceso de carga que el metal posee, sino también la capacitancia de la interfase, es decir, la capacidad de una región de unos cuantos ángstrom de anchura para almacenar energía eléctrica, lo cual nos permite entender desde el punto de vista macroscópico los fenómenos que ocurren en la doble capa electroquímica.

Así, mediante un análisis termodinámico de resultados experimentales, se puede tener de manera relativamente sencilla información estructural de la interfase metal-solución.

1.4.3 Electroodos Sólidos

En la sección anterior se ha expuesto en forma breve un desarrollo termodinámico para la doble capa formada por la interfase de un electrodo líquido y una solución electrolítica, y de ella se puede obtener con facilidad parámetros característicos de la interfase.

Sin embargo en la electroquímica práctica, rara vez se utilizan electrodos líquidos, por lo cual surge aquí la pregunta obligada: ¿La imagen y el tratamiento termodinámico desarrollado para electrodos líquidos es aplicable a electrodos sólidos? La respuesta es sí, pero sólo en lo esencial.

Existen dos grandes dificultades, la primera teórica y la segunda práctica. La primera se refiere a la polarizabilidad del electrodo y la segunda a la dificultad que se tiene en medir la tensión superficial de un sólido, lo cual hace que la ecuación (1.11) se modifique de acuerdo a la siguiente expresión:

$$d\gamma = - \left[\sigma^M + (\gamma - Y) \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_i} \right] dE - \sum \left[\Gamma_i + (\gamma - Y) \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial \mu_i} \right)_{T,P,E} \right] d\mu_i \quad (1.54)$$

En donde γ es la tensión superficial del electrodo - el trabajo para formar una nueva unidad de área superficial por hendidura-, Y es la tensión superficial elástica debida al trabajo realizado para formar una nueva unidad de área superficial por estiramiento- y ε_e es la tensión superficial elástica ^[5].

De donde se define:

$$\begin{aligned} - \frac{d\gamma}{dE} &= \sigma^M + (\gamma - Y) \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_i} \\ - \frac{d\gamma}{d\mu_i} &= \Gamma_i + (\gamma - Y) \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial \mu_i} \right)_{T,P,\mu_i} \end{aligned} \quad (1.55)$$

De (1.55) se observa que el cambio en la tensión superficial bajo los efectos de un campo eléctrico, o por la adsorción de alguna especie, estrictamente hablando no es igual ni a la densidad de carga del metal, ni al exceso superficial, respectivamente.

Sin embargo Lipkowski et. al ^[13]. han encontrado que los cambios del módulo de elasticidad con el potencial y la composición, son mínimos. Así que los términos que involucran este parámetro pueden ser despreciados, con lo que la expresión (1.54) es análoga a la ecuación (1.43) desarrollada para electrodos líquidos.

La diferencia primordial entre el estado físico de los electrodos, es que en los sólidos no es posible determinar directamente la tensión superficial, por lo que los estudios se realizan mediante diferentes metodologías ^[14].

Una manera clásicamente utilizada y relativamente sencilla para determinar algunos de los parámetros termodinámicos es medir el cambio de la capacitancia diferencial de la doble capa con el potencial, mediante métodos de impedancia, la cual puede ser medida con un *punte de impedancia*, un detector sincrónico o un analizador de frecuencias.

1.4.3.1 Medición experimental de la capacitancia diferencial de la doble capa.

La manera en que la impedancia de un sistema puede ser relacionada con la capacitancia diferencial del mismo, es tratado a detalle en el capítulo 3 y 4, sin embargo en esta sección se describe de manera breve y general la forma de obtener la capacitancia diferencial a partir de una medición de esta naturaleza.

Cuando una señal de voltaje sinusoidal es aplicado a una celda electroquímica, se obtiene una corriente también sinusoidal, de la misma frecuencia, pero usualmente desfasada.

Si la interfase se comporta como un capacitor,-un sistema idealmente polarizable- el ángulo de fase será $-\pi/2$. Si el comportamiento es el de un resistor –interfase idealmente polarizable- el ángulo de fase será cero. Sabiendo

que los sistemas reales no son ideales, el ángulo de fase oscilará entre 0 y $-\pi/2$.

La impedancia de un sistema puramente capacitivo está dada por:

$$Z(\omega) = -j \frac{1}{\omega C_{dif}} \quad (1.56)$$

En donde j es el número imaginario $\sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia angular de la perturbación. La presencia de j en la ecuación (1.56) indica que el sistema está desfasado $\pi/2$ con respecto a la perturbación aplicada.

Así que de (1.56), si se conoce la impedancia del sistema, es sencillo obtener el valor de la capacitancia diferencial.

$$C_{dif} = \frac{1}{\omega |Z(\omega)|} \quad (1.57)$$

Más aún, si en lugar de la impedancia, se conoce el valor de la admitancia, entonces, el valor de la capacitancia diferencial se obtiene directamente, mediante:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = j\omega C_{dif}$$
$$C_{dif} = \frac{|Y(\omega)|}{\omega} \quad (1.58)$$

Por otro lado, del mínimo de una curva C vs. E es posible obtener el potencial de carga cero para un electrodo sólido.

Información más detallada de cómo obtener una curva C vs. E a partir de mediciones de impedancia se presenta en el capítulo 2.

1.5 Teoría de Adsorción

1.5.1 Generalidades

Se llama *adsorción* a la acumulación de partículas sobre una superficie; la sustancia o especie que se adsorbe es el *adsorbato* y el material sobre el cual lo hace es el *adsorbente* o el *sustrato*.

El proceso inverso a la adsorción es la *desorción*.

En estudios de adsorción es típico calcular la superficie del sustrato recubierta, la cual se expresa normalmente como *fracción de recubrimiento* θ .

Una determinada especie puede adherirse a una superficie de dos maneras^[7]:

a) *Fisiadsorción*:

La adsorción no es específica, similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen al adsorbato hacia el sustrato son generalmente débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación.

El equilibrio entre la superficie sólida y el adsorbato se alcanza rápidamente, siendo altamente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños, como consecuencia a que las fuerzas involucradas en la adsorción física son débiles.

b) *Quimisorción*:

La adsorción es específica e involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. Las moléculas o iones, se unen al sustrato formando un enlace químico –normalmente covalente-. Los altos calores de adsorción representan una evidencia en apoyo a la teoría de que dicho tipo de adsorción se basa en enlaces de valencia.

1.5.2 Isotermas de Adsorción:

La adsorción de un componente i en un sistema dado depende de la temperatura así como de la concentración de los componentes en el seno de la fase, C_{vi} . De forma tal que la expresión para la adsorción global tendría la forma:

$$A_i = f(T, C_{vi}) \quad (1.59)$$

La relación entre la adsorción y la concentración del adsorbato en el seno de la solución –o la presión en el caso de los gases- a temperatura constante es llamada **isoterma de adsorción**.

Para el caso de la adsorción de una monocapa, la isoterma de adsorción es generalmente escrita en la forma de $\theta_i = f(C_{vi})$ ^[8]

1.5.2.1 Isoterma de Henry

En el caso más simple, en donde el recubrimiento superficial sea directamente proporcional a la concentración del adsorbato en el seno de la solución, la isoterma tendrá la forma:

$$\theta = BC_v \quad (1.60)$$

En donde:

B es el coeficiente de adsorción en m^3/mol y depende exponencialmente del calor de adsorción. $B = B^0 \exp(\overline{q_{ad}}/RT)$

C_v Concentración en el seno de la fase.

Una expresión análoga fue establecida en 1803 por William Henry para la solubilidad de gases en agua, por lo cual esta expresión es llamada *isoterma de Henry*.

1.5.2.2 Isotherma de Langmuir

Cuando se tienen altos valores para la fracción recubierta y por tanto el número de sitios disponibles para que el adsorbato se adhiera en el sustrato disminuye, se observan relaciones para θ de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{BCv}{(1 + BCv)}$$

O bien (1.61)

$$BCv = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

De (1.62) se observa que a concentraciones diluidas ($BCv \ll 1$) la fracción recubierta es proporcional a la concentración, pero a altas concentraciones tiende a 1.

Esta ecuación fue derivada por Irving Langmuir en 1916 bajo las siguientes consideraciones:

- a) El número de sitios en el adsorbato susceptibles a la adsorción es limitado.
- b) La superficie es homogénea: Todos los sitios de adsorción presentan el mismo calor o energía de adsorción y por tanto poseen el mismo coeficiente B.
- c) No existen fuerzas de interacción entre las partículas adsorbidas.

1.5.2.3 Isotherma de Temkin

Las discrepancias que se tienen al comparar los valores predichos por la isoterma de Langmuir con los datos experimentales, pueden ser explicados en términos de los argumentos expuestos en las consideraciones b) y c) expuestos en la sección anterior.

En 1939 Mikhail Temkin examinó cuidadosamente el caso en donde la adsorción se lleva a cabo en una superficie no homogénea en donde los calores de adsorción asociados con los diferentes sitios son diferentes en un rango de un

valor máximo q_0 y un valor mínimo q_1 – por tanto se supone que B varía entre B_0 y B_1 .

Propuso que la superficie puede ser caracterizada por un factor adimensional de *inhomogeneidad* $f \equiv (q_0 - q_1)/RT$.

Así:

$$\theta = g + \left(\frac{1}{f}\right) \ln C_v$$

o también

$$\exp(f\theta) = B_0 C_v \tag{1.62}$$

En donde $g = (1/f) \ln B_0$.

La ecuación (1.62) es la conocida isoterma de Temkin.

1.5.2.4 Isoterma de Frumkin

En 1928 Frumkin derivó una expresión para la interacción entre las especies adsorbidas, considerando que la atracción o repulsión entre las mismas incrementaba o disminuía el calor de adsorción, respectivamente.

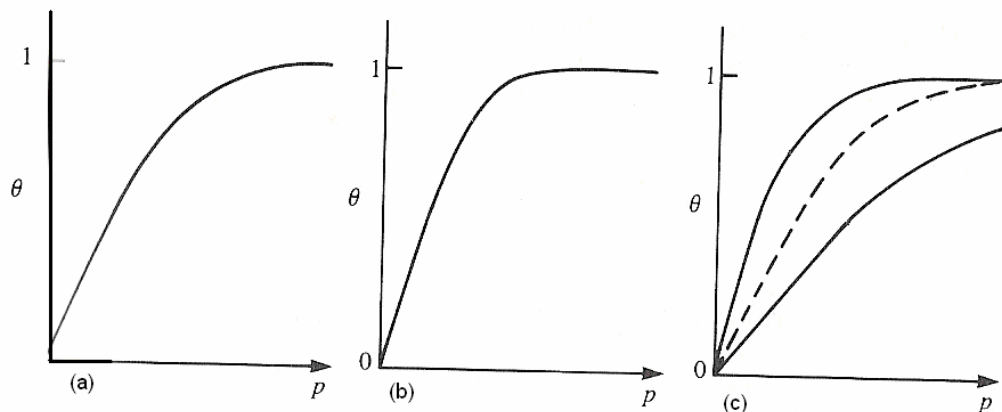
Desde el punto de vista cuantitativo, este efecto depende del grado de recubrimiento y puede ser escrito como sigue:

$$q_\theta = q_0 - f_{int} RT \theta \tag{1.63}$$

En donde f_{int} es el factor de la interacción de la especie adsorbida, siendo positivo para la repulsión y negativo para la atracción entre el adsorbato.

La forma de la isoterma es:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(f_{int} \theta) = B_0 C_v \tag{1.64}$$



Isotermas de adsorción: (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Frumkin

1.5.3 La adsorción en sistemas electroquímicos.

La adsorción en una interfase metal-solución, presenta aspectos particulares:

a) *La influencia del potencial del electrodo:* Experimentalmente se observa que las sustancias que son fuertemente adsorbidas en un rango de potencial, y son fácilmente desorbidas en otra región de potencial.

b) *Fuerzas de interacción:* Existen dos formas de la adsorción en la superficie de un electrodo. Una electrostática, bajo el efecto de la carga del metal y otra bajo el efecto de las fuerzas químicas –no electrostáticas–

c) *Adsorción del solvente:* La adsorción de las moléculas del solvente y la orientación de las mismas se da como efecto del ordenamiento y rearrreglo de la interfase. En los casos en que se emplea un solo solvente, prácticamente toda la superficie del sustrato se ve cubierta por las moléculas del solvente. La adsorción de otros componentes es posible, sólo si la desorción total o parcial del solvente tiene lugar.

d) *Adsorción del reactivo:* Algunas veces la adsorción de la especie electroactiva o de algún componente se da como primer paso, precediendo la transferencia de carga.

e) *Adsorción de los productos de la reacción electroquímica:* Este fenómeno es muy común. Por ejemplo la adsorción de hidrógeno molecular sobre un electrodo de platino.

1.5.4 Tipos de adsorción en relación con la proximidad del adsorbato al sustrato.

Es en esta sección donde daremos respuesta a algunas de las preguntas planteadas al final de la sección en la que se discutieron los modelos estructurales propuestos para la doble capa electroquímica.

De acuerdo a Graham^[2] es posible considerar dos tipos de adsorción y relacionar a éstas con el plano –IHP o bien OHP- en el cual se lleva a cabo tal fenómeno:

i) Adsorción no específica:

Cuando se presenta la adsorción no específica, la interacción más significativa de los iones y el electrodo es debida a la carga en la superficie – siguiendo la teoría de Gouy- Chapman-; y por tanto la distancia de la cercanía de la capa de iones al electrodo está controlado por la geometría del ion hidratado, como se esquematiza en la figura 1.15.

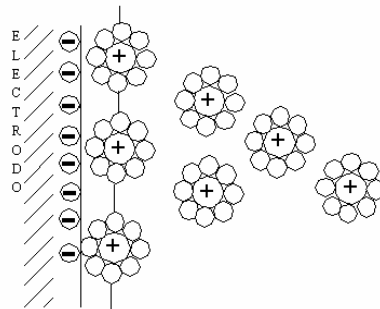


Figura 1.15: Distribución de iones cuando se tiene adsorción no específica.

ii) Adsorción específica del soluto

Los iones tienden a dejar su capa primaria de hidratación en dirección del electrodo y son adsorbidos en una cercanía mayor con respecto a los iones

hidratados. Así, los iones vencen las fuerzas de hidratación y ocasionan la adsorción específica.

La figura 1.16 esquematiza este tipo de adsorción. En la figura se observa que el ion al perder su capa de solvatación se adsorbe en el plano interno de Helmholtz.

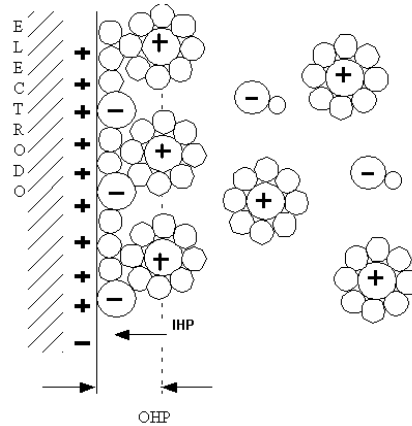


Figura 1.16: Distribución de iones cuando se tiene adsorción específica

1.5.4.1 El rol del solvente en la interfase

El solvente influye también en la estructura de la interfase

1. Los iones presentes en una solución son solvatados en diferentes grados: La mayoría de los cationes son fuertemente hidratados y por tanto la interacción con la superficie del electrodo es puramente electrostática; en general, los cationes no son adsorbidos. La mayoría de los aniones no se encuentran hidratados –tienen en promedio una molécula de agua adherida a ellos ^[4]–; como resultado, estos iones se encuentran en contacto directo con la superficie del electrodo dando lugar a la adsorción específica, como es el caso típico para iones como Br^- y I^- .
2. La superficie del electrodo se encuentra hidratada, por lo cual éste puede ser visto como un ion gigante.

3. El solvente actúa como un medio dieléctrico. La constante dieléctrica dependerá de las propiedades inherentes a las moléculas presentes en éste.

En base a lo anterior, se puede decir que los iones que no se encuentran hidratados, tienden a ser específicamente adsorbidos; esto incluye a la mayoría de los aniones, pero no al F^- ni al $SO_4^{=}$ [4].

La mayoría de los cationes no son específicamente adsorbidos, el cesio es una excepción.

Sin embargo, lo anterior ha sido demostrado para un electrodo de mercurio y debe ser considerado de manera relativa y cautelosa en relación a otro tipo de electrodo.

1.6 Cinética de Adsorción.

Aunque la mayor parte del trabajo desarrollado hasta la fecha en el tema de adsorción ha sido abordado desde el punto de vista termodinámico, un entendimiento completo del fenómeno requiere del conocimiento de la cinética de adsorción.

El conocimiento de las velocidades de adsorción del proceso, es muy importante en los estudios cinéticos de reacciones faradaicas.

Como la adsorción física es un proceso muy rápido, la velocidad de adsorción de especies en un metal se supone comunmente controlado por la transferencia de masa tanto del adsorbato desde el seno de la solución, como en el proceso de adsorción mismo.

La cinética de adsorción abordada desde el punto de vista de control por transferencia de masa total o parcial ha sido propuesta por varios investigadores como Delahay y colaboradores, Frumkin, Lorenz y Möckel, Parson y otros.^[1,9]

El objetivo de esta sección es mostrar de manera general, las ideas básicas de la cinética de adsorción desarrolladas hasta la fecha.

1.6.1 Expresión formal para una reacción de adsorción

La adsorción de una sustancia neutra h es representada por la siguiente reacción



en donde S representa el sitio sobre el cual se adsorberá h , y A es el adsorbato.

A partir de (1.65) se postula que la adsorción de h sobre S se da en las siguientes etapas:

Primeramente una sustancia h se mueve desde el seno de la solución a una posición lo suficientemente cercana a la superficie del electrodo. Esta etapa es llamada **estado de preadsorción**. Posiblemente, la posición suficientemente cercana de h se da en el OHP.

Solamente después de que h se encuentra en el estado de preadsorción, ésta puede ser adsorbida. Es entonces cuando se postula la segunda etapa:

Se propone que el proceso de adsorción involucra una energía de activación. El proceso de adsorción se representa entonces, por el paso del sistema de adsorción (1.65) a través de una barrera energética estándar, de acuerdo con la figura 1.17. Aquí la posición I representa el estado de preadsorción, \neq representa el estado de transición –complejo activado- y II representa al sistema luego de que h ha sido adsorbida.

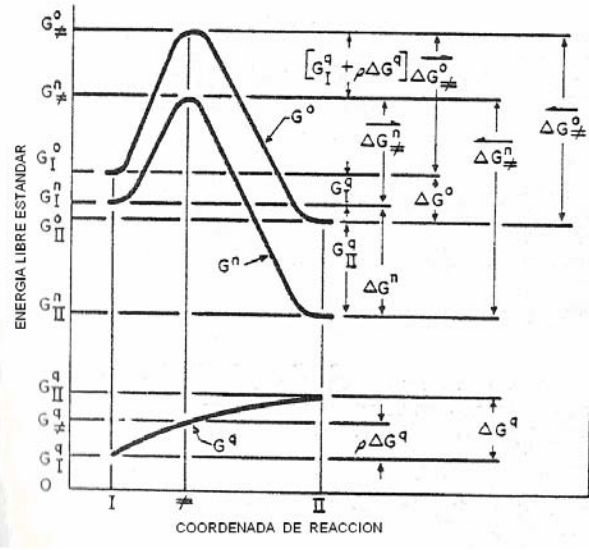


Figura 1.17: Energías libres estándar versus coordenada de reacción para los procesos de adsorción
Referencia [15]

1.6.2 Dependencia de la carga del metal con las constantes de velocidad

La idea fundamental de esta teoría de la cinética de adsorción es que las constantes cinéticas dependen del estado eléctrico del sistema. La forma de esta dependencia se puede entender con el apoyo de la figura 1.17

La energía electroquímica estándar puede ser dividida en dos partes, una de las cuales es independiente al estado eléctrico G^n y otro que depende del estado eléctrico G^q , de donde se puede escribir la siguiente relación:

$$G^0 = G^n + G^q \quad (1.66)$$

De la figura 1.17 G^n representa la carga correspondiente en la parte de G^0 que es independiente a la carga. Mientras que la curva G^q , representa la parte correspondiente de la dependencia de la carga.

La forma de G^q expresa para la adsorción el mismo postulado que se expresa en la cinética de electrodos, que implica que el cambio en la parte eléctrica de la

energía electroquímica estándar de un sistema sobre una reacción dada, es una función monótona de la coordenada de reacción. Lo cual, para el caso de la adsorción implica que en el paso de h del estado de preadsorción –estado I- al estado de transición -≠- se gasta alguna fracción ($0 < \rho < 1$) de total de ΔG^q . Por lo que ρ es llamado parámetro de carga, y juega el mismo rol que el coeficiente de transferencia de carga α en cinética de electrodos.

Así pues, haciendo una analogía con la cinética de electrodos se pueden expresar la constantes cinéticas de adsorción y desorción como sigue:

$$\begin{aligned}k_{ad} &= k_f \exp\left(-\rho \frac{\Delta G}{RT}\right) \\k_{des} &= k_b \exp\left[(1-\rho) \frac{\Delta G}{RT}\right]\end{aligned}\tag{1.67}$$

En donde k_f y k_b son independientes de la carga.

1.6.3 Ecuación de velocidad

De acuerdo a (1.65), las velocidades de adsorción y desorción pueden escribirse como siguen:

Adsorción:

$$v = k_{ad} \cdot a_h \cdot a_s = k_f \exp\left(-\rho \frac{\Delta G}{RT}\right) a_h \cdot a_s\tag{1.68}$$

Desorción:

$$v = k_{des} \cdot a_A = k_b \exp\left[(1-\rho) \frac{\Delta G}{RT}\right] \cdot a_A\tag{1.69}$$

En donde a_h, a_s y a_A representan las actividades de la especie h, los sitios en el adsorbato y la actividad de la especie A, respectivamente.

Es claro de ambas expresiones que la velocidad para el proceso de adsorción variará sólo con las actividades de la sustancia o especie h y los sitios S en el estado de preadsorción. Por el contrario, la velocidad de desorción varía sólo con la actividad de la especie A .

Sin embargo, ¿Cómo se determina la forma de las actividades de h , S y A ? Como respuesta a esta pregunta se tiene al elegir una isoterma de adsorción, quien determina la forma de a_A/a_S como función de Γ_h a una carga del metal constante.

Por lo cual es evidente que (1.68) y (1.69) pueden tener formas distintas para casos de adsorción bajo consideraciones distintas, de acuerdo a la isoterma seleccionada. –Ver sección 1.5.2-

Como puede observarse, la teoría de la cinética de adsorción no está del todo desarrollada, en relación con la termodinámica discutida en secciones anteriores.

Cabe resaltar que como resultado de la carencia de un marco teórico bien definido para la cinética de adsorción, en literatura se reportan muy pocos trabajos de investigación que abordan el tema de adsorción desde este punto de vista.

Generalmente se busca reportar constantes cinéticas mediante un seguimiento de la capacitancia diferencial de la doble capa con el tiempo, sin embargo en este enfoque, no se utiliza un modelo mecanístico, como en principio lo propone la teoría cinética que se ha desarrollado de manera general en esta sección.

Buscando llenar un poco esta carencia y completar el marco cinético desarrollado hasta el momento para el proceso de adsorción-desorción, en el capítulo 2 y el apéndice B de este trabajo, se propone un modelo mecanístico – mecanismo de adsorción- que nos permite en principio conocer los parámetros cinéticos del proceso de interés.

Referencias

- [1] D. M. Moliner, "The electrical Double Layer" en *Electroanalytical Chemistry*, A series Of Advances, Vol 1.(A. Bard , ed) Marcel Dekker, Inc. N.Y. 1966
- [2] D. C. Grahame, *Chem. Rev.*,41, 414 (1947)
- [3] Richard S. Perkins y Terrell N. Andersen. "Potentials of Zero Charges Electrodes" en *Modern Aspects of Electrochemistry* Vol 5, capítulo 3. Plenum Press. N.Y. 1969.
- [4] J. O'M. Bockris y A. K. N Reddy. "Electroquímica moderna" Vol 2. Ed Reverté. España. 2003
- [5] Sergio Trasatti y Enn Lust. "The Potencial of zero charge" en *Modern Aspects of Electrochemistry* Vol 33, capítulo 1. Plenum Press. N.Y. 1999.
- [6] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. " Electrochemical Methods" capítulo 12. John Wiley & Sons 1980.
- [7] J.M. Smith. "*Ingeniería de la Cinética Química*".Compañía Editorial Continental S.A de C.V. México, 1999
- [8] V. S. Bagtzky. "*Fundamentals of Electrochemistry*" Capítulo 12. Plenum Press.. New York and London.1993
- [9] Margaretha Sluyters-Rehbach and Jan. H. Sluyters, in *Electroanalytical Chemistry*. Vol 4. Chap. 1 . (A. J. Bard, ed.) Dekker, New York, 1966.
- [10] Robert de Levie. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 562, 273-276 (2004)
- [11] Frumkin, Damaskin and Petrii, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 53, 57-65 (1974)
- [12] P. W. Atkins. *FISICOQUIMICA* (Addison-Wesley Iberoamericana ed) 1991
- [13] J. Lipkowski, W.Schmikler, D. M. Kolb and R. Parson, *J. Electroanalytical Chem.*, **452** 193 (1998)
- [14]I.Q Juan Ramón López López. "*Aplicación de técnicas in situ (cronocoulombimetría y AFM) para el estudio de los procesos de adsorción de moléculas orgánicas y procesos de electrodepósito*". Tesis de Maestría. Enero de 2004.

Capítulo 1 Teoría de la Doble Capa Electroquímica y los procesos de Adsorción

[15] Bard A. *“Electroanalytical Chemistry Vol 1. A series of Advances”*. New York, 1966.

CAPITULO 2

Estudio de la adsorción por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

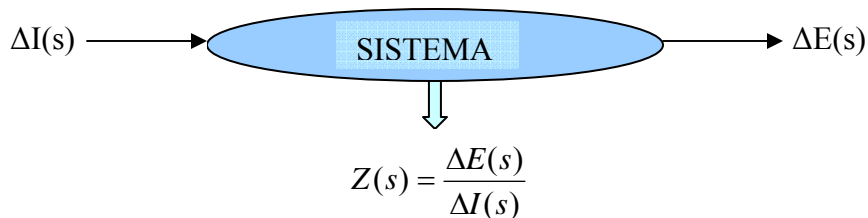
2.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

2.1.1 Introducción

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ha sido una técnica ampliamente utilizada para el estudio de muchas áreas de trabajo en la electroquímica, como la cinética de los electrodos, las baterías, celdas de combustible, corrosión y estudios de doble capa, entre otros

La impedancia es uno de los métodos de respuesta lineal, el cual consiste en perturbar el sistema de estudio con una señal de corriente o potencial sinusoidal de amplitud pequeña, típicamente 10 mV; de forma tal que la respuesta del sistema a tal perturbación sea lineal.

De manera general, la impedancia es una función de transferencia, en donde se relaciona la respuesta del sistema con la perturbación impuesta a éste en el dominio de Laplace. Así para el caso en el que la perturbación es una señal sinusoidal de corriente y la respuesta del sistema es una señal sinusoidal de potencial, la relación Potencial/Corriente, será la impedancia del sistema.



Se distinguen dos maneras de medir la impedancia^[1]:

i) Perturbar el sistema con una señal de potencial sinusoidal de pequeña amplitud superpuesto a un potencial directo y medir la impedancia del sistema como una función de la frecuencia. Los espectros de impedancia son medidos a varios potenciales directos. Este método es llamado **“Espectroscopía de Impedancia Electroquímica”**

ii) Perturbar el sistema con un barrido de potencial directo al cual se superpone una señal de potencial sinusoidal de amplitud pequeña para medir la impedancia del sistema a una sola frecuencia. Este método es llamado comúnmente **“Voltametría AC”**

2.1.2 Interpretación de los espectros de impedancia: Modelos Físico o Circuitos equivalentes.

Numerosos modelos teóricos han sido desarrollados con el fin de explicar y predecir la impedancia de los sistemas electroquímicos. Tales modelos pueden ser divididos en dos categorías, que corresponden a dos niveles de descripción diferentes, sin ser uno más importante o útil que el otro. La elección del modelo con el cual describir el comportamiento del sistema dependerá del tipo de estudio que se desarrolle y la información que se requiera obtener.

El nivel más fundamental de descripción está dado por el modelado del sistema mediante circuitos eléctricos, en el cual un hipotético circuito equivalente formado por elementos pasivos, como resistores, capacitores e inductores, describen la respuesta del sistema en un amplio rango de frecuencias.

En este modelo típicamente las resistencias son asociadas con las reacciones en los electrodos –resistencia a la transferencia de carga- o a la conductividad del medio –resistencia de la solución-. Similarmente los capacitores e inductores son asociados generalmente con el cargado de la doble capa electroquímica y con procesos de adsorción, respectivamente.

A este tipo de interpretación de la impedancia se le conoce como “**Circuitos equivalentes**”.

El segundo nivel ofrece una descripción más profunda del proceso que se lleva a cabo, desde el punto de vista electroquímico. Para tal fin se requiere la elaboración de un modelo matemático que tome en cuenta tanto factores experimentales como las propiedades fisicoquímicas del sistema, a decir distribución de cargas, concentraciones de las especies presentes, etcétera.

La distribución de estas variables es determinada por el conjunto de ecuaciones integro diferenciales, generalmente un balance de carga y uno de masa, sujetos a condiciones iniciales y de frontera.

A este tipo de interpretación de la impedancia se le conoce como “**Mecanismo de reacción**”.

En este capítulo se abordan los dos enfoques para la interpretación de la impedancia debida a la adsorción de especies en un electrodo idealmente polarizable, las expresiones obtenidas en las secciones 2.3 y 2.4; serán utilizadas en los capítulos 4 y 6, para interpretar los resultados obtenidos en la experimentación realizada.

2.2 Impedancia y Admitancia para un sistema puramente capacitivo.

Dado que la adsorción en un electrodo idealmente polarizable puede ser modelado en principio con un sistema puramente capacitivo, en esta sección se desarrolla la expresión de impedancia para un circuito en donde el elemento pasivo es un capacitor.

La relación entre la corriente y el potencial en un capacitor, está dado por la definición de un capacitor:

$$\Delta E(t) = \frac{\Delta Q(t)}{C} = \frac{1}{C} \int_0^t \Delta I(t) dt \quad (2.1)$$

Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación anterior

$$\Delta \bar{E}(s) = \frac{\Delta \bar{I}(s)}{C \cdot s} \quad (2.2)$$

Y transformando (2.2) al dominio de la frecuencia tenemos la impedancia del capacitor:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta \bar{E}(\omega)}{\Delta \bar{I}(\omega)} = \frac{1}{Cj\omega} = \frac{-j}{C\omega} \quad (2.3)$$

En donde j es el número imaginario $j = \sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia angular de la perturbación.

Así la impedancia de un sistema puramente capacitivo es un número complejo que no tiene parte real, solamente parte imaginaria.

El signo negativo en la expresión (2.3) nos indica que la corriente esta desfasada respecto al potencial -90°

Como es conocido, la admitancia es el recíproco de la impedancia, por lo que:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = Cj\omega \quad (2.4)$$

Y en consecuencia:

$$C = \frac{Y(\omega)}{j\omega} \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) nos revela que la capacitancia diferencial es directamente proporcional a la admitancia.

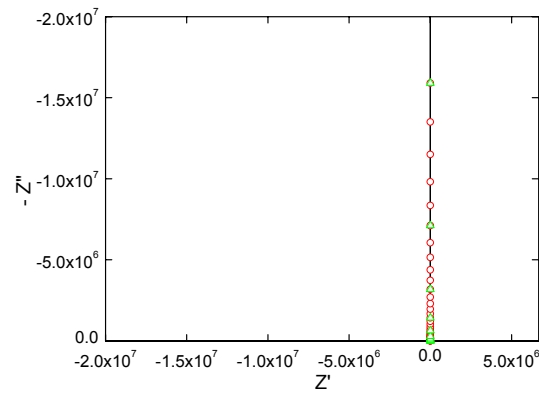


Diagrama de Nyquist simulado para un capacitor, según ecuación (2.3)

2.2.1 Obtención de la capacitancia diferencial de la doble capa a partir de la impedancia de un sistema electroquímico.

La interfase electroquímica metal-solución ha sido clásicamente representada por el circuito equivalente mostrado en la figura 2.1, en donde la capacitancia diferencial de la doble capa electroquímica C_d , se encuentra acoplada en paralelo con una resistencia de transferencia de carga R_{ct} , y a su vez estos dos elementos se encuentran en serie con la resistencia de la solución R_{sol} .

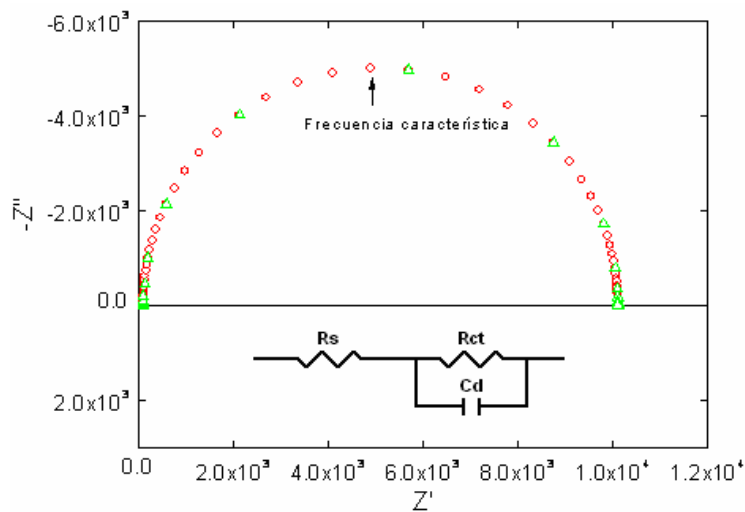


Figura 2.1: Representación clásica de la interfase electroquímica mediante circuito equivalente.

De acuerdo a la teoría de circuitos eléctricos es sencillo obtener la expresión de impedancia y admitancia para el circuito mostrado en la figura 2.1.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct} C_d} \quad (2.6)$$

O bien:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} C_d)^2} - \frac{\omega R_{ct}^2 C_d}{1 + (\omega R_{ct} C_d)^2} j \quad (2.7)$$

Como se observa en (2.7), la impedancia del circuito equivalente es un número complejo, con parte real e imaginaria.

Si podemos restar la resistencia debida a la solución de la expresión de impedancia obtenemos:

$$Z(\omega) = \frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} C_d)^2} - \frac{\omega R_{ct}^2 C_d}{1 + (\omega R_{ct} C_d)^2} j \quad (2.8)$$

Si consideramos para la parte imaginaria para la ecuación (2.8) el límite cuando $\omega \rightarrow \infty$, tendríamos:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z''(\omega) = \frac{-j}{\omega C_d} \quad (2.9)$$

Para conocer el valor de la capacitancia diferencial del sistema, se despeja C_d (2.9):

$$C_d = \frac{-j}{\omega} \cdot \frac{1}{Z''(\omega)} = \frac{-j}{\omega} Y''(\omega) \quad (2.10)$$

Las ecuaciones (2.9) y (2.10) son análogas a las obtenidas para la impedancia y admitancia de un sistema puramente capacitivo –ver ecuaciones (2.4) y (2.5)-.

De acuerdo a estas ecuaciones, podemos inferir que es relativamente sencillo obtener la capacitancia diferencial de la doble capa.

Experimentalmente, bastaría con medir la impedancia del sistema a una sola frecuencia, misma que debería ser muy alta para cumplir con la condición impuesta a la ecuación (2.9).

De esto surge una pregunta: ¿Cuál es la frecuencia adecuada para obtener el valor de la capacitancia diferencial? Para obtener un valor confiable del parámetro deseado, basta con que la frecuencia elegida sea mucho mayor que la frecuencia característica observada en el máximo de un espectro de impedancia para el circuito equivalente mostrado en la figura 2.1, el cual predice la forma de un bucle para un diagrama de Nyquist.

Tomando en cuenta estas consideraciones, puede obtenerse el valor de la capacitancia diferencial a partir de una voltamperometría ac.

2.3 Teoría de Impedancia de Adsorción.

Como se comentó en la sección anterior, la interfase metal solución ha sido típicamente representado por el circuito mostrado en la figura 2.1.

Sin embargo no es la mejor representación para el caso en el que se trabaja con un electrodo idealmente polarizable en donde en principio, no se tiene ninguna reacción electroquímica sino por el contrario se llevan a cabo solamente procesos no faradaicos como el proceso de adsorción, tema de nuestro estudio. Lo anterior no significa que el tratamiento matemático desarrollado en la sección anterior y las afirmaciones hechas en base a éste sean incorrectas, por el contrario, siguen siendo válidas para el cálculo de la capacitancia diferencial para la interfase metal solución.

2.3.1 Expresión de la Impedancia de Adsorción y su circuito equivalente

Al aplicar una perturbación al estado de equilibrio de la doble capa electroquímica se genera un flujo de corriente transitorio debido al cambio de la densidad de carga del metal σ^M .

En general se considera que la densidad de carga del metal σ^M , es función tanto del potencial del electrodo como del exceso superficial de la sustancia adsorbida Γ , por lo que la corriente puede ser expresada como sigue [1,2]:

$$i_c = \frac{d\sigma^M}{dt} = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial E} \right)_{\Gamma} \frac{dE}{dt} + \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma} \right)_{E} \frac{d\Gamma}{dt} \quad (2.11)$$

La corriente en la ecuación anterior es la suma de dos términos que de acuerdo al enfoque de circuitos equivalentes, corresponde al acoplamiento en paralelo de dos elementos eléctricos.

Es fácil ver que el primer término de la ecuación (2.11) es puramente capacitivo el cual, de acuerdo a Parson^[3], es normalmente identificado como **“capacitancia de alta frecuencia”** C_{HF} :

$$C_{HF} = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial E} \right)_{\Gamma} \quad (2.12)$$

Por lo cual, podríamos decir que la capacitancia de la doble capa se compone de una capacitancia de alta y otra de baja frecuencia^[4]

La primera definida por la ecuación (2.12) la cual se refiere al estado en el cual se tiene el valor de la capacitancia diferencial de la doble capa para un punto específico de exceso superficial de adsorbato $C_{d,\Gamma}$

Mientras que la segunda es comúnmente llamada “capacitancia de baja frecuencia” C_{LF} , definida por la ecuación (2.13)

$$C_{LF} = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma} \right)_E = C_d \quad (2.13)$$

Por tanto, siguiendo el trabajo de Pajkossy y Kerner^[4], independientemente del modelo de impedancia que se emplee, $C_{d,\Gamma}$ y C_d pueden ser identificados como C_{HF} y C_{LF} respectivamente, y la capacitancia total C_T se define entonces como:

$$C_T = C_{LF} - C_{HF} \quad (2.14)$$

Volviendo nuevamente a la ecuación (2.11) el segundo término de esta expresión debe ser analizado cuidadosamente, considerando primero que $d\Gamma/dt$ es la velocidad neta de adsorción, la cual en general es una función del potencial E, de la concentración del adsorbato C_A en la superficie del electrodo, así como del exceso superficial.

Para una pequeña perturbación se tiene que:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \left(\frac{\partial \nu}{\partial \Gamma} \right)_{E,C_A} \Delta\Gamma + \left(\frac{\partial \nu}{\partial E} \right)_{\Gamma,C_A} \Delta E + \left(\frac{\partial \nu}{\partial C_A} \right)_{\Gamma,E} \Delta C_A \quad (2.15)$$

De acuerdo con las ecuaciones (2.11) y (215) se puede decir entonces, que la impedancia para un proceso de adsorción sigue dos caminos, uno de estos puramente capacitivo y el segundo formado por lo que se conoce como “Impedancia de adsorción” Z_{ad} .

$$Z_{ad}(s) = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \nu}{\partial E} \right)^{-1} \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial C_A} \right) f_A(s) - \left(\frac{\partial \nu}{\partial \Gamma} \right) s^{-1} \right\} \quad (2.16)$$

Capítulo 2 Estudio de la adsorción por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La cual es una conexión en serie de tres elementos, los cuales son representados en el enfoque de circuito equivalente, como se muestra en la figura 2.2^[4,5]:

a) “Resistencia de adsorción” R_{ad} :

$$R_{ad} = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \nu}{\partial E} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

b) “Transferencia de masa debida a la adsorción” $Z_{mt,ad}$

$$Z_{mt,ad}(s) = R_{ad}^{-1} \left(\frac{\partial \nu}{\partial C_A} \right) f_A(s) \quad (2.18)$$

En la literatura, comúnmente se presenta la transferencia de masa como una difusión lineal semi infinita, por lo que $f_A(s)$ en la ecuación (2.18) es igual a^[1]:

$$f_A(s) = (D_A s)^{-1/2} \quad (2.19)$$

En donde D_A es el coeficiente de difusión del adsorbato

De ahí que la impedancia de transferencia de masa debida a la adsorción se asemeje a un elemento de Warburg determinado por:

$$\sigma_{ad} = R_{ad} \left(\frac{\partial \nu}{\partial C_A} \right) (D_A)^{-1/2} \quad (2.20)$$

c) “Capacitancia de Adsorción” C_{ad}

$$C_{ad} = R_{ad}^{-1} \left(\frac{\partial \nu}{\partial \Gamma} \right)^{-1} \quad (2.21)$$

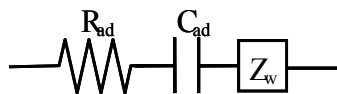


Figura2.2: Circuito equivalente para la impedancia de adsorción.

El tratamiento matemático empleado para obtener las expresiones anteriores se desarrolla en el apéndice A.

Así pues, el proceso del cargado de la doble capa es comúnmente representado por un circuito equivalente, en donde la capacitancia de alta frecuencia se encuentra conectada en paralelo a la impedancia de adsorción, como lo muestra la figura 2.3.

No se debe de olvidar que para tener el esquema completo, es necesario acoplar la resistencia de la solución en serie con la impedancia de adsorción.

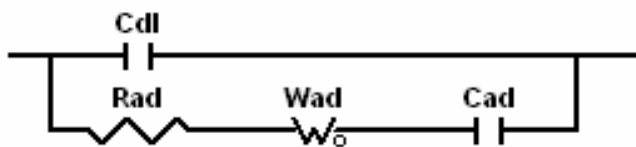


Figura 2.3: Circuito equivalente que representa el cargado de la doble capa de acuerdo a la teoría de la impedancia de adsorción.

Es importante mencionar que si se desea formular la dependencia de la concentración o el potencial con los parámetros obtenidos en las ecuaciones (2.18) – (2.21), es necesario proponer una expresión para la ecuación de velocidad de adsorción del proceso $v = f(\Gamma, E, C_A)$ basada en un modelo mecanístico así como una isoterma de adsorción.

La clasificación y las consideraciones de las posibles isotermas a utilizar han sido dadas por Parson^[6], Delahay^[7] y Mohilner^[8]

Este tema se abordará a profundidad en el apartado 2.4

Finalmente se debe mencionar que la teoría mostrada aquí, se dedujo para el caso adsorción física^[1], sin embargo es aplicada con éxito a casos en que la adsorción es específica^[4,9,10,11].

2.3.2 Análisis de los datos de impedancia.

Los datos de impedancia compleja medidos para un sistema en particular, son transformados según la siguiente ecuación:

$$C(\omega) = \frac{Y(\omega)}{j\omega} = \frac{1}{j\omega A[Z(\omega) - R_s]} \quad (2.22)$$

En donde R_s , ω y A son la resistencia de la solución, la frecuencia angular y el área del electrodo respectivamente.

Debido al significado físico de $C(\omega)$, esta cantidad es conocida como “Capacitancia Interfacial” o “Capacitancia Compleja” y al igual que la impedancia o la admitancia, es un número complejo que puede ser representado mediante un diagrama de Nyquist.

La forma típica de los espectros de Nyquist de Capacitancia compleja, para el caso de un electrodo idealmente polarizable que no presenta dispersión de la capacitancia con la frecuencia, se muestra en la figura 2.4

La forma del espectro presenta dos casos límite, y un intermedio a ambos^[5]:

i) Un semicírculo perfecto: El proceso de adsorción estará controlado por activación, debido a que la velocidad de adsorción es muy lenta, lo cual corresponde a un valor de considerable magnitud para el elemento resistivo que simula la resistencia de adsorción del circuito equivalente para la teoría de impedancia de adsorción.

ii) Un semicírculo achatado: El proceso de adsorción estará controlado por la difusión de la especie a la superficie del electrodo, debida a la rápida adsorción de la especie en la interfase. Lo cual corresponde a un valor pequeño para el

elemento resistivo que simula la Resistencia de Adsorción del circuito equivalente, de acuerdo con la teoría de impedancia de adsorción.

Finalmente, cuando el bucle observado en el espectro de capacitancia interfacial no cubre ninguno de los dos casos descritos anteriormente, se intuye que el proceso se da bajo un control mixto: tanto por activación como por la transferencia de materia.

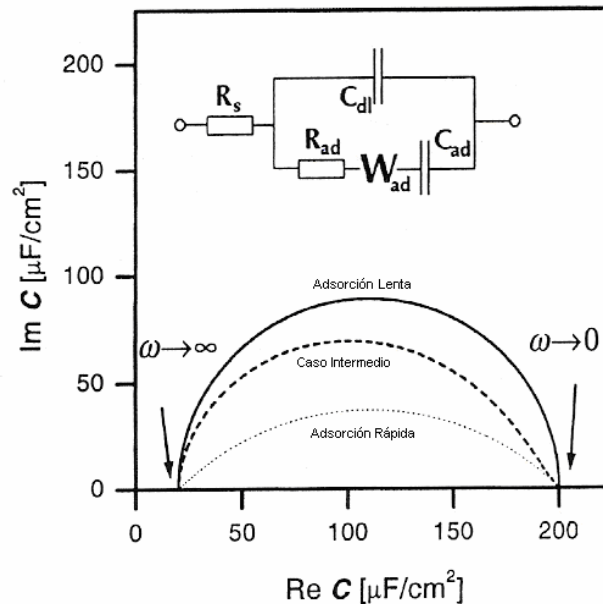


Figura 2.4: Diagrama de Nyquist para la Capacitancia Compleja definida por la ecuación (2.22)

Los bucles muestran los dos casos a presentarse y el caso intermedio.

Sin embargo, en la realidad es complicado encontrar un sistema en el cual el electrodo de trabajo se comporte como un electrodo idealmente polarizable en un amplio rango de potencial así como de frecuencias y es comúnmente reportada la dispersión de la capacitancia con ésta última.

Es por ello que en algunos trabajos la forma de los espectros de capacitancia interfacial difieren de la forma que se presenta en la figura 2.4; a pesar de que en la mayoría de éstos, los datos obtenidos no se recolectan a frecuencias menores de 10 Hz^[4,9-12].

Capítulo 2 Estudio de la adsorción por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Con el fin de encontrar la respuesta que se tendría para un sistema real, en el cual la capacitancia presente una dispersión con la frecuencia y el rango de ésta sea mucho mayor que el que comúnmente reportado en literatura, se presentan a continuación dos simulaciones hechas para los casos límite mencionados anteriormente.

Es importante mencionar que para simular la dispersión de la capacitancia se ha hecho una modificación al circuito equivalente mostrado en la figura 2.3 cambiando el capacitor que simula la capacitancia diferencial de la doble capa, por un capacitor con elemento de fase constante (CPE), como se muestra en la figura 2.5. Los valores utilizados para cada uno de los elementos del circuito, se muestran en la tabla 2.1

Los espectros de capacitancia compleja simulados se muestran en la figura 2.6.

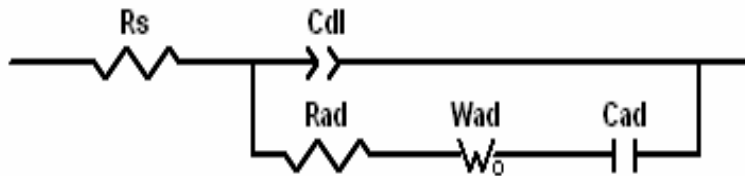


Figura 2.5: Circuito equivalente empleado para la simulación de los espectros de capacitancia interfacial.

El capacitor que simula la capacitancia diferencial de la doble capa contiene un elemento de fase constante.

Caso	Frecuencias	C_{dl}	CPE	R_{ad}	σ_{ad}	C_{ad}
Control Cinético	10KHz a 1mHz	5.09E-7F	0.8	2579Ω	3680	2.10e-6F
Control Difusional	10KHz a 1 mHz	5.09e-7F	0.8	2.38e-8Ω	5380	4.5e-6F

Tabla 2.1: Valores empleados para simular los espectros de Capacitancia interfacial, de acuerdo al circuito equivalente mostrado en la figura 2.5

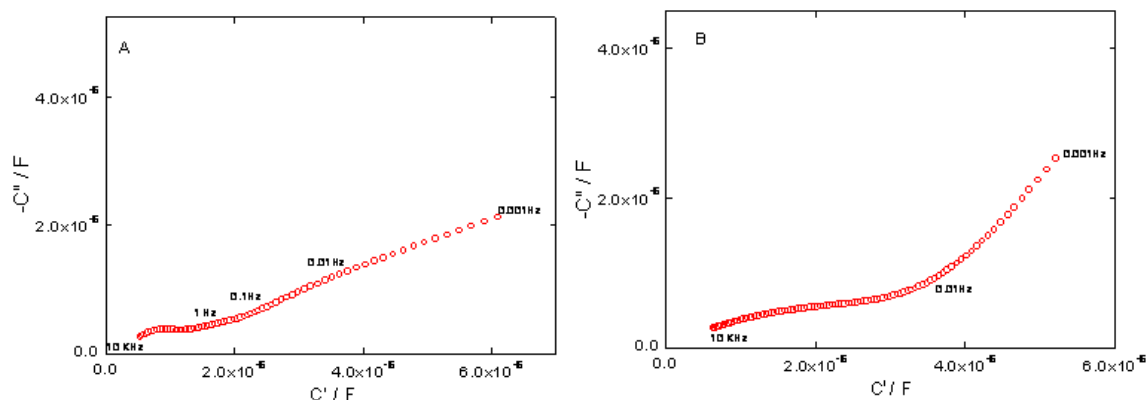


Figura 2.6: Espectros simulados de Capacitancia Compleja

A: El proceso de adsorción es controlado por la cinética del fenómeno

B: El proceso de adsorción es controlado por la difusión de especies al electrodo.

De manera general, se puede decir que las simulaciones presentan la forma que típicamente presenta un espectro de impedancia para un sistema cuyo comportamiento es regido por la transferencia de masa.

Como se puede observar, la simulación hecha para el caso de control cinético sigue mostrando la tendencia a presentar un semi círculo a altas frecuencias. Asimismo el espectro que simula la respuesta de la capacitancia para el caso del control difusional tiende a formar un semicírculo achatado a altas frecuencias, lo cual concuerda relativamente bien con lo predicho por el circuito equivalente para la teoría de impedancia de adsorción.

Finalmente, la aparición de línea que se presenta a bajas frecuencias en ambos casos, podemos atribuirla a la dispersión de la capacitancia diferencial de la doble capa que es simulada por el capacitor con elemento de fase constante.

Luego de analizar esta tendencia con numerosas simulaciones, podemos relacionar de manera cualitativa que el ángulo de inclinación de esta recta varía conforme el exponente del elemento de fase constante cambia.

Obviamente, el caso ideal se presenta cuando el exponente es igual a 1, generándose entonces espectros similares a los mostrados en la figura 2.4.

2.4 Mecanismo de Adsorción.

Con la finalidad de profundizar en el entendimiento de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en el fenómeno de adsorción-desorción sobre un electrodo idealmente polarizable y tener información cinética de éste, se ha desarrollado una expresión para la impedancia del sistema en base al mecanismo adsorción de la ecuación (2.23).

El desarrollo matemático a detalle, se encuentra en el apéndice B.



Las consideraciones hechas para este mecanismo se enuncian a continuación:

a) Las velocidades de adsorción y desorción son dadas por las siguientes expresiones, respectivamente:

$$\begin{aligned} v_{ad} &= k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta) \\ v_{des} &= k_{des} \Gamma_{max} \theta \end{aligned} \quad (2.24)$$

b) De acuerdo con Berzin y Delahay^[13], las constantes de velocidad se suponen una función exponencial del potencial.

$$\begin{aligned} k_{ad} &= k_{ad}^0 \exp(aE) \\ k_{des} &= k_{des}^0 \exp(-bE) \end{aligned} \quad (2.25)$$

c) La concentración de adsorbato por unidad de área $[A_{ads}]$ y el grado de recubrimiento del electrodo θ se expresa como:

$$\begin{aligned} [A_{ads}] &= \Gamma = \Gamma_{max} \theta \\ \theta &= \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

d) La corriente transitoria relacionada al proceso de adsorción es expresada como^[4]:

$$I(t) = \frac{dq^M}{dt} = -\gamma' FA \frac{d\Gamma}{dt} \quad (2.27)$$

En donde γ' es la valencia de electrosorción definida por Vetter y Schulze^[14]

Y suponemos que el cambio del recubrimiento en la superficie, puede expresarse como sigue:

$$v = \frac{d\Gamma}{dt} = f(E, \theta, [A_{sol}]) = \left(\frac{\partial v}{\partial E} \right)_{\theta, [A_{sol}]} dE + \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_{E, [A_{sol}]} d\theta + \left(\frac{\partial v}{\partial [A_{sol}]} \right)_{E, \theta} d[A_{sol}] \quad (2.28)$$

Basados en el mecanismo de adsorción y con las consideraciones mencionadas anteriormente, se establecen ecuaciones matemáticas para un balance de masa y carga en el proceso de adsorción.

Balance de Masa

El balance de masa para la especie adsorbida nos permite expresar la dependencia del grado de recubrimiento del electrodo con el tiempo a través de la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d[A_{ads}]}{dt} = \Gamma_{max} \frac{d\theta}{dt} = k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta) - k_{des} \Gamma_{max} \theta \quad (2.29)$$

El estado estacionario es caracterizado por un valor constante de recubrimiento conforme pasa el tiempo, esto es $d\theta/dt = 0$. Por lo que de (2.29) es posible calcular el valor del recubrimiento para esta condición:

$$\theta_{st} = \frac{k_{ad} [A_{sol}]}{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}} \quad (2.30)$$

Balance de Carga

Basados en las hipótesis a) – d) el balance de carga nos proporciona una expresión para la corriente transitoria en la interfase, la cual se muestra a continuación:

$$I = -\gamma' FA \cdot \{k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta) - k_{des} \Gamma\} \quad (2.31)$$

De la cual, la diferencial total en estado estacionario y en el dominio de La Place es:

$$\Delta I(s) = \gamma' FA \left(\{a k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta_{st}) - b k_{des} \Gamma_{max} \theta_{st}\} \Delta E(s) + \{-k_{ad} [A_{sol}] - k_{des} \Gamma_{max}\} \Delta \theta(s) + k_{ad} (1 - \theta_{st}) \Delta [A_{sol}] \right) \quad (2.32)$$

En donde a y b son $\frac{\alpha \gamma' F}{RT}$ y $\frac{(1 - \alpha) \gamma' F}{RT}$ respectivamente de acuerdo con Bockris y Kita^[16].

Para obtener una expresión que describa la impedancia de adsorción a partir de la ecuación (2.32) es necesario conocer expresiones para $\Delta \theta(s)$ y $\Delta [A_{sol}](s)$.

La forma de $\Delta \theta(s)$ se obtiene al aplicar la transformada de Laplace a la ecuación (2.26) y expresar ésta en términos de incrementos, con lo que:

$$\Delta \theta(s) = \frac{-1}{\gamma' FA \Gamma_{max} s} \Delta I(s) \quad (2.33)$$

Mientras que la forma de $\Delta [A_{sol}](s)$ puede conocerse resolviendo la ecuación de Fick para la concentración del adsorbato, considerando el caso particular de difusión lineal semi infinita

La ecuación diferencial a resolver es:

$$\frac{\partial [A_{sol}](x, t)}{\partial t} = D_{A_{sol}} \frac{\partial^2 [A_{sol}](x, t)}{\partial x^2} \quad (2.34)$$

Cuyas condiciones inicial y de frontera son:

$$\begin{aligned} [A_{sol}](x,0) &= [A_{sol}] \\ \lim_{x \rightarrow \infty} [A_{sol}](x,t) &= [A_{sol}] \\ J &= \frac{-I}{\gamma'FA} = D_{A_{sol}} \left[\frac{\partial [A_{sol}]}{\partial x} \right]_{x=0} \end{aligned} \quad (2.35)$$

De donde como en [15], se concluye que:

$$[A_{sol}](0,s) = \Gamma(s) = \Gamma_{max} \theta(s) = \frac{J}{\sqrt{sD_{A_{sol}}}} = \frac{-I(s)}{\gamma'FA \sqrt{sD_{A_{sol}}}} \quad (2.36)$$

Sustituyendo (2.30), (2.33) y (2.36) en (2.32) y reemplazando s por $j\omega$ se obtiene:

$$\Delta I + \left\{ k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max} \right\} \frac{1}{\Gamma_{max} j\omega} \Delta I + \frac{k_{ad} (1 - \theta_{st})}{\sqrt{j\omega D_{A_{sol}}}} \Delta I = \gamma'FA \left\{ k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta_{st}) - k_{des} \Gamma_{max} \theta_{st} \right\} \Delta E \quad (2.37)$$

De la cual es sencillo obtener la expresión de impedancia para el proceso de adsorción:

$$Z_{ad} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma'FA (a + b) k_{ad} [A_{sol}] k_{des} \Gamma_{max}} \left\{ 1 + \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\Gamma_{max} j\omega} + \frac{k_{ad} k_{des} \Gamma_{max}}{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}} \frac{1}{\sqrt{j\omega} \sqrt{D_{A_{sol}}}} \right\} \quad (2.38)$$

Finalmente, para tener la impedancia total del sistema, necesitamos agregar a la expresión (2.37) la resistencia de la solución R_s , y la capacitancia de la doble capa C_{dl} ; y entonces la impedancia del sistema, puede ser simulada.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{Z_{ad}}} \quad (2.39)$$

La manera en que varía la forma de los espectros con respecto a los valores asignados a los parámetros de la expresión (2.39) puede observarse en las simulaciones mostradas en la figura 2.6, los valores utilizados para cada variable se enlistan en la tabla 2.2.

Simulación	Cdl (F)	CPE	Kad (cm/s)	Kdes (cm/s)	Γ_{\max} (mol/cm ²)
A	10 E-6	0.9	1 E 3	1.5 E-3	10 E-6
B	10 E-6	0.9	1 E-3	1 E3	10 E-6

Tabla 2.2: Valores dados a las variables de la ecuación (2.39)

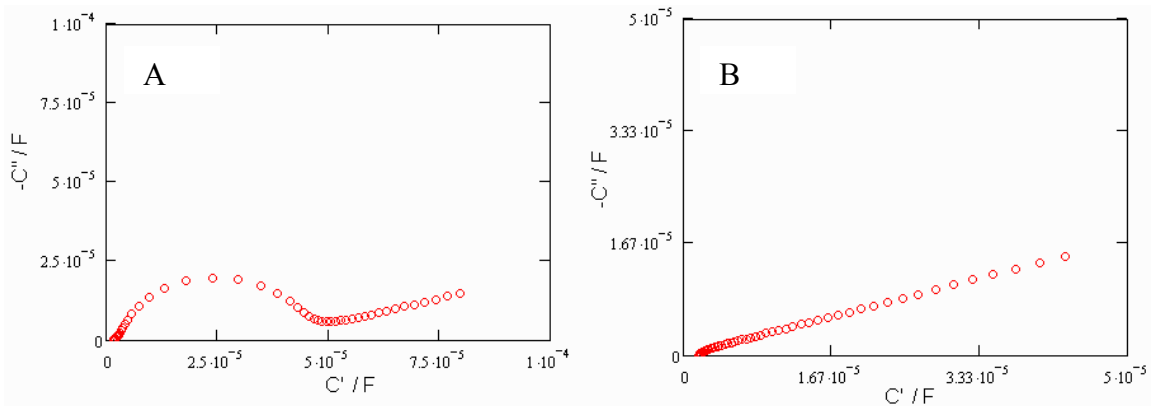


Figura 2.6: Espectros simulados en base a los valores mostrados en la tabla 2.2

De los espectros simulados podemos ver que la expresión desarrollada para la impedancia en (2.39) predice relativamente bien la forma esperada para los espectros de capacitancia compleja, según la teoría de impedancia de adsorción desarrollada en la sección 2.3. Siendo más parecida la respuesta del espectro A, en donde la constante de adsorción es mucho mayor que la de desorción. El caso contrario se muestra en el espectro B en donde claramente se observa que la tendencia del espectro a formar un semicírculo se pierde.

En ambos casos, la presencia de la línea recta que se presenta después del bucle característico a bajas frecuencias, se relaciona como antes a la dispersión de la capacitancia con la frecuencia, simulada por un elemento capacitivo con elemento de fase constante que se ha acoplado en paralelo a la impedancia de adsorción.

En base a varias simulaciones realizadas podemos concluir que el espectro predice un bucle bien definido para valores de Γ_{\max} relativamente grandes, y donde la constante de adsorción es mucho mayor que la de desorción; perdiéndose la tendencia del espectro conforme Γ_{\max} disminuye.

2.5 Circuito Equivalente y Mecanismo de Adsorción.

2.5.1 Analogías de las expresiones para la impedancia de adsorción para ambos enfoques:

Una vez que se ha encontrado la manera de representar la interfase metal-solución durante un proceso de adsorción desde el enfoque de circuito equivalente y de manera paralela se ha desarrollado una expresión para la impedancia de adsorción en base a un modelo mecanístico, podemos hacer una comparación entre ambos niveles descriptivos.

Como se ha visto de la teoría de Impedancia de Adsorción, la impedancia debida a la adsorción de la especie en la interfase se representa mediante el acoplamiento en serie de un elemento resistivo asociado a la resistencia de adsorción, un elemento capacitivo asociado a la capacitancia de adsorción, y un elemento de Warburg. El circuito equivalente se ha mostrado en la figura 2.2.

Aplicando la teoría de circuitos es sencillo obtener la impedancia para este acoplamiento, en donde ésta se expresa como sigue:

$$Z_{\text{ad}} = R_{\text{ad}} + \frac{1}{j\omega C_{\text{ad}}} + \frac{\sigma_{\text{ad}}}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.40)$$

Por otro lado, la expresión obtenida para la impedancia debida a la adsorción en base al mecanismo utilizado, se muestra en (2.38)

Haciendo una comparación entre ambas expresiones, como en [4] para la impedancia de adsorción en base al modelo mecanístico y (2.40) con enfoque a circuitos equivalentes, encontramos las siguientes analogías:

En ambas expresiones existe un término independiente de la frecuencia, un término inversamente proporcional a la frecuencia y un tercer término inversamente proporcional a la raíz de la frecuencia, de donde:

$$R_{ad} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma'FA (a + b)k_{ad} [A_{sol}]k_{des} \Gamma_{max}} \quad (2.41)$$

$$C_{ad}^{-1} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma'FA (a + b)k_{ad} [A_{sol}]k_{des} \Gamma_{max}} \cdot \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\Gamma_{max}} = R_{ad} \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\Gamma_{max}} \quad (2.42)$$

$$\sigma_{ad} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma'FA (a + b)k_{ad} [A_{sol}]k_{des} \Gamma_{max}} \cdot \frac{k_{ad} k_{des} \Gamma_{max}}{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{A_{sol}}}} = \frac{1}{\gamma'FA (a + b)[A_{sol}]\sqrt{D_{A_{sol}}}} \quad (2.43)$$

2.5.2 Utilidad práctica de las analogías entre las expresiones

Las expresiones (2.41) – (2.43) son de gran utilidad para el análisis datos experimentalmente obtenidos.

El hallazgo de éstas, nos permite en principio, obtener de manera sencilla información cinética del proceso de adsorción, concretamente nos permite calcular las constantes cinéticas para el proceso estudiado.

La estrategia se basa en la premisa de que es más sencillo realizar un ajuste de un circuito equivalente que de una expresión obtenida en base a un mecanismo de reacción a datos experimentales.

Así pues, cuando se realiza un ajuste del circuito mostrado en la figura 2.5, se obtienen los valores de los elementos que integran dicho circuito: Cdl, Rad, Cad, y el coeficiente de Warburg.

A partir de los valores de Cad^{-1} y Rad es posible resolver de manera simultánea las ecuaciones (2.41) y (2.42), conociendo mediante la resolución del sistema los parámetros cinéticos: las constantes de velocidad de adsorción y desorción, al suponer valores de a y b así como de la valencia de electrosorción γ' .

Este tipo de tratamiento de datos y obtención de parámetros cinéticos no se encuentra comúnmente reportado aún en literatura, de hecho solo algunos trabajos de Pajkossy y colaboradores ^[4,9,10] establecen una analogía similar a la aquí presentada pero no les es posible obtener las constantes de velocidad, sino de velocidad “aparente”.

Con la teoría desarrollada en este capítulo y la metodología que se presenta en esta sección, se analizarán los datos experimentales mostrados en el capítulo 4 y 5 de este trabajo; reportando con ello parámetros cinéticos para el fenómeno de adsorción.

REFERENCIAS

- [1] Pure & Appl. Chem., Vol 66, No 9, pp 1831-1891, 1994
- [2] Margaretha Sluyters-Rehbach and Jan. H. Sluyters, in *Electroanalytical Chemistry*. Vol 4. (A. J. Bard, ed.) Dekker, New York, 1966. Chap. 1
- [3] R. Parson, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay, ed), Interscience, New York, 1961.
- [4] Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochimica Acta* **47**, 2055-2063, (2002)
- [5] R. D Armstrong, W. P Race and H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem*, **16**, 517 (1968)
- [6] R. Parson, *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 397 (1963)
- [7] P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley (Interscience) New York, 1965
- [8] D.M. Mohilner, in *Electroanalytical Chemistry*, Vol 1. (A. J. Bard, ed.) Dekker, New York, 1966. Chap. 1
- [9] T. Pajkossy et al. *J. Electroanal. Chem*, **414**, 209-220, (1996)
- [10] T. Pajkossy and D. M. Kolb, *Electrochimica Acta* **46**, 3063-3071 (2001)
- [11] Ricardo M. Souto, *Bulletin of Electrochemistry* **11**, 578-583 (1995)
- [12] Saba J, *Electrochimica Acta* **39**, 711-717 (1994)
- [13] T. Berzin, P. Delahay, *J. Phys. Chem.* **59**, 906 (1955)
- [14] K. J. Vetter and J. W. Shulze, *J. Electroanal. Chem.* **44**, 63 (1973)
- [15] H. E Keller, W. H Reinmuth, *Anal. Chem.* **44**, 434 (1972)
- [16] J. O'M. Bockris and H. Kita, *J. Electrochemical Soc.* **108**, 676 (1961)

CAPITULO 3

Descripción y particularidades de la técnica Modulación de la Capacitancia.

3.1 Modulación de la Capacitancia: El método

3.1.1 Introducción

Comúnmente el modelado de la impedancia electroquímica se obtiene calculando la impedancia faradaica en base a un mecanismo de reacción en donde intervengan intermediarios adsorbidos.

Después utilizando el enfoque de circuitos equivalentes, se acopla a esta impedancia faradaica un elemento capacitivo en paralelo que simula la capacitancia de la doble capa.

Este procedimiento es clásicamente utilizado y reportado en literatura ^[1] y por tanto pudiera considerarse arbitrario, ya que implica una independencia total entre la capacitancia de la doble capa y los procesos faradaicos.

Sin embargo R. Antaño-López, M. Keddam y H. Takenouti^[1], demostraron experimentalmente la interdependencia de los tiempos de relajación debidos a los fenómenos de adsorción y los fenómenos faradaicos para un electrodo de hierro en una solución Na₂SO₄ 1M a pH 4, mediante la técnica de la modulación de la capacitancia, para lo cual utilizaron un montaje experimental que les permitió medir la modulación de la capacitancia obtenida a 1 kHz, inducida por una perturbación sinusoidal de baja frecuencia.

La Modulación de la capacitancia es una técnica derivada de la impedancia, implementada en la Universidad de París VI, Francia^[2].

La técnica consiste de manera general, en la aplicación simultánea de dos señales de perturbación sinusoidal, una de alta y otra de baja frecuencia con lo que es posible medir la modulación de la capacitancia interfacial del electrodo, determinada por la perturbación de alta frecuencia; que refleja las fluctuaciones de la capacitancia originadas por la perturbación de baja frecuencia.

De acuerdo con los primeros resultados obtenidos ^[2], se vislumbra que los procesos de adsorción pueden ser caracterizados con esta técnica electroquímica, obteniendo de ella, frecuencias características que en principio pueden estar relacionadas con los fenómenos de adsorción y desorción en la interfase.

En este capítulo se describe la respuesta en corriente de un sistema capacitivo que es perturbado por una señal compuesta a manera de fundamento teórico, se muestra el montaje experimental empleado para obtener la modulación de la capacitancia, así como el tratamiento que debe hacerse a las señales obtenidas.

3.1.2 Respuesta en corriente de un sistema a la perturbación de una señal compuesta^[2].

Como es conocido, la corriente de un sistema esta dada por:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (3.1)$$

En donde la carga Q para un sistema capacitivo está definida como:

$$Q=KE \quad (3.2)$$

Donde de acuerdo a (3.2) K es la capacitancia integral

Si sustituimos (3.2) en (3.1), tenemos la expresión de corriente para un sistema capacitivo:

$$I = \frac{d(KE)}{dt} = E \frac{dK}{dt} + K \frac{dE}{dt} \quad (3.3)$$

Para el caso en que la capacitancia varía con el tiempo debido por ejemplo a la aplicación de un potencial sinusoidal, la ecuación (3.3) toma la forma:

$$I = E \left(\frac{dK}{dE} \right) \left(\frac{dE}{dt} \right) + K \frac{dE}{dt} \quad (3.4)$$

Y mediante un manejo algebraico:

$$I = \left[K + E \left(\frac{dK}{dE} \right) \right] \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (3.5)$$

Donde de acuerdo a (1.51), es claro que el término dentro de los corchetes es la capacitancia diferencial.

Para conocer la respuesta en corriente a una perturbación de una señal compuesta se requiere conocer una expresión para $\frac{dE}{dt}$, con el fin de introducirla a (3.5)

Suponiendo que al sistema de estudio se impone una perturbación de dos señales sinusoidales a las frecuencias Ω y ω superpuesta a un potencial directo, el potencial global al sistema será:

$$E = E_0 + \Delta E_{\Omega} + \Delta E_{\omega} \quad (3.6)$$

En donde E_0 es el potencial directo mientras que ΔE_{Ω} y ΔE_{ω} son señales sinusoidales, de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\Delta E_{\Omega} = |\Delta E_{\Omega}| \exp(j\Omega t) \quad (3.7)$$

$$\Delta E_{\omega} = |\Delta E_{\omega}| \exp(j\omega t) \quad (3.8)$$

En consecuencia, la derivada de (3.6) con respecto al tiempo es:

$$\frac{dE}{dt} = j\Omega \Delta E_{\Omega} + j\omega \Delta E_{\omega} \quad (3.9)$$

Al sustituir (3.9) en (3.5) tenemos:

$$I = \left[K + E \left(\frac{dK}{dE} \right) \right] (j\Omega \Delta E_{\Omega} + j\omega \Delta E_{\omega}) \quad (3.10)$$

Para considerar posibles no linealidades en la respuesta de la corriente, se desarrollan los términos K y $\frac{dK}{dt}$ en series de Taylor y posteriormente se introducen en (3.5)

Las expansiones en series de Taylor considerando despreciables los términos de orden superior son:

$$K = K(E_0) + \frac{dK}{dE} \Delta E + \frac{1}{2!} \frac{d^2 K}{dE^2} \Delta E^2 + \dots \quad (3.11)$$

$$\frac{dK}{dt} = \frac{dK(E_0)}{dt} + \frac{d^2 K}{dE^2} \Delta E + \frac{1}{2!} \frac{d^3 K}{dE^3} \Delta E^2 + \dots \quad (3.12)$$

Finalmente introduciendo (3.11) y (3.12) en (3.10) tenemos la expresión global para la corriente:

$$I = \left\{ \begin{array}{l} (E_0 + \Delta E_{\Omega} + \Delta E_{\omega}) \left[\frac{dK(E_0)}{dt} + \frac{d^2 K}{dE^2} (\Delta E_{\Omega} + \Delta E_{\omega}) + \frac{1}{2!} \frac{d^3 K}{dE^3} (\Delta E_{\Omega} + \Delta E_{\omega})^2 \right] + \\ K(E_0) + \frac{dK}{dE} (\Delta E_{\Omega} + \Delta E_{\omega}) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 K}{dE^2} (\Delta E_{\Omega} + \Delta E_{\omega})^2 \end{array} \right\} \cdot (j\Omega \Delta E_{\Omega} + j\omega \Delta E_{\omega}) \quad (3.13)$$

La manipulación algebraica de (3.13), nos permite separar la expresión de corriente en tres partes:

$$I_{\Omega,\omega} = \left[E_0 \frac{dK}{dE} + K(E_0) \right] (j\Omega \Delta E_{\Omega} + j\omega \Delta E_{\omega}) = C_d \cdot (j\Omega \Delta E_{\Omega} + j\omega \Delta E_{\omega})$$

$$I_{\Omega,\omega} = I_{\Omega} + I_{\omega} \quad (3.14)$$

$$I_{2\Omega,2\omega} = \left[E_0 \frac{d^2 K}{dE^2} + 2 \frac{dK}{dE} \right] (j\Omega \Delta E_{\Omega} \cdot E_{\Omega} + j\omega \Delta E_{\omega} \cdot E_{\omega}) \quad (3.15)$$

$$I_{\Omega,\omega} = \left[E_0 \frac{d^2 K}{dE^2} + 2 \frac{dK}{dE} \right] (j\Omega \Delta E_{\Omega} \cdot \Delta E_{\omega} + j\omega \Delta E_{\omega} \cdot \Delta E_{\Omega}) \quad (3.16)$$

En donde (3.14), (3.15) y (3.16) son los términos de primer orden, segundo orden, y los términos cruzados respectivamente.

La expresión (3.16) debe ser analizada con cuidado, ya que provee la forma de la corriente causada por la intermodulación de las dos frecuencias.

De acuerdo a (1.51) la relación entre la capacitancia diferencial e integral, está dada por la siguiente expresión:

$$C_d = K + E \left(\frac{dK}{dE} \right) \quad (1.51)$$

Al derivar la capacitancia diferencial con respecto al potencial, se tiene:

$$\frac{dC_d}{dE} = E \frac{d^2 K}{dE^2} + 2 \frac{dK}{dE} \quad (3.17)$$

Haciendo una comparación entre (3.16) y (3.17) se observa que el término entre corchetes en (3.16), corresponde a la derivada de la capacitancia diferencial con respecto al potencial, por lo que reescribiendo (3.16) se tiene:

$$I_{\Omega,\omega} = \left[\frac{dC_d}{dE} \right] (j\Omega\Delta E_{\Omega} \cdot \Delta E_{\omega} + j\omega\Delta E_{\omega} \cdot \Delta E_{\Omega}) \quad (3.18)$$

La ecuación (3.18) es la respuesta de la corriente a una perturbación sinusoidal doble.

El término $j\Omega\Delta E_{\Omega}\Delta E_{\omega}$ expresa la modulación de la componente imaginaria de la corriente a una frecuencia Ω ocasionada por una señal de frecuencia ω . De forma análoga el término $j\omega\Delta E_{\omega}\Delta E_{\Omega}$ expresa la modulación de la componente imaginaria de la corriente a una frecuencia ω ocasionada por una señal de frecuencia Ω .

Ambos términos tienen como coeficiente, la derivada de la capacitancia diferencial con respecto al potencial

Desde el punto de vista práctico, esto significa que, si se elige Ω como la frecuencia a la cual se determinará la capacitancia y ω como la frecuencia que module ésta, las variaciones que ocasione ω en la componente imaginaria de la corriente determinada a Ω nos dará el coeficiente dC_d/dE o en otras palabras, nos dará la modulación de la capacitancia de la doble capa.

Siguiendo la convención adoptada en [2], el coeficiente del término cruzado $j\Omega\Delta E_{\Omega}\Delta E_{\omega}$ se simbolizará en adelante como

$$\frac{\Delta C_{\Omega}}{\Delta E_{\omega}} \quad (3.19)$$

En la siguiente sección se describe el montaje experimental necesario para obtener tal valor.

3.2 Montaje Experimental

De manera general el montaje experimental consiste en el acoplamiento de un detector sincrónico, al equipo comúnmente utilizado para medir impedancia, el cual típicamente es un analizador de frecuencias y un potencióstato. Tal acoplamiento permite medir tanto la impedancia del sistema como la modulación de la capacitancia.

La manera en que opera dicho acoplamiento se describe a continuación:

El detector sincrónico (Lock-In Amplifier EG&G Modelo 124 A) mediante su generador de señales, envía una señal sinusoidal de amplitud $|\Delta E_{\Omega}|$ y frecuencia angular Ω . Esta misma señal es utilizada por el equipo como señal de referencia.

Por otro lado, el analizador de frecuencias (Solartron FRA SI 1260) mediante su generador de señales envía una señal sinusoidal de amplitud $|\Delta E_{\omega}|$ y frecuencia angular ω .

Ambas perturbaciones, ΔE_{Ω} y ΔE_{ω} son enviadas a la entrada de un sumador de señales que a su vez envía la señal compuesta $\Delta E_{\Omega} + \Delta E_{\omega}$ a un potencióstato (Potencióstat/Galvanostat Model 263 A EG&G), que aplica la perturbación al sistema.

La respuesta en corriente, es enviada a la entrada del detector sincrónico, quien determina las componentes en fase y en cuadratura de la señal de entrada con respecto a la señal de referencia a la frecuencia Ω . Estas componentes son transformadas sencillamente a admitancias mediante la división de ellas, entre la perturbación de potencial ΔE_{Ω} aplicado.

De acuerdo a las ecuaciones (2.4) y (2.10), de la componente en cuadratura determinada por el detector sincrónico, puede obtenerse el valor de la capacitancia $\Delta C_{\Omega}(\omega)$.

Capítulo 3 Descripción y particularidades de la técnica Modulación de la Capacitancia

Así pues, la salida de la corriente en cuadratura del detector sincrónico, es enviada, al igual que la salida de potencial del potencióstato, a los canales 1 y 2 -CH1 y CH2 - del analizador de frecuencias.

Finalmente el analizador de frecuencias, calcula la función de transferencia de interés $\Delta C_{\Omega}(\omega)/\Delta E(\omega)$, es decir, la modulación de la capacitancia.

La figura 3.1 muestra el acoplamiento de los equipos: el detector sincrónico, el analizador de frecuencias, el potencióstato y el sumador de señales.

La figura 3.2 esquematiza el acoplamiento y el seguimiento de las señales.

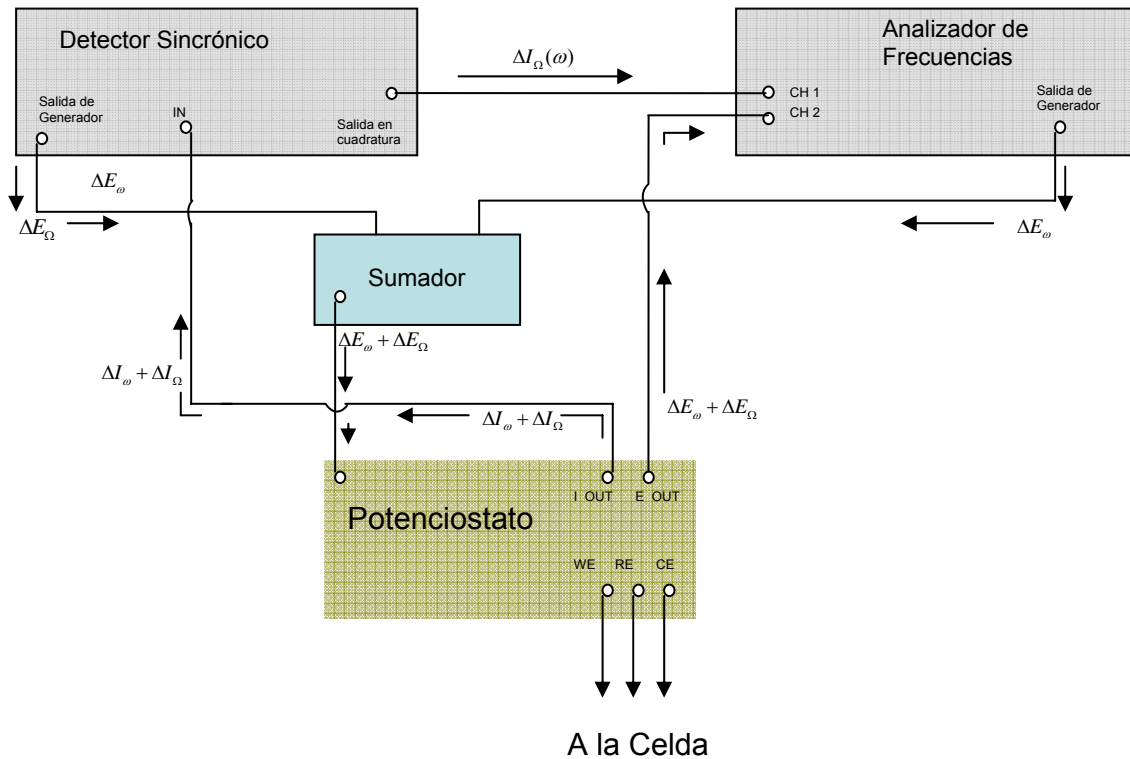


Figura 3.1 Montaje utilizado para medir la Modulación de la Capacitancia

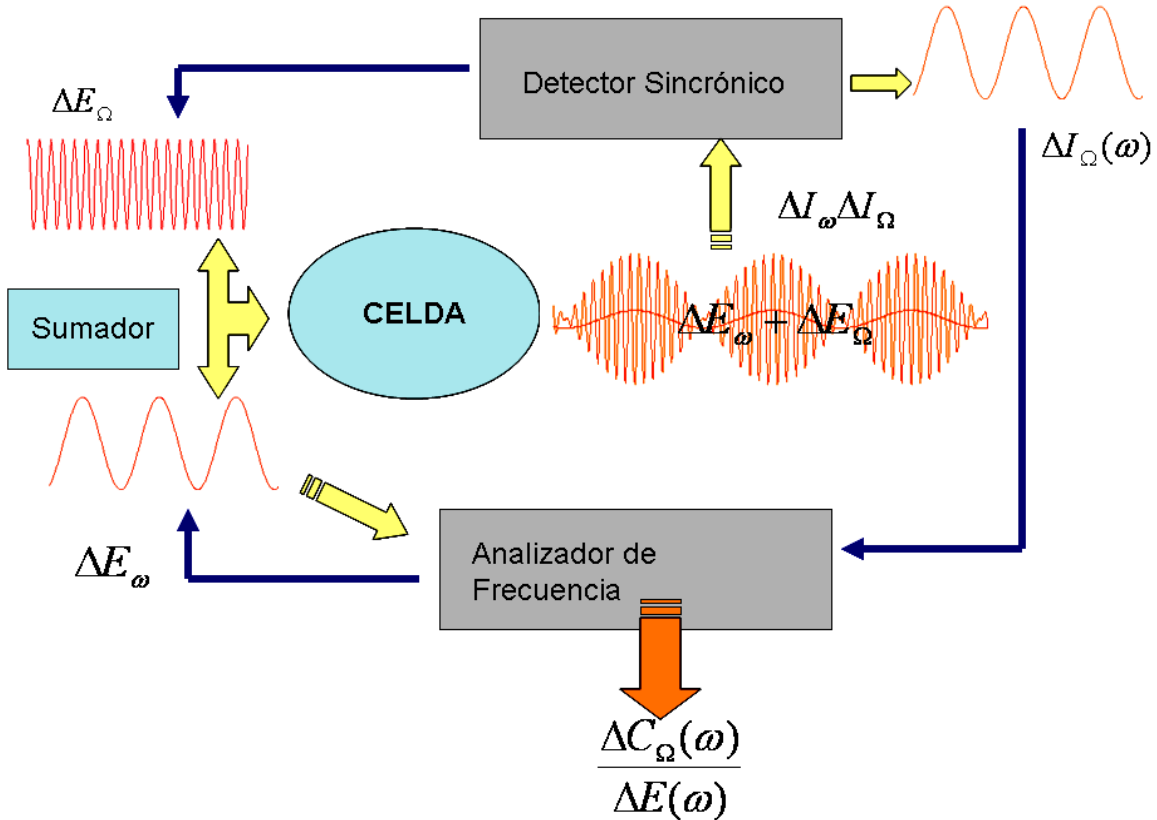


Figura 3.2 Seguimiento de las señales en el montaje para la medición de la Modulación de la Capacitancia.

3.2.1 El Detector Sincrónico y su filtraje interno

El detector sincrónico contiene un sistema de filtrado interno que elimina el ruido de las señales, tanto de entrada como de salida; sin embargo la función de transferencia de los filtros aplicados, alteran la respuesta de la modulación de la capacitancia.

En nuestro caso, el ruido y los armónicos de la señal de corriente que ingresa al detector sincrónico pueden ser atenuados mediante la selección de un filtro específico – band pass, band reject, high pass, low pass o flat-. Es conveniente que la señal de entrada no sea filtrada, para evitar la alteración en la función de transferencia que se desea medir; por lo cual, es aconsejable utilizar el canal de

la señal con un filtro tipo Flat, para no modificar la señal de corriente que ingresa al equipo.

Sin embargo, una vez que la señal de entrada es convertida a la frecuencia de la señal de referencia, es enviada a un amplificador y posteriormente al detector de fase. En tal secuencia puede haber interferencia y ruido, por lo cual arbitrariamente, antes de que la señal tratada salga del detector sincrónico, pasa forzosamente por un filtro de paso bajo –low pass- para reducir el ruido en la señal.

Así pues la función de transferencia que es de interés medir, se verá alterada por la multiplicación de la función de transferencia del filtraje aplicado, de forma tal que la respuesta medida tendrá la siguiente forma:

$$\text{Respuesta Medida} = F(\omega) \cdot \frac{\Delta C_{\Omega}(\omega)}{\Delta E_{\omega}} \quad (3.20)$$

En donde $F(\omega)$ es la función de transferencia de los filtros.

Típicamente la función de transferencia de un filtro –ver ecuación (3.21)- en el plano complejo, es una curva en forma de espiral que en el límite de altas frecuencias parte del origen y conforme disminuye la frecuencia, la curva pasa por diferentes cuadrantes. El número de cuadrantes que atraviere indica el orden del filtro [2].

$$F(\omega) = \frac{K}{\left(1 + j\omega \cdot \frac{1}{RC}\right)^n} \quad (3.21)$$

- K parámetro propio del filtro
- 1/RC es la constante de tiempo τ
- j número imaginario.

Con el fin de eliminar esta función de transferencia de la modulación de la capacitancia medida como respuesta, es necesario caracterizar la función de transferencia del filtraje aplicado a la salida del detector sincrónico.

Para caracterizar la función de transferencia del filtro interno del detector sincrónico, se aplicó la técnica de la modulación de la capacitancia a un diodo semiconductor (1N4148). Teóricamente tal elemento pasivo da como respuesta a la aplicación de la técnica un sólo punto en el eje de los reales independiente de la frecuencia de modulación, en un diagrama de Nyquist y toda respuesta lejana a la descripción mencionada se relacionaría en principio a la respuesta del filtro. –Ver apéndice C-

La caracterización de $F(\omega)$ permite corregir la respuesta experimentalmente obtenida del acoplamiento mostrado en la figura 3.1 y 3.2.

Por otro lado la comparación de la magnitud de la respuesta típica obtenida para el diodo semiconductor, y el valor predicho por la teoría, permite conocer la ganancia que se tiene, debido a los amplificadores operacionales presentes en la cadena de medición.

El desarrollo teórico para encontrar la respuesta de la corriente a la perturbación doble de potencial y su aplicación experimental para conocer la función de transferencia del filtro y la ganancia de la cadena de medición, se muestra en el apéndice C.

De lo anterior es necesario resaltar que para tener una medida fiable de la modulación de la capacitancia, es necesario corregir los datos experimentales obtenidos en “crudo”, mismos que son alterados por el filtraje de salida del detector sincrónico así como por la ganancia, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Respuesta Corregida} = \frac{\Delta C_{\Omega}(\omega)}{\Delta E_{\omega}} \cdot [F(\omega) \cdot \text{Ganancia}]^{-1} \quad (3.29)$$

\

Capítulo 3 Descripción y particularidades de la técnica Modulación de la Capacitancia

Así pues los espectros mostrados en los capítulos 4 y 5 han sido corregidos de acuerdo al filtro característico y a la ganancia dada para las condiciones experimentales aplicadas en cada uno de los casos.

REFERENCIAS

- [1] René Antaño-López, Michel Keddam and Hisasi Takenouti, *Electrochimica Acta* 46, 3611-3617 (2001)
- [2] René Antaño López en *Sur une nouvelle méthode de caractérisation des processus faradiques a partir de leur couplage avec la capacité de la double couche*. These de doctorat De l'Université Paris VI, 2001.
- [3] Lock-In Amplifier Model 124 A. Operating and service Manual.

CAPITULO 4

Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Mercurio.

4.1 Introducción

Un ejemplo típico de un electrodo idealmente polarizable es el electrodo de mercurio en un electrolito soporte.

Numerosos trabajos de investigación, principalmente estudios de las propiedades de la interfase metal-solución o la adsorción de especies en la doble capa electroquímica, han sido desarrollados en este tipo de electrodo, debido a las características que posee y las ventajas que ofrece, pues al ser un metal líquido a temperatura ambiente, puede utilizarse fácilmente en electrodos de goteo, con lo que se logra la reproducibilidad en los experimentos, pues su superficie puede ser renovada fácilmente.

Posee además una superficie conocida, “*verdadera*”, sin irregularidades en su micro superficie – su factor de rugosidad es igual a 1 – que convierta en variable la superficie efectiva, como sucede en el caso de los metales sólidos ^[1].

Para aprovechar las características que posee este metal, se decidió estudiar la adsorción del ion bromuro sobre un electrodo de mercurio mediante la técnica de modulación de la capacitancia.

Paralelamente fue necesario el estudio del sistema con las técnicas de voltametría cíclica para conocer el perfil del electrodo y la zona en la cual se comporta como un electrodo idealmente polarizable y espectroscopía de impedancia Electroquímica para calcular las constantes cinéticas del proceso y además comparar los resultados obtenidos mediante modulación de la capacitancia.

Los resultados se presentan en este capítulo.

4.2 Condiciones experimentales.

Se estudió la adsorción del ion bromuro en un electrodo de mercurio usando una solución de KBr 0.1 mM en HClO₄ 0.1 M como electrolito de soporte.

Se empleó un electrodo saturado de calomel, un alambre de platino y una gota de mercurio; como electrodos de referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo respectivamente.

Se acopló un polarógrafo utilizado en la modalidad de gota pendiente – Polarographic Stand MDE 150, Radiometer Copenhagen-

La celda electroquímica empleada y su montaje se esquematizan en la figura 4.1 La solución de estudio se mantuvo a temperatura controlada ($30\text{ C} \pm 0.2\text{ C}$) y fue deaerada con nitrógeno puro antes y durante cada experimento.

Los experimentos de voltametrías cíclicas se llevaron a cabo una velocidad de barrido de a 10 mV/ s.

Se obtuvieron también espectros de impedancia para cada uno de los potenciales estudiados, con una amplitud de 10 mV y un barrido de frecuencia de 10 KHz a 0.1 mHz, los espectros fueron analizados en forma clásica y bajo la teoría de impedancia de adsorción.

Por otro lado, los espectros de modulación de la capacitancia fueron obtenidos aplicando una señal de 1 KHz como alta frecuencia, mientras que el generador de frecuencia del FRA hace un barrido de frecuencias de 100 Hz a 0.1 mHz.

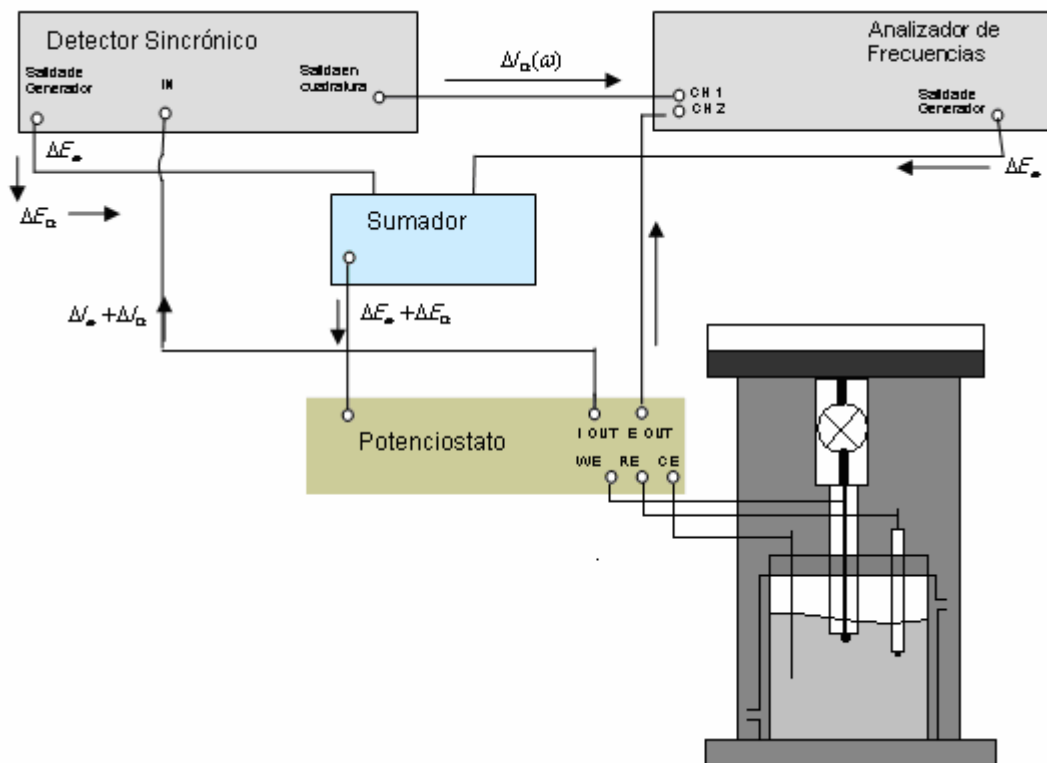


Figura 4.1: Esquema de la celda electroquímica y el montaje experimental utilizado.

4.3 Resultados y Discusión.

4.3.1 Voltamperometría Cíclica

Para conocer la respuesta típica y evaluar la limpieza del sistema se realizó un estudio de voltamperometría cíclica. La figura 4.2 muestra el voltamperograma obtenido.

En el gráfico se observa lo siguiente:

En ausencia del ion bromuro –línea en negro- se muestra el perfil característico para el electrodo de mercurio en medio ácido, en donde es evidente un pico anódico a 500mV y dos picos catódicos entre 250 y 500 mV, los cuales corresponden al equilibrio redox del mercurio:



Por otro lado, en presencia de bromuro se observa un pico anódico a 160 mV y un pico catódico a 76 mV –ver figura -4.2 B-, los cuales corresponden al siguiente equilibrio redox.

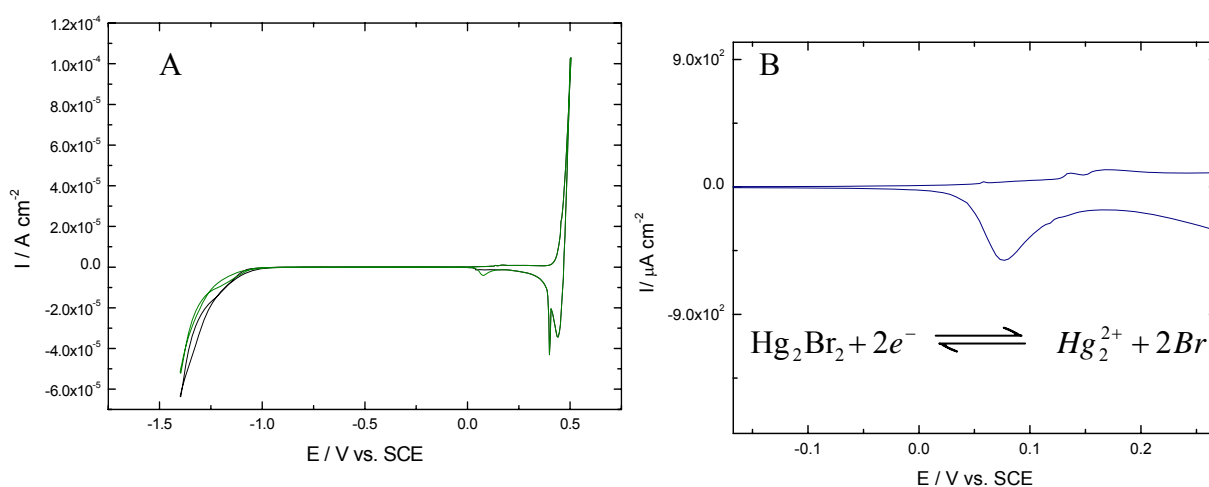
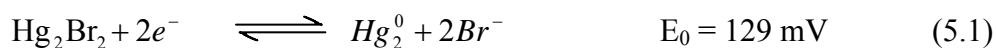


Figura 4.2: Voltamperograma típico para el sistema de estudio.

Velocidad de barrido: 10 mV/s

A: Voltamperograma completo

En negro: Voltametría cíclica para el electrodo de mercurio en HClO_4 0.1 M

En verde: Voltametría cíclica para el electrodo de mercurio en HClO_4 0.1 M + KBr 0.1 mM

B: Zoom de -0.1 a 0.2 V vs SCE para el voltamperograma en presencia de iones bromuro.

De acuerdo al voltamperograma, el dominio de potencial en el cual el electrodo presenta el comportamiento de un electrodo idealmente polarizable es de 0.0 a -1 V, rango elegido para el estudio de la adsorción del ion en la superficie del electrodo. El incremento de la corriente a potenciales más negativos que -1 V es

Capítulo 4 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Mercurio atribuido a la reducción de hidrógeno o a alguna reacción secundaria debida a las impurezas del reactivo utilizado.

4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

4.3.2.1 Espectros de Impedancia y Capacitancia Compleja

Con el fin de obtener una curva de C vs. E se midió la impedancia del sistema ante la presencia de iones bromuro a una sola frecuencia -1 kHz- barriendo el potencial de -1V a 0.4 V. La respuesta se muestra en la figura 4.3

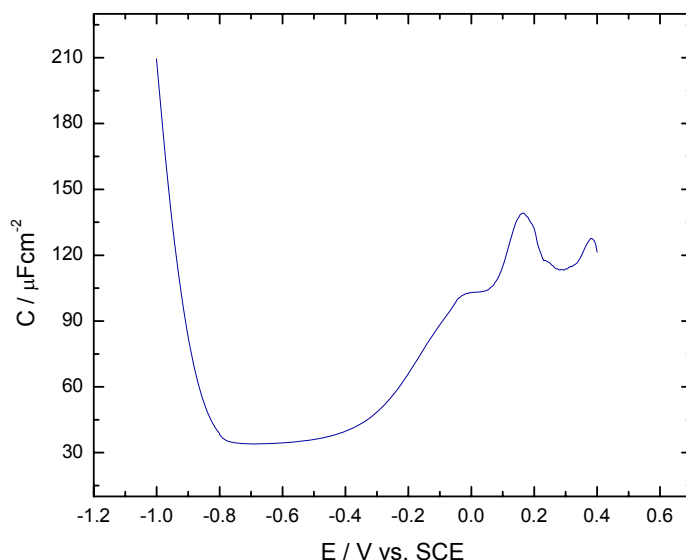


Figura 4.3: Curva de Capacitancia vs. Potencial obtenida de la impedancia del sistema a 1 KHz.

Del mínimo que presenta la curva de capacitancia vs. potencial, puede determinarse el potencial de carga cero para el sistema. Dicho potencial se encuentra a -0.7 mV- lo cual concuerda con lo reportado en literatura^[2]-, por lo que a potenciales más positivos que el potencial de carga cero se presentará la adsorción del ion bromuro en la superficie del electrodo de mercurio.

Capítulo 4 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Mercurio

Se midió también la impedancia del sistema en el intervalo de 0 a -1 V, cada 200 mV. La respuesta típica de los espectros obtenidos en la representación de impedancia y capacitancia compleja, se muestra en las figuras 4.4 y 4.5 respectivamente.

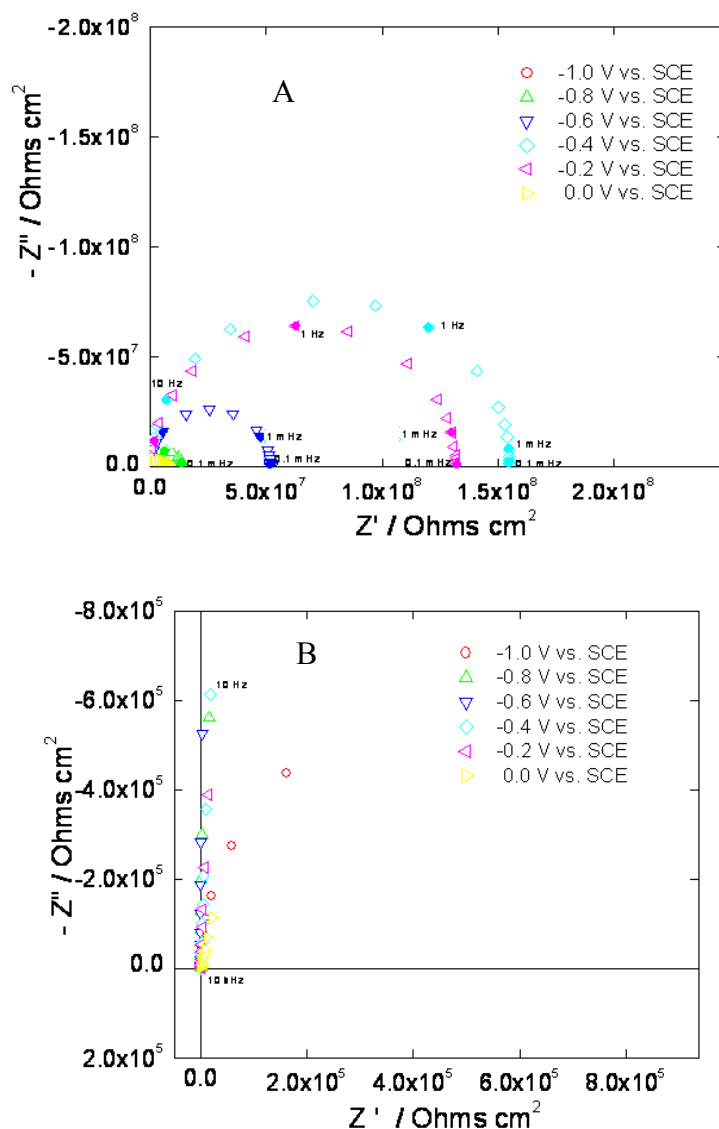


Figura 4.4: Espectros de Impedancia para el electrodo de mercurio en presencia de iones bromuro.

A: 10 kHz a 0.1 mHz

B: Ampliación 10 kHz a 10 Hz.

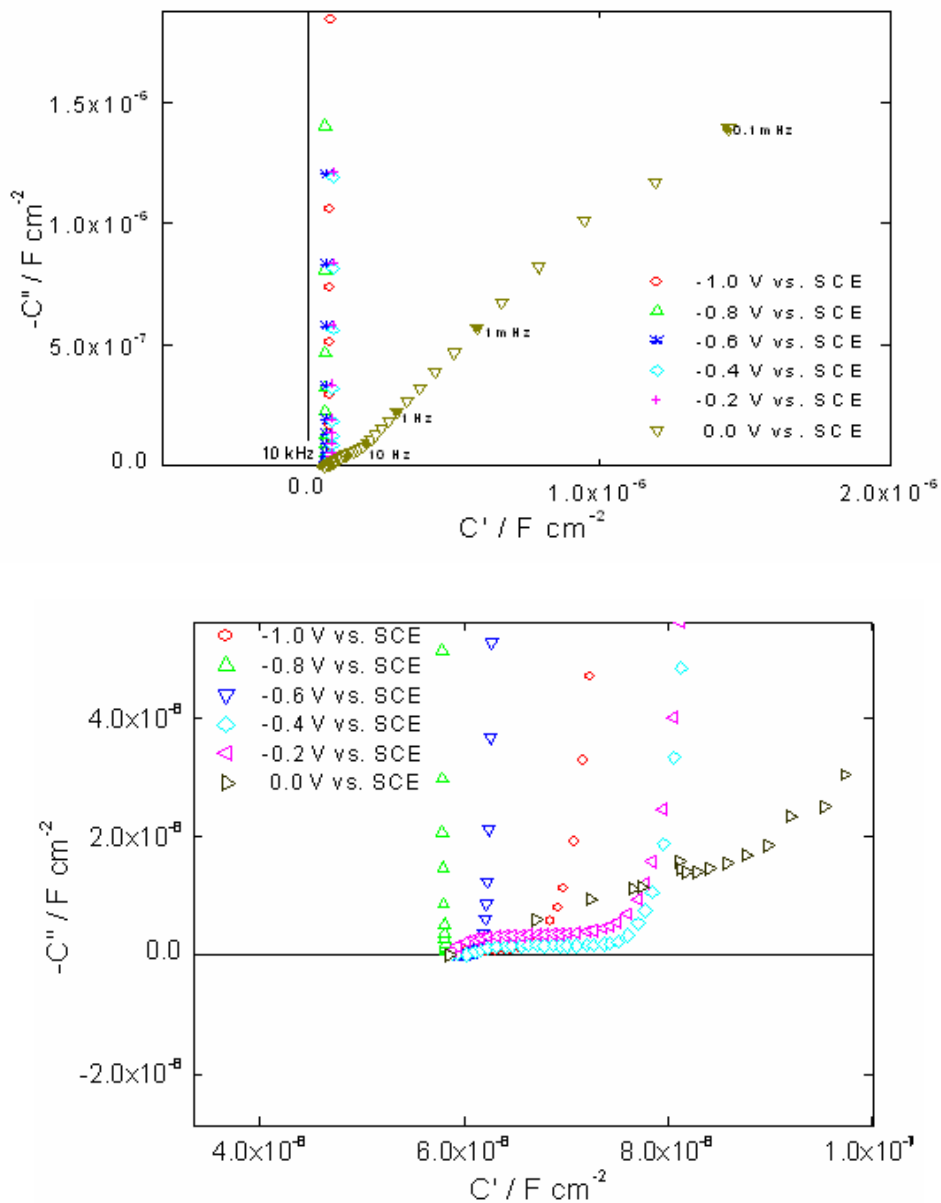


Figura 4.5: Espectros de Capacitancia Compleja para el electrodo de mercurio en presencia de iones bromuro.

A: 10 KHz a 0.1 mHz.

B: Zoom a altas frecuencias.

Dado que el rango de frecuencias empleado en la obtención de los espectros de impedancia es muy amplio, éstos presentan la forma de un bucle capacitivo del cual se observa una frecuencia característica, lo cual nos sugiere la presencia

Capítulo 4 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Mercurio

de un comportamiento resistivo en paralelo con la capacitancia diferencial de la doble capa, y de ello podemos inferir que existen trazas de una reacción electroquímica presente en el sistema de estudio.

Es importante resaltar aquí que el límite bajas frecuencias corresponde a un valor muy grande de impedancia, por lo cual la corriente en el sistema es muy pequeña y puede despreciarse. Esto se confirma por el hecho de que a frecuencias mayores a 10 Hz la interfase se comporta como un sistema esencialmente capacitivo.

En referencia a los espectros obtenidos en la representación de capacitancia compleja, se observa que a excepción de los espectros obtenidos en el rango de -400 mV a 0 mV, el resto de los espectros caen en un solo punto en el eje de los reales en un valor entre 5.8 y 6.0 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para el intervalo de frecuencias en las que se tiene el comportamiento puramente capacitivo.

A frecuencias menores, se presenta una línea recta paralela al eje de los imaginarios.

Este comportamiento ya ha sido reportado para frecuencias menores a 10 kHz para los casos en que la concentración del adsorbato es muy alta o muy baja^[3].

4.3.2.2 Cálculo de las constantes cinéticas para el proceso de adsorción.

De acuerdo a la teoría de impedancia de adsorción, al circuito equivalente que ésta propone y la expresión de impedancia encontrada del mecanismo de adsorción del capítulo 2 y bajo la metodología mostrada en la sección 2.4.2, se procede a calcular las constantes de velocidad de adsorción y desorción para el sistema de estudio.

Se hace un ajuste del circuito equivalente a los datos experimentalmente obtenidos y con los parámetros obtenidos del ajuste, se calculan las constantes cinéticas.

Es importante resaltar que para el ajuste, se utilizaron los espectros obtenidos en el rango de frecuencias en donde el electrodo se comporta como un electrodo idealmente polarizable es decir, de 10 KHz a 0.1 Hz.

En la figura 4.6 se muestra a manera de ejemplo el ajuste del circuito equivalente al espectro de impedancia y capacitancia interfacial experimentalmente obtenido para un potencial de -0.2 V y en la tabla 4.1 se muestran las constantes cinéticas calculadas.

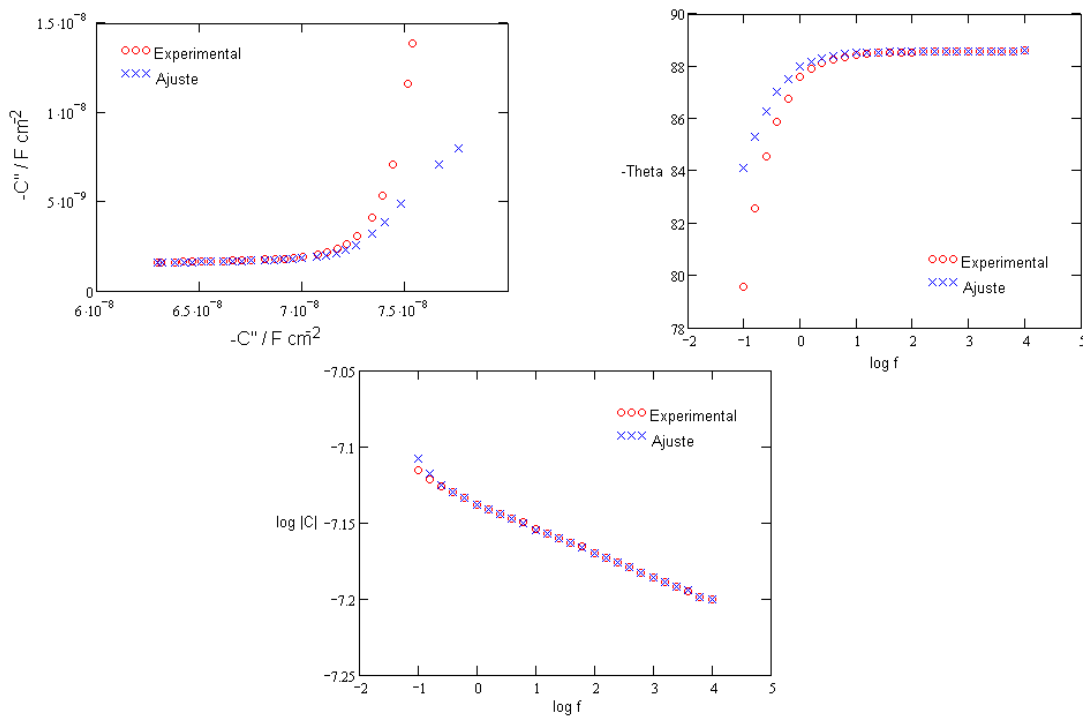


Figura 4.6: Espectros de Nyquist, Bode Módulo y Bode Angulo de Fase para la Capacitancia Compleja a -200 mV.
Frecuencias: 10 KHz a 0.1 Hz.

E./mV vs SCE	CPE, Y_0 $s^{-n}(\Omega cm^2)^{-1}$	CPE, n	Rad Ωcm^2	Cad / $F cm^{-2}$	σ_{ad} m	k_{ad} $cm s^{-1}$	k_{des} s^{-1}	k_{ad}/k_{des}	θ_{st}
-800	7.311 E-8	0.99	7.511 E 6	9.22E-6	1.104 E6	-	-	-	-
-600	7.239 E-8	0.99	2.064 E7	4.021 E-7	2.409 E6	1.182 E-3	2.301E-3	0.514	0.981
-400	7.502 E-8	0.98	2.127 E8	2.380 E-8	2.864 E7	1.973 E-3	2.193 E-4	8.997	0.998
-200	1.17 E-7	0.98	1.421 E8	1E-7	2.135 E6	7.0043E-4	3.294 E-4	2.126	0.995
0	4.539 E-7	0.99	4.424E6	9.76E-7	1.302 E 6	2.204 E-3	1.106E-2	0.199	0.9522

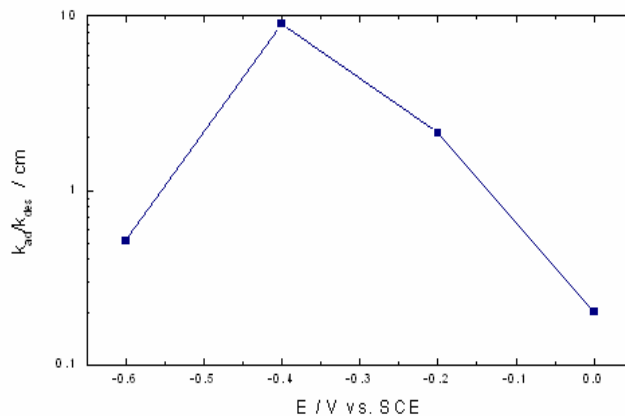
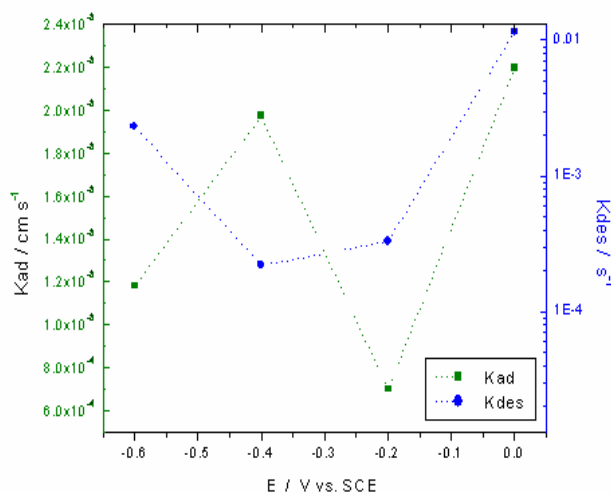


Tabla 4.1: Constantes de velocidad calculados con los parámetros obtenidos del ajuste del circuito equivalente a los datos experimentales y el mecanismo de adsorción.

Analizando los valores calculados para las constantes cinéticas del proceso y comparando éstos con los espectros de capacitancia compleja y la curva C vs. E se encuentra lo siguiente:

Capítulo 4 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Mercurio

Como se ha comentado, de la figura 4.3 se sabe que el potencial de carga cero se encuentra en -700 mV, así pues esperamos que a potenciales mas anódicos tenga lugar el proceso de adsorción del bromuro sobre el electrodo; lo cual coincide con las constantes de velocidad calculadas para los potenciales de -400 y -200 mV, en donde al ser mayor la constante de adsorción con respecto a la de desorción, inferimos que la adsorción se ve favorecida en este rango de potencial, lo cual se corrobora con los valores calculados para el recubrimiento en estado estacionario θ_{st} .

La misma conclusión puede ser obtenida de la relación de las constantes de adsorción con la desorción. De donde además se concluye que la adsorción se ve fuertemente favorecida a un potencial de -400 mV.

Sin embargo a un potencial de 0 V, la constante de velocidad de desorción es mayor que la de adsorción, de acuerdo al cálculo realizado. Por otro lado, al observar la figura 4.2, se puede observar que a este potencial se tiene el inicio del equilibrio redox dado en la ecuación 4.2 –lo cual se comprobará también en los espectros de modulación de la capacitancia-, así pues, dicho espectro no contempla un sistema puramente capacitivo. En consecuencia el inicio de la transferencia de carga a través de la interfase impide el cálculo de los parámetros cinéticos a éste potencial.

Por otro lado los cálculos realizados para el potencial de -600mV nos arroja valores de constantes cinéticas de aproximadamente el mismo orden de magnitud. Si observamos la curva C vs. E, nos damos cuenta que para un rango de potenciales entre -800 y -600 mV, la capacitancia permanece casi constante y a un valor similar al del potencial de carga cero. Por lo cual pudiera parecer lógico que se tenga un equilibrio y por tanto la velocidad con la que se adsorbe el ion es casi igual a la velocidad con la que se desorbe.

Finalmente se encuentra que a los potenciales de -800 mV no es posible calcular las constantes de velocidad y a -1000 mV no se logra un buen ajuste del circuito equivalente a los datos experimentales.

4.3.3 Modulación de la Capacitancia.

La respuesta a la modulación de la capacitancia del sistema estudiado se muestra en la figura 4.7.

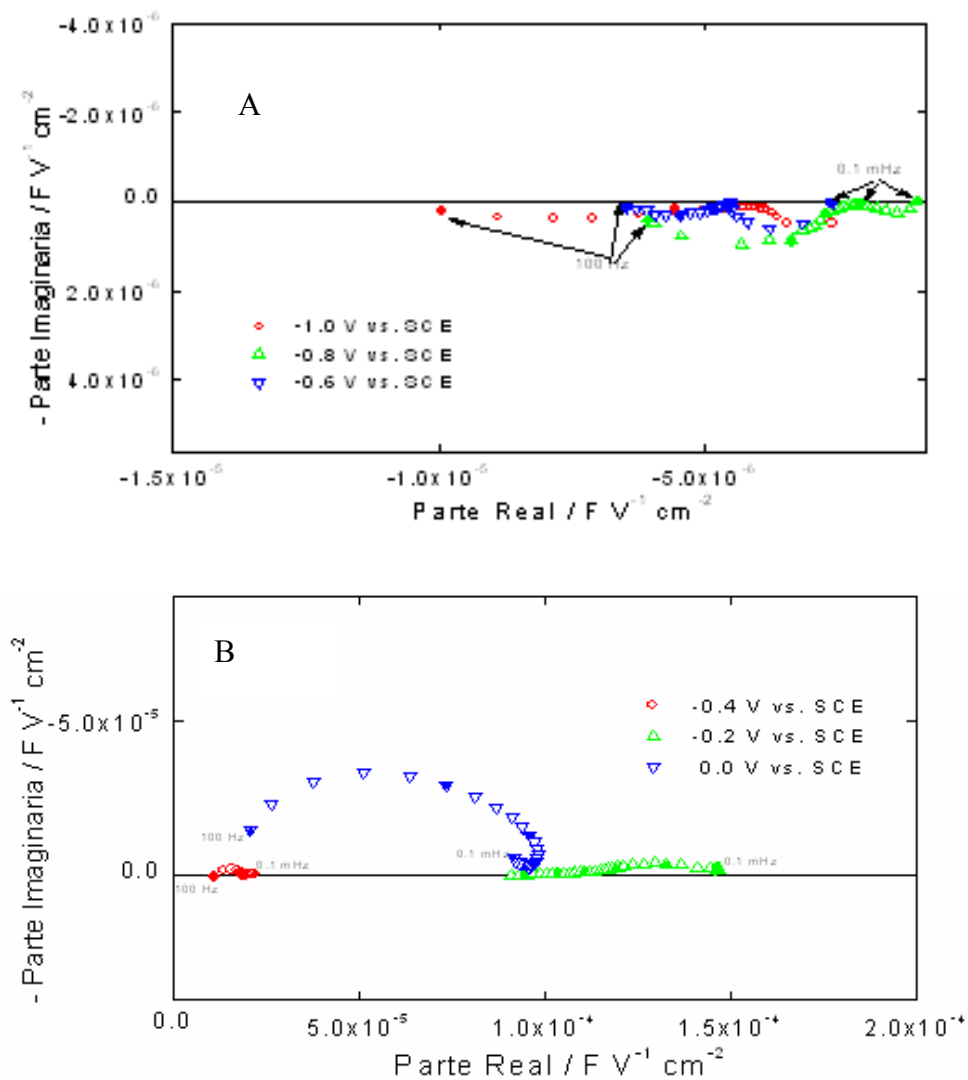


Figura 4.7: Espectros obtenidos para la Modulación de la Capacitancia.

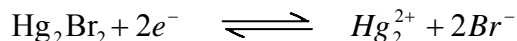
A: Espectros obtenidos para $-1.0 \text{ V} < E < -0.4$

B: Espectros obtenidos para $-0.6 \text{ V} < E < 0.0 \text{ V}$

De la figura 4.7 se puede observar que los espectros obtenidos en el rango de potencial de -1.0 a -0.2 V muestran la presencia de dos bucles y pueden ser obtenidas dos frecuencias características para el proceso, relacionadas con las etapas involucradas en el fenómeno de adsorción-desorción del ion bromuro en la superficie del electrodo de mercurio. La presencia de éstas indican que el mecanismo de adsorción puede involucrar dos diferentes adsorbatos.

Las frecuencias características encontradas se muestran en la tabla 4.2. De ésta, llama la atención que la primera frecuencia característica para todos los potenciales estudiados es la misma y no se debe ignorar la posibilidad de que el origen de ésta sea debido a un artefacto de medición.

De la figura B, observamos que para el potencial de 0.0 V la forma del espectro obtenido cambia en relación a todo el rango de potencial estudiado, y por tanto, solo es posible encontrar una sola frecuencia característica para este potencial. Nosotros hemos atribuido este cambio en el espectro al inicio del equilibrio redox mostrado en la siguiente ecuación:



E / V vs. SCE	Modulación de la capacitancia	
	f1 (Hz)	f2 (Hz)
-1000	39.8	0.00251
-800	39.8	0.001
-600	39.8	0.001
-400	39.8	0.00158
-200	39.8	0.001
0	25.1	-

Tabla 4.2: Frecuencias características para los bucles presentes en los espectros de Modulación de la Capacitancia.

4.3.3.1 Análisis Semi cuantitativo de la Técnica.

De acuerdo a la definición de la modulación de la capacitancia, si hacemos una extrapolación de estos espectros al límite de bajas frecuencias obtendríamos en principio, la derivada de la curva C vs. E. para los potenciales estudiados.

Los valores encontrados de la extrapolación de los espectros cuando $\omega \rightarrow 0$ y la pendiente de la gráfica capacitancia potencial se muestran en la tabla 4.3.

Si bien los valores no son iguales en magnitud, la variación que éstos tienen pueden ser comparables para los dos casos.

De acuerdo con la figura y la tabla 4.3 el potencial de carga cero para el sistema de estudio se presenta cerca de -0.6 V, es por ello que la derivada de la curva C vs. E tiende a cero en este punto; así a potenciales más catódicos y anódicos que este potencial, la pendiente de la curva aumenta.

El mismo comportamiento se presenta para el caso de los espectros de Modulación de la capacitancia; para un potencial de -0.6 V cuando la frecuencia tiende a cero, la modulación de la capacitancia presenta un valor mínimo, mientras que a potenciales más catódicos y anódicos los valores de modulación de la capacitancia tienden a aumentar.

Además, como se observa en la figura 4.7 los espectros obtenidos para los potenciales de -1.0 V a -0.6, se encuentran en el IV cuadrante, mientras que los espectros obtenidos para los potenciales de -0.4 V a 0.0 V se encuentran en el segundo cuadrante.

Tal similitud en el comportamiento de los valores encontrados, nos hace pensar que los espectros de modulación de la capacitancia han sido adecuadamente medidos y posiblemente la discrepancia que se presenta en la magnitud de los valores se deba a errores en el cálculo del valor obtenido del espectro de modulación de la capacitancia al hacer la extrapolación al límite cuando $\omega \rightarrow 0$,

Capítulo 4 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Mercurio o bien posiblemente el sistema comienza a evolucionar a tiempos largos, por lo cual sería aconsejable aumentar el tiempo de estabilización del sistema.

E/ V vs. SCE	$\frac{dC_{\Omega}(E)}{dE}$ (F V ⁻¹ cm ²)	$\left[\frac{\Delta C_{\Omega}(E)}{\Delta E_{\omega}} \right]_{\omega \rightarrow 0}$ (F V ⁻¹ cm ²)
-1000	-2.38e-5	-1.37e-5
-800	-2.61e-6	-1.87e-6
-600	8.7e-8	-3.63e-7
-400	4.28e-7	2.27e-5
-200	1.667e-6	1.53e-4
0	7.20e-8	

Tabla 4.3 Comparación de los valores de la pendiente de la curva C vs. E con la extrapolación de los espectros de Modulación de la Capacitancia al límite de bajas frecuencias.

4.3.3.2 Comparación de los espectros de Impedancia y Modulación de la Capacitancia.

De los espectros de impedancia y modulación de la capacitancia obtenidos, podemos observar que los primeros presentan solamente una frecuencia característica mientras que los segundos presentan hasta dos. Los valores de estas frecuencias se muestran en la tabla 4.4

Los valores tabulados se obtuvieron, para los espectros de impedancia del máximo del bucle obtenido para el caso de los diagramas de Nyquist de Impedancia o bien del punto de inflexión del diagrama de Bode Módulo para el caso de los diagramas de capacitancia compleja, ambas frecuencias características coinciden. Mientras que para el caso de Modulación de la capacitancia las frecuencias características se obtuvieron del máximo de cada uno de los bucles que se presentan en los espectros.

E / V vs. SCE	Capacitancia Interfacial	Modulación de la capacitancia	
	f1 (Hz)	f1 (Hz)	f2 (Hz)
-1000	1.569	39.8	0.00251
-800	0.158	39.8	0.001
-600	0.0631	39.8	0.001
-400	0.0251	39.8	0.00158
-200	0.025	39.8	0.001
0	0.1	25.1	-

Tabla 4.4: Valor de las frecuencias características para los espectros de capacitancia Interfacial y de modulación de la capacitancia

Las frecuencias características encontradas son muy diferentes para ambas técnicas y no pueden ser comparadas.

Como se mencionó en la sección 4.3.2, la frecuencia característica que se observa en los espectros de impedancia o capacitancia compleja se relaciona con alguna reacción electroquímica lenta presente en el sistema de estudio como pudiera ser la reducción del oxígeno residual o alguna otra reacción debida a la presencia de alguna especie presente en el reactivo utilizado.

Por otro lado la presencia de dos bucles en los espectros de Modulación de la Capacitancia a frecuencias características muy diferentes a las encontradas en los espectros de Impedancia nos hace pensar que tales frecuencias características nos hablan de un proceso distinto a una reacción electroquímica, como en el caso de los espectros de impedancia o capacitancia compleja.

En efecto se asume que las frecuencias características encontradas en la modulación de la capacitancia pueden relacionarse con el proceso de adsorción–desorción del ion en la superficie del electrodo.

Sin embargo para realizar una explicación detallada de la naturaleza de estos espectros es necesario construir un marco teórico para la técnica que nos permitan conocer la naturaleza del fenómeno de adsorción en la interfase metal-solución y podamos describir y entender cuantitativamente la respuesta obtenida de los espectros de Modulación de la Capacitancia.

Referencias:

- [1] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. *Electroquímica Moderna Vol 2* . Ed Reverté. España. 2003
- [2] D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 414 (1947)
- [3] Tamás Pajkossy, Thomas Wndlowski and Dieter M. Kolb. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **414** 209-220 (1996)
- [4] Ricardo M. Souto. *Bulletin of Electrochemistry* **11**, 578-583 (1995)
- [5] Hiromiti Sawamoto. *Analytical Sciencies* **19**, 1381-1386 (2003)
- [6] Jadwiga Saba. *Electrochemica Acta* **39**, 711-717, (1994)
- [7] D. M. Moliner, "The electrical Double Layer" en *Electroanalytical Chemistry, A series Of Advances, Vol 1.*(A. Bard , ed) Marcel Dekker, Inc. N.Y. 1966
- [8] R. S. Perkins and T. N. Andersen. "The Potencial of zero charge" en *Modern Aspects of Electrochemistry Vol 5, capítulo 3.* Plenum Press. N.Y. 1999.

CAPITULO 5

Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Oro.

5.1 Introducción

La mayoría de los estudios de adsorción reportados en literatura se han desarrollado sobre un electrodo líquido idealmente polarizable, para lo cual el electrodo de Mercurio fue el mejor candidato.

Los estudios sobre electrodos metálicos son más escasos debido a los problemas relacionados a la limpieza y reproducibilidad de la superficie.

Sin embargo, el oro ha sido uno de los candidatos preferidos para el estudio de adsorción sobre electrodos metálicos, debido a que presenta un amplio rango de potencial –cerca de 1V.- en donde se comporta como un electrodo idealmente polarizable y por tanto los procesos de adsorción pueden ser estudiados en un amplio rango de potencial. Para otros metales, la oxidación del metal y la adsorción-evolución de hidrógeno restringen el rango de potencial marcadamente.

Por estas razones la adsorción de iones en un electrodo de oro en medio acuoso ha sido ampliamente estudiada por Clavilier y Naguyen Van Houg^[7], Hamelin^[8], Lipkowsky^[4] y otros desde el punto de vista termodinámico y recientemente por Pajkossy^[1-3] abordando el tema de adsorción desde el punto de vista cinético.

Para contrastar los resultados obtenidos con el electrodo de mercurio, se estudió la adsorción del ion bromuro sobre un electrodo sólido: un electrodo de oro policristalino, aprovechando las características que posee este metal.

Del mismo modo que en el estudio para el electrodo de mercurio, se estudió el sistema con las técnicas de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia Electroquímica y modulación de la capacitancia.

Los resultados obtenidos se presentan en este capítulo.

5.2 Condiciones experimentales.

Se utilizó una solución de KBr 0.1 mM, en HClO₄ 0.1 M como electrolito soporte. Se empleó un electrodo saturado de calomel, un alambre de platino y un electrodo policristalino de oro de 0.02 cm² de área; como electrodo de referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo respectivamente.

La celda electroquímica empleada y su montaje se esquematizan en la figura 5.1 La solución de estudio se mantuvo a temperatura controlada (30 C ± 0.2 °C) y fue deaerada con nitrógeno puro antes y durante cada experimento.

Para asegurar la limpieza del sistema y la reproducibilidad de la superficie del electrodo de trabajo, antes de cada experimento se pulió el electrodo y se enjuagó con agua destilada y posteriormente se midió la respuesta de éste mediante voltamperometría cíclica, verificando que el perfil obtenido fuera completamente reproducible en cada experimento.

Se obtuvieron voltametrías cíclicas a 10 mV/ s para el sistema de estudio.

Se obtuvieron también espectros de impedancia para cada uno de los potenciales estudiados, con una amplitud de 10 mV y un barrido de frecuencia de 10 kHz a 1 mHz, los espectros fueron analizados bajo la teoría de impedancia de adsorción.

Por otro lado, los espectros de modulación de la capacitancia fueron obtenidos aplicando una señal de 1 kHz como alta frecuencia, mientras que el generador de frecuencia del FRA hace un barrido de frecuencias de 100 Hz a 0.1 mHz.

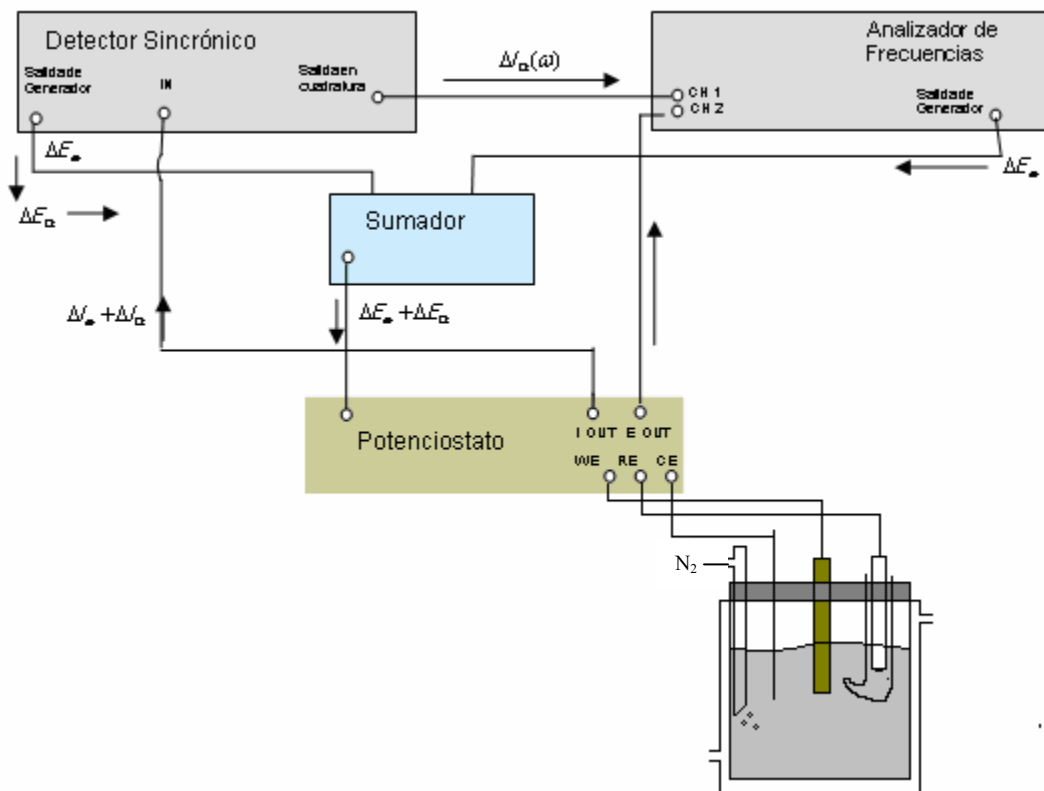


Figura 5.1: Esquema de la celda electroquímica y el montaje experimental utilizado.

5.3 Resultados y Discusión.

5.3.1 Voltamperometría Cíclica

Para conocer la respuesta típica y monitorear la limpieza del sistema se realizó un estudio de voltamperometría cíclica. La figura 5.2 muestra los voltamperogramas obtenidos.

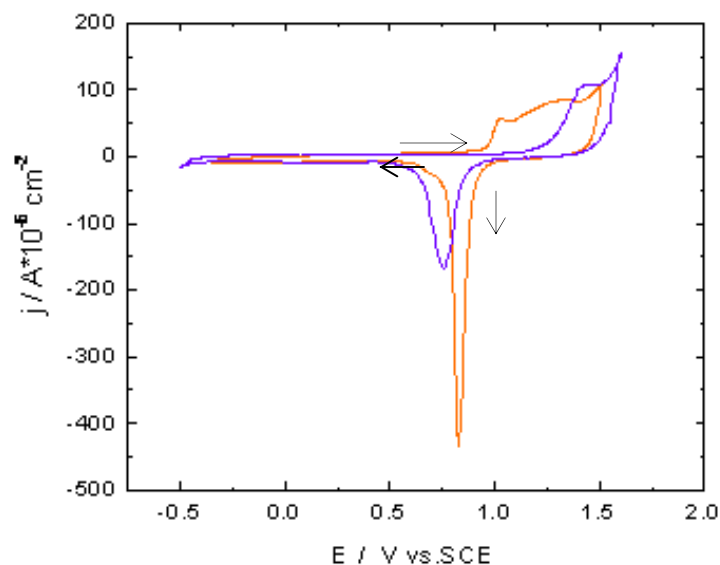


Figura 5.2: Voltamperograma típico para el sistema de estudio.

En anaranjado: Voltamperometría cíclica para el electrodo policristalino de oro en HClO_4
0.1 M

En morado: Voltamperometría cíclica para el electrodo policristalino de oro en HClO_4
0.1 M + KBr 0.1 mM

Velocidad de barrido: 10 mV/s

El voltamperograma obtenido en ausencia del ion bromuro muestra el perfil típico para un electrodo de oro policristalino en medio ácido.

En ausencia del adsorbato de acuerdo a la figura 5.2 se observa una zona de corriente anódica a potenciales mayores de 1.0 V, que es asociada a la formación de los óxidos del metal. Y al invertir el barrido, se encuentra un pico catódico entre 0.5 y 1.0 V, el cual es típicamente asociado a la reducción de los óxidos previamente formados.

Se observa también que entre -0.5 V y 0.5 V no se presenta ninguna reacción electroquímica; en esta región el electrodo se comporta como un electrodo idealmente polarizable.

En presencia de bromuros se observa primeramente que la presencia del anión provoca la desaparición de uno de los picos anódicos que se tienen en la

Capítulo 5 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Oro

respuesta del sistema en ausencia del adsorbato. Asimismo, el pico catódico, asociado con la reducción de los óxidos de oro se ve desplazado a un potencial más negativo con respecto al pico observado en ausencia del ion bromuro.

Tal comportamiento nos sugiere que la adsorción del anión en el electrodo de trabajo bloquea algunos sitios, provocando un mayor gasto energético la oxidación y reducción de éste, en presencia del bromuro.

En base al voltamperograma obtenido ante la presencia del ion bromuro, se eligió el rango del potencial a estudiar, siendo este de 0.0 V a 0.4 V vs. SCE.

5.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

6.3.2.1 Espectros de Impedancia y Capacitancia Compleja

Con el fin de obtener una curva de C vs. E se midió la impedancia del sistema a una sola frecuencia -1 kHz- barriendo el potencial de -0.1V a 0.5 V. La respuesta se muestra en la figura 5.3

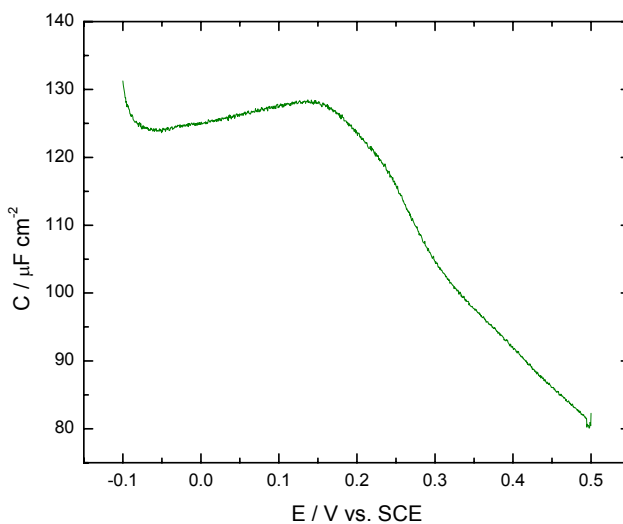


Figura 5.3: Curva de Capacitancia vs. Potencial obtenida al medir la impedancia del sistema a 1 KHz.

Se midió también la impedancia del sistema en el intervalo de 0.0 a 0.4 V vs. SCE, cada 50 mV. La respuesta típica de los espectros obtenidos en la

representación de impedancia y capacitancia compleja, se muestra en las figuras 5.4

De la figura 5.4 A observamos que el espectro de impedancia no presenta la forma típica de un sistema puramente capacitivo.

La respuesta del sistema presenta una dispersión de la capacitancia con la frecuencia. Este efecto puede ser debido a varias razones, como por ejemplo a la rugosidad y la heterogeneidad del electrodo de trabajo así como a la reconstrucción de su superficie ^[6].

Esta dispersión de la capacitancia ya ha sido antes encontrada y reportada, principalmente para la adsorción de moléculas sobre electrodos de oro (*hkl*) así como para la adsorción de F^- , SO_4^{2-} y CH_3COO^- en electrodos de plata – Ag(111)-. Es tal vez por esto que los espectros de impedancia obtenidos y comúnmente reportados en bibliografía, para el estudio de la doble capa no cubren frecuencias menores a 10 Hz.

También se observa que los espectros obtenidos para los potenciales de 0 a 0.1 V presentan la forma de un bucle capacitivo, lo cual sugiere la presencia de un comportamiento resistivo en paralelo con la capacitancia diferencial de la doble capa, y de ello podemos inferir que existe una reacción electroquímica paralela, aunque el valor de la impedancia para estos espectros, en el límite de bajas frecuencias es muy grande, lo cual indica una corriente pequeña, que puede despreciarse.

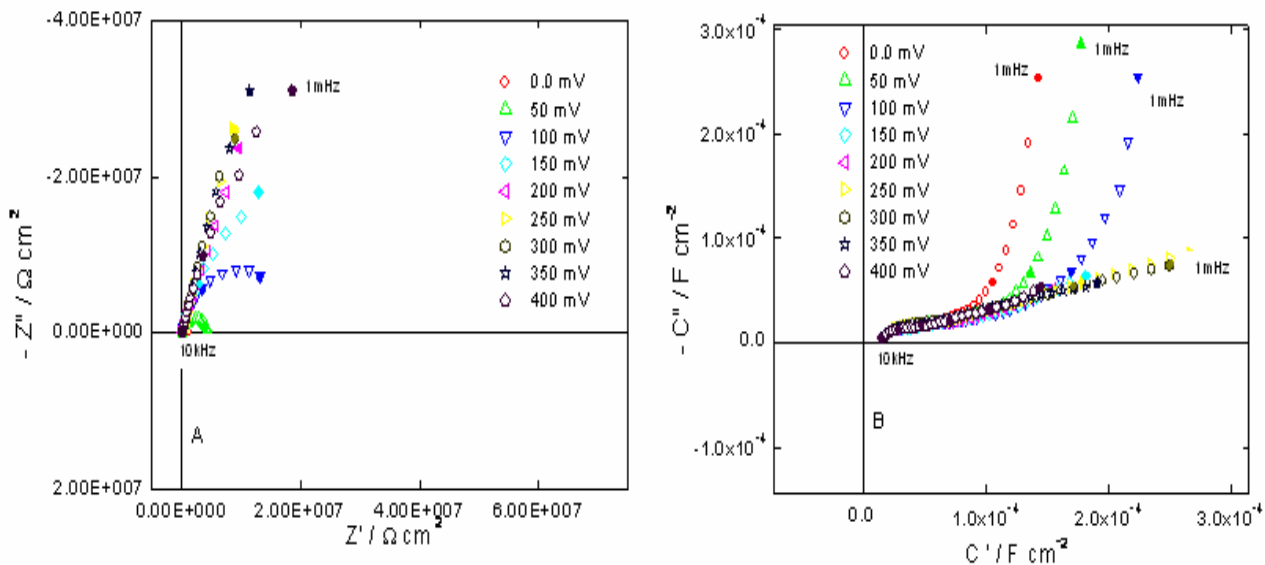


Figura 5.4: Espectros para el electrodo policristalino de oro en presencia de iones bromuro.

A: Espectros de Impedancia

B: Espectros de Capacitancia Compleja.

En la figura 5.4 B observamos la respuesta del sistema en la representación de capacitancia compleja. Esperaríamos de acuerdo a la Teoría de Impedancia de Adsorción la presencia de un bucle de cuya forma pudiéramos inferir si el proceso está regido por la transferencia de masa o por la cinética de adsorción, sin embargo debido a la dispersión que presenta la capacitancia con la frecuencia no es posible observar tal forma en el espectro.

Sin embargo en el rango de 10 KHz a 1 Hz se puede observar de la figura 5.4 B, aproximadamente un cuarto de semi círculo, de donde podríamos observar una frecuencia característica la cual podría ser relacionada al proceso de adsorción del anión en la superficie del electrodo.

5.3.2.2 Cálculo de las constantes cinéticas para el proceso de adsorción.

De la misma manera que se hizo en la sección 4.3.2.2 para calcular las constantes cinéticas para la adsorción del ion bromuro sobre el electrodo de

mercurio, se calculan en esta sección las constantes de velocidad para el proceso de adsorción del ion sobre el electrodo policristalino de oro.

La única diferencia es que en este caso, el ajuste del circuito equivalente que se propone de acuerdo a la teoría de impedancia de adsorción se ajusta a los espectros experimentalmente obtenidos en todo el rango de frecuencias empleado.

Así de acuerdo a la metodología expuesta en el capítulo 2, sección 2.41 y 2.4.2 se procede a realizar el cálculo de los parámetros cinéticos.

En la figura 5.5 se muestra, a manera de ejemplo, el ajuste del circuito equivalente al espectro de capacitancia interfacial experimentalmente obtenido para un potencial de 0.2 V y en la figura 6.6 se muestran las constantes cinéticas calculadas.

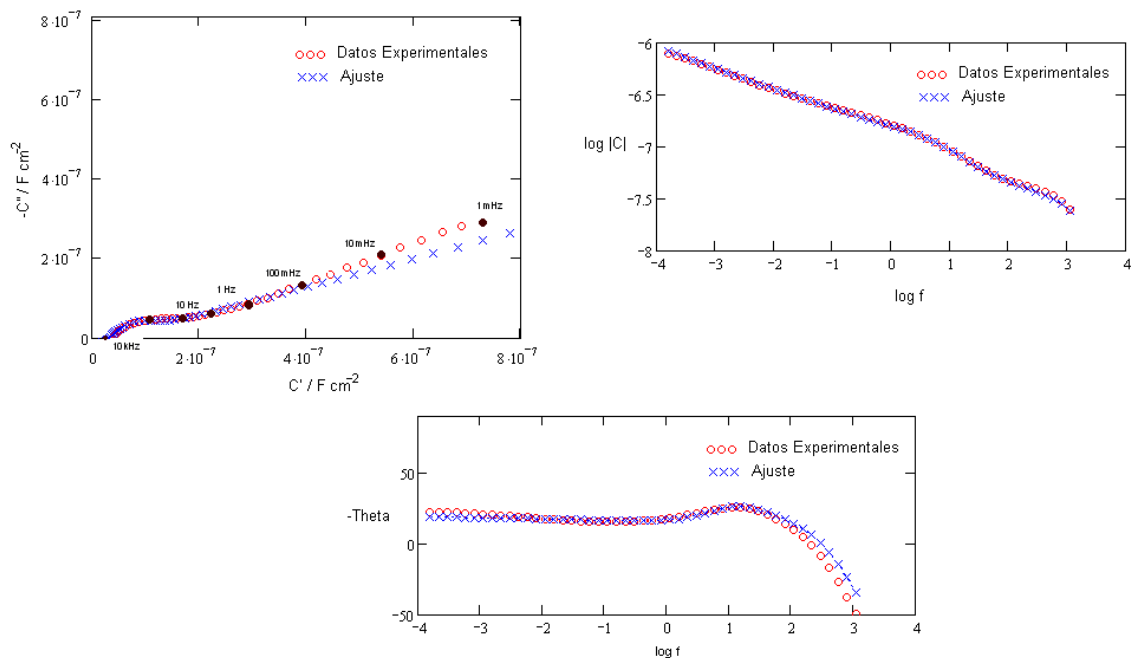


Figura 5.5: Espectros de Nyquist, Bode Módulo y Bode Angulo de Fase para la Capacitancia Compleja.

En rojo: Datos obtenidos experimentalmente

En azul: Ajuste del circuito equivalente.

Frecuencias: 10 KHz a 1 mHz.

Capítulo 5 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Oro

Se puede comentar de la figura 5.5 que el ajuste es bastante bueno, presentando solo ligeras desviaciones en los extremos del espectro. A pesar de estas diferencias se puede afirmar que el modelo trabajado describe adecuadamente el comportamiento de la impedancia de adsorción.

E./ V vs SCE	CPE, Yo	CPE, n	Rad $\Omega \text{ cm}^2$	Cad / F cm^{-2}	σ_{ad}	$k_{\text{ad}} \text{ cm s}^{-1}$	$k_{\text{des}} \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{ad}} / k_{\text{des}}$	θ_{st}
400	8.23E-07	0.87066	77662	1.99E-04	1.28E+06	-	-	-	-
350	1.67E-06	0.79407	64893	3.53E-07	1.78E+05	0.4326	0.3978	1.087	0.991
300	2.00E-06	0.78676	28899	3.85E-07	8.90E+04	0.89151	0.7343	1.214	0.992
250	2.05E-06	0.79059	21097	3.28E-07	3.46E+04	1.4357	0.995	1.443	0.993
200	2.09E-06	0.79153	15064	3.07E-07	2.33E+04	2.1571	1.3636	1.582	0.994
150	2.24E-06	0.81077	21574	2.29E-07	2.51E+04	2.0114	0.9468	2.124	0.995
100	2.25E-06	0.79417	9.12 E3	2.84E-07	6.51E+03	3.8791	2.2694	1.709	0.994
50	2.42E-06	0.80158	8.87 E3	4.93E-06	5.45E-06	0.2027	2.62	7.736e-2	0.886
0	2.54E-06	0.78929	1.05 E6	0.0009	1.32E-08	-	-	-	-

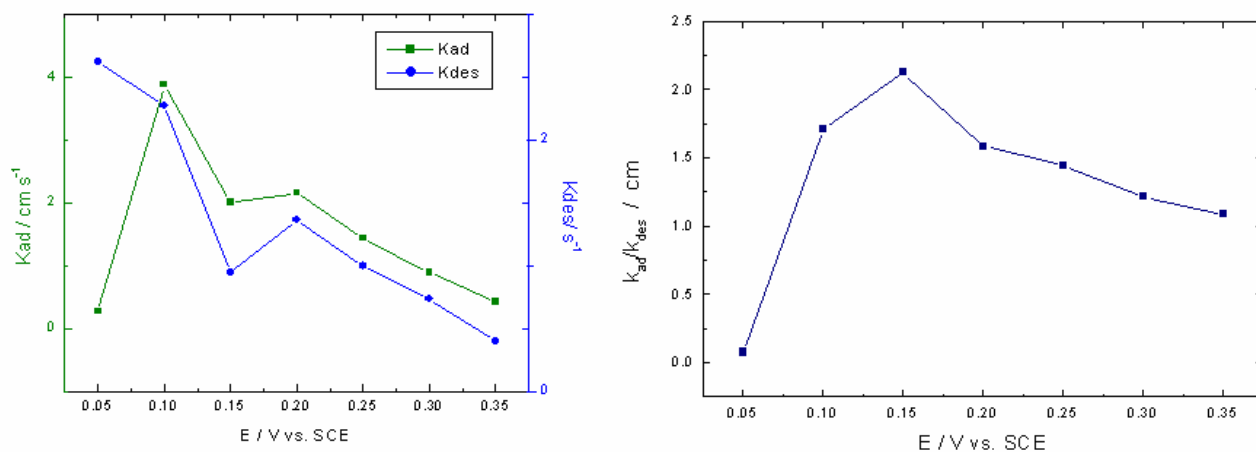


Figura 5.6: Constantes de velocidad calculados con los parámetros obtenidos del ajuste del circuito equivalente a los datos experimentales y el mecanismo de adsorción.

Haciendo una comparación entre la figuras 5.6 y 5.3 se puede comentar lo siguiente:

De la curva C vs. E, se observa que a potenciales más negativos que 50 mV, la capacitancia presenta una tendencia a aumentar con el potencial, lo que nos sugiere la presencia de una prominencia en la curva.

Por otro lado, del mismo gráfico se observa claramente una prominencia a un potencial de 150 mV.

De acuerdo a la discusión hecha en el capítulo 1, estas prominencias son atribuidas a la adsorción y desorción de la especie.

Por otro lado, de acuerdo a la figura 5.6, se sabe que, para el rango de potencial de 100 a 400 mV el proceso de adsorción se ve favorecido, sobre la desorción del adsorbato, lo cual se corrobora con el cálculo de la fracción recubierta en estado estacionario, θ_{st} ; de esta misma manera se sabe que la adsorción disminuye para el potencial de 50 mV.

De esto, concluimos que la prominencia que se tiene a un potencial de 150 mV en la curva C vs. E, es asociada al proceso de adsorción del ion bromuro en el electrodo.

Finalmente, se hace notar que no fue aritméticamente posible calcular las constantes de velocidad para el espectro de capacitancia compleja recolectado a 400mV.

5.3.3 Modulación de la Capacitancia.

Se midió la modulación de la capacitancia para el sistema de estudio. La respuesta obtenida se muestra en la figura 5.7

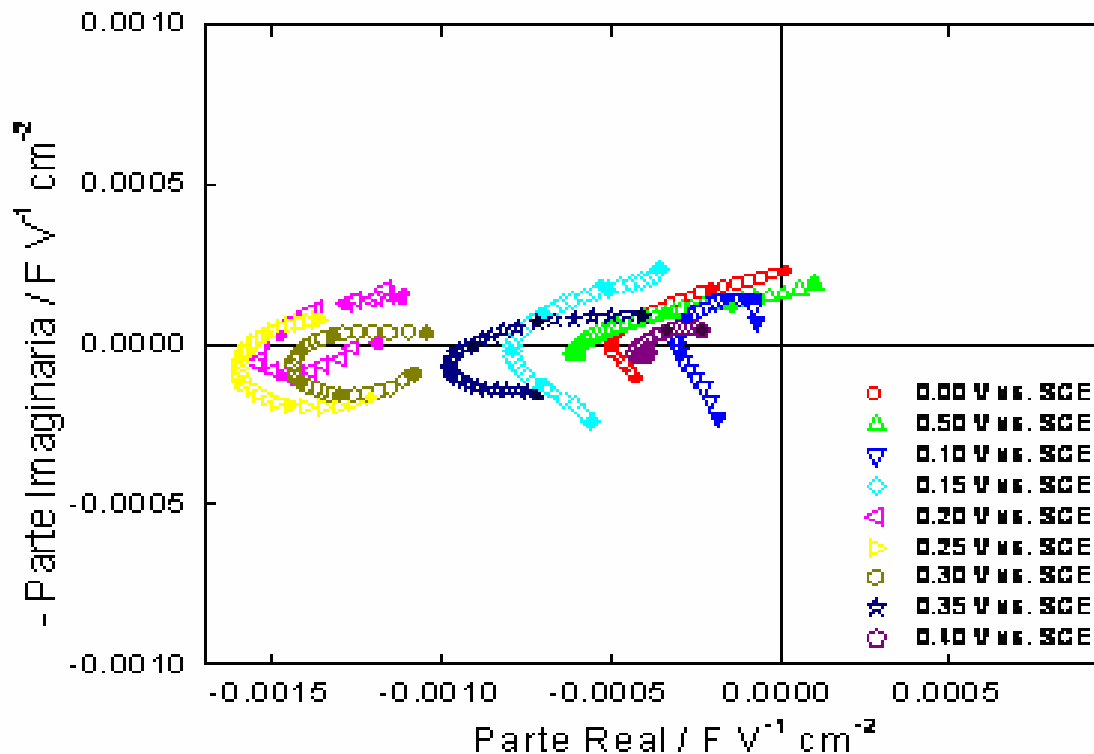


Figura 5.7: Espectros obtenidos para la Modulación de la Capacitancia.

De la figura 5.7, se puede observar que la forma del espectro obtenido es similar para todos los potenciales estudiados. Se observa también, que para algunos potenciales como 0.0, 0.1 y 0.15 V se tiene una dispersión de la modulación de la capacitancia a altas frecuencias. Este comportamiento es atribuido a la corrección de la señal del filtro del detector sincrónico.

Para todos los potenciales estudiados, el espectro esboza la forma de dos o incluso tres bucles relativamente bien definidos, pudiéndose tener por consiguiente también dos o tres frecuencias características asociadas con el proceso de adsorción del anión en la superficie del electrodo, mismas que se presentan en la tabla 5.1. Tales frecuencias características fueron obtenidas de los puntos de inflexión de las curvas para un diagrama de bode.

La figura 6.8 muestra el espectro obtenido para un potencial de 0.3 V e indica las frecuencias características encontradas para el proceso.

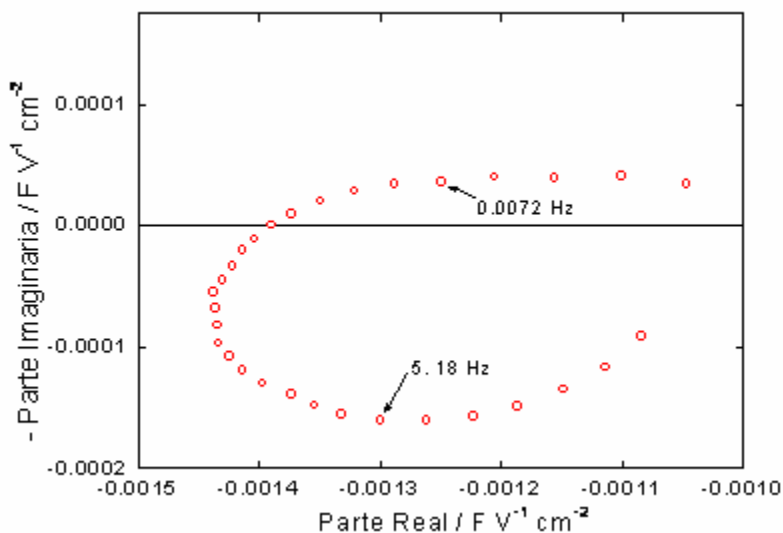


Figura 5.8: Espectro de la Modulación de la Capacitancia para un potencial de 0.3 V vs SCE.

En negro las frecuencias características presentes.

E / V vs. SCE	Frecuencias características Modulación de la Capacitancia		
	f1 (Hz)	f2 (Hz)	f3 (Hz)
0.4	7.19	-	0.0072
0.35	5.17	-	0.0072
0.3	5.18	-	0.0072
0.25	5.17	-	0.00373
0.2	7.19	-	0.00268
0.15	7.19	0.0372	0.00268
0.1	5.17	0.0372	0.00373
0.05	10	0.0372	0.00268
0	10	0.0719	0.0268

Tabla 5.1: Frecuencias características presentes en los espectros de modulación de la capacitancia

5.3.3.1 Análisis Semi cuantitativo de la Técnica.

Con la finalidad de hacer un análisis semi cuantitativo de los espectros de modulación de capacitancia obtenidos, se procede a comparar los valores obtenidos de la pendiente de la curva Capacitancia-Potencial y los valores

obtenidos de la extrapolación de los espectros de modulación en el límite de bajas frecuencias, para el caso en que $\omega \rightarrow 0$.

Los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.2

E/ V vs. SCE	$\frac{dC_{\Omega}(E)}{dE}$ (F V ⁻¹ cm ⁻²)	$\left[\frac{\Delta C_{\Omega}(E)}{\Delta E_{\omega}} \right]_{\omega \rightarrow 0}$ (F V ⁻¹ cm ⁻²)
0	2.95e-4	5.4 e-4
0.05	1.85e-4	5.97e-4
0.1	-5.22e-5	4.20e-6
0.15	-1.32e-5	-4.32e-5
0.2	-3.96e-4	-7.46e-4
0.25	-3.86e-4	-1.09e-3
0.3	-3.38e-4	-9.46e-4
0.35	-7.67e-5	-1.79e-4
0.4	-4.59e-4	-8.49e-5

Tabla 5.2: Comparación de los valores de la pendiente de la curva C vs. E con la extrapolación de los espectros de Modulación de la Capacitancia al límite de bajas frecuencias.

De acuerdo a la definición de la modulación de la capacitancia, esperaríamos obtener valores si no iguales, muy similares tanto para la derivada de la curva C vs. E, como para el valor obtenido de la extrapolación al límite de bajas frecuencias de los espectros obtenidos.

De la tabla 5.2 podemos observar que la magnitud de los valores obtenidos no pueden ser comparados. Sin embargo el comportamiento y la tendencia de los valores si es similar:

Para los valores obtenidos de la pendiente de la curva C vs. E observamos que la pendiente es positiva para 0 y 0.050 V. Y hay un cambio de pendiente en el signo de la pendiente a partir de 0.1 V manteniéndose negativa hasta 0.4 V.

Tal comportamiento es razonable y concuerda con la forma de la curva C vs. E, pues ésta presenta un máximo en 0.1 V.

Por otro lado, los valores límite en bajas frecuencias, obtenidos de los espectros de modulación de la capacitancia, tienen un comportamiento similar: De 0 a 0.15 V los valores son positivos, además el valor reportado para 0.15 V tiende a cero con respecto a los demás valores encontrados. Y es a partir de este potencial que se tiene un cambio de signo en los valores, manteniéndose negativo hasta 0.4 V, como sucede con las pendientes de la curva capacitancia-potencial.

Al igual que como se comentó en la sección 4.3.3.1 la similitud en cuanto al signo de los valores encontrados, nos hace pensar que los datos de modulación de la capacitancia, fueron aceptablemente medidos y la discrepancia en cuanto a la magnitud de los valores reportados puede deberse a los errores en que se incurre al extrapolar la forma del espectro cuando $\omega \rightarrow 0$, o bien posiblemente el sistema evoluciona a tiempos largos.

Finalmente, debemos mencionar que se necesita la construcción de un marco teórico similar al mecanismo de adsorción propuesto en el capítulo 2 y con el cual se han calculado las constantes cinéticas, en base a un mecanismo en el que se considere una doble perturbación de potencial sería posible realizar un buen análisis cuantitativo de los espectros así como entender el fenómeno de adsorción-desorción y la respuesta que presenta como consecuencia de una perturbación de dos señales.

5.3.3.2 Comparación de los espectros de Impedancia y Modulación de la Capacitancia.

Al realizar una comparación entre los espectros de impedancia y capacitancia compleja y los espectros de modulación de la capacitancia, es posible observar que los primeros presentan una sola frecuencia característica, mientras que los segundos presentan hasta tres frecuencias características.

La tabla 5.3 muestra los valores calculados de estas frecuencias características. Los valores tabulados para los espectros de capacitancia compleja, se obtuvieron del máximo del bucle que presenta el diagrama de Nyquist –figura 5.4 B- y para los espectros de modulación de la capacitancia del máximo de los bucles que se observan en el diagrama de Nyquist de acuerdo con la figura 5.7, así como de los puntos inflexión de los diagramas de Bode Módulo para cada uno de los potenciales, esto para asegurarnos de los valores de las frecuencias características encontradas.

E / V vs. SCE	Capacitancia Compleja	Modulación de la Capacitancia.		
	f1 (Hz)	f1 (Hz)	f2 (Hz)	f3 (Hz)
0.4	5.18	7.19	-	0.0072
0.35	7.19	5.17	-	0.0072
0.3	5.18	5.18	-	0.0072
0.25	5.17	5.17	-	0.00373
0.2	5.18	7.19	-	0.00268
0.15	10	7.19	0.0372	0.00268
0.1	10	5.17	0.0372	0.00373
0.05	13.9	10	0.0372	0.00268
0	10	10	0.0719	0.0268

Tabla 5.3: Valor de las frecuencias características para los espectros de capacitancia

Interfacial y de modulación de la capacitancia

Al comparar las frecuencias características de la tabla 5.3, se observan dos cosas:

La primera, que la técnica de modulación es más sensible, pues nos permite identificar más de una frecuencia característica para el proceso de adsorción, mientras que con la impedancia en la representación de capacitancia compleja, somos capaces solo de identificar una constante de tiempo en el mismo intervalo de frecuencias.

Capítulo 5 Estudio de la adsorción de iones bromuro sobre un electrodo de Oro

Y la segunda, es importante resaltar que la primera frecuencia característica $-f_1-$ es observable en ambos experimentos y puede ser comparada una con otra pues son del mismo orden de magnitud. Lo cual nos sugiere que tal frecuencia característica nos evidencia el mismo proceso dentro del fenómeno de adsorción del ion bromuro en el la superficie del electrodo.

Referencias

- [1] T. Pajkossy, D. M. Kolb. *Electrochimica Acta* **46** 3063-3071 (2001)
- [2] Z. Kerner, T. Pajkossy. *Electrochimica Acta* **47** 2055-2063 (2002)
- [3] T. Pajkossy et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **414** 209-220 (1996)
- [4] Jacek Lipkowski, Zhichao Shi, Aicheng Chen, Bruno Pettinger, and Christopher Bilger. *Electrochimica Acta* **43** 2875-2888 (1998)
- [5] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan. *Electrochimica Acta* **45** 4501-4509 (2000)
- [6] T. Pajkossy, T. Wandlowski and D. Kolb. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 209-220 (1996)
- [7] J. C Clavilier and Nguyen Van Houng. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **80**. 101(1977)
- [8] A. Hamelin. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **165**. 167 (1984)

CAPITULO 6

Conclusión final y Perspectivas.

6.1 Discusión y Conclusión Final

En los dos capítulos precedentes se han presentado, analizado y discutido los resultados obtenidos en el estudio de la adsorción del ion bromuro en un electrodo líquido y sólido, mediante la técnica de la Modulación de la Capacitancia, utilizando la voltamperometría cíclica y la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, como técnicas de apoyo. Para ambos casos, los resultados nos revelan que la modulación de la capacitancia es una técnica más sensible que la impedancia clásica. Esto debido a que los resultados experimentales revelan claramente más de una constante de tiempo. De donde se puede inferir el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción, es decir, los adsorbatos que participan en el fenómeno.

En el estudio de la adsorción del ion bromuro sobre el electrodo de mercurio y sobre el electrodo de oro, con el fin de conocer las constantes cinéticas del proceso de adsorción, se ajustó el circuito equivalente que propone la teoría de impedancia de adsorción a los espectros de impedancia y capacitancia compleja experimentalmente obtenidos. Con ayuda de la expresión de impedancia obtenida a partir del mecanismo de adsorción se pudieron calcular las constantes absolutas de adsorción y desorción para el anión sobre ambos electrodos.

En el caso del electrodo líquido, encontramos que para el rango de potencial estudiado, la constante de adsorción tiene un valor entre 10^{-4} y 10^{-5} cm/s, mientras que la constante de desorción toma valores del mismo orden de magnitud 10^{-4} y 10^{-5} s⁻¹.

Para el caso del electrodo sólido, encontramos que para el rango de potencial estudiado, la constante de adsorción tiene valores entre 10^{-2} y 10^{-1} cm/s, mientras que la constante de desorción toma valores entre 10^{-2} y 10^{-1} s $^{-1}$.

La diferencia entre los valores de las constantes cinéticas nos revela que la adsorción de iones bromuro se ve favorecida en una superficie de oro

Cabe resaltar que a nuestro conocimiento el cálculo de constantes cinéticas absolutas para estos sistemas no ha sido reportado antes en la literatura.

Al hacer una comparación de los resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y modulación de la capacitancia, podemos encontrar lo siguiente:

De los espectros de impedancia podemos observar que a frecuencias mayores de 10 Hz, el electrodo de mercurio y todo el sistema de estudio se comporta como un elemento puramente capacitivo, mientras que para el caso del electrodo de oro, se tiene una fuerte dispersión de la capacitancia con la frecuencia. Nosotros hemos atribuido este comportamiento a la homogeneidad en la superficie del electrodo de mercurio y a la rugosidad del electrodo de oro.

Por otro lado, en los espectros de capacitancia interfacial o compleja obtenemos un bucle para el caso en el que se emplea un electrodo de oro, del cual podemos obtener una frecuencia característica, lo cual concuerda relativamente bien con lo reportado en literatura, mientras que para el caso en que se utiliza el electrodo de mercurio no es posible observar la forma característica del espectro y por ende ninguna frecuencia característica. De esto, creemos que la concentración del adsorbato juega un papel muy importante en la forma del espectro de capacitancia interfacial, por lo cual sería interesante probar con otras concentraciones de bromuro para el caso del electrodo de mercurio.

Sin embargo, aunque la respuesta en los espectros de capacitancia compleja para el electrodo de oro es mejor para cuantificar constantes de tiempo, la respuesta obtenida en los espectros de modulación de la capacitancia es igualmente buena para ambos electrodos, el de mercurio y de oro, lo cual nos sugiere que la concentración empleada del adsorbato no es una limitante para la cuantificación de frecuencias características mediante la técnica de modulación de la capacitancia.

Así pues, para el caso del electrodo de mercurio se observan claramente la presencia de dos bucles y dos frecuencias características para todos los potenciales estudiados. Mientras que para el electrodo de oro se pueden observar hasta tres bucles y tres frecuencias características, de las cuales, la primera puede ser comparada con la que se observa en los espectros de capacitancia compleja para este mismo electrodo.

Nosotros creemos que la presencia de estas frecuencias características puede ser relacionadas con el proceso de adsorción del ion en la superficie del electrodo. Esto debe ser justificado posteriormente con un marco teórico coherente o un mecanismo de reacción.

6.2 Perspectivas

6.2.1 Marco Teórico

Con el fin de complementar la técnica de la modulación de la capacitancia es necesario elaborar un marco teórico que nos permita describir y entender los procesos de adsorción así como su respuesta a una perturbación de dos señales sinusoidales, y con ello poder interpretar cuantitativamente los espectros de la modulación de la capacitancia y asignar a cada frecuencia característica encontrada un fenómeno en específico.

Capítulo 6 Conclusión final y Perspectivas

Creemos que mediante un tratamiento similar al empleado para la obtención de la expresión de impedancia de adsorción a partir del mecanismo de adsorción podremos encontrar una expresión para la modulación de la capacitancia.

Los ajustes hechos y el cálculo de las constantes de adsorción, así como los valores obtenidos nos alientan a pensar que el utilizar un procedimiento similar, nos puede llevar a encontrar una expresión que describa la forma de los espectros experimentalmente obtenidos.

Es necesario entonces proponer un mecanismo de adsorción, en donde se contemple los principios básicos discutidos en el capítulo 2, incluyendo corrientes capacitivas, valencias de electrosorción, etcétera y hacer el desarrollo matemático para una perturbación doble de potencial sinusoidal y encontrar la respuesta en corriente

Con ello, seríamos capaces de entender los resultados y de asignar un fenómeno en específico a las frecuencias características hasta ahora reportadas.

APÉNDICE A

Teoría de Impedancia de Adsorción

- **Expresión de impedancia para un proceso de adsorción y su representación mediante un circuito equivalente.**

La velocidad neta de adsorción v_a , depende del potencial E , la concentración C_A , y el exceso superficial Γ_A .

Para un pequeño incremento en el valor de la velocidad de adsorción, podemos escribir la siguiente relación:

$$\Delta v_a = \frac{d\Delta\Gamma_A}{dt} = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E}\right)\Delta E + \left(\frac{\partial v_a}{\partial C_A}\right)\Delta C_A + \left(\frac{\partial v_a}{\partial \Gamma_A}\right)\Delta\Gamma_A \quad (\text{A.1})$$

Aplicando la transformada de Laplace a (A.1)

$$\overline{\Delta v_a(s)} = s\overline{\Delta\Gamma_A(s)} \quad (\text{A.2})$$

Al aplicar una perturbación al estado de equilibrio de la doble capa se produce un rearrreglo de las cargas en la interfase, y por tanto un cambio en la densidad de carga superficial σ^M en el metal.

Por otro lado, la densidad de carga superficial es función del potencial y del exceso superficial: $\sigma^M = \sigma^M(E, \Gamma_A)$

Para obtener la corriente transitoria que aparece debido al rearrreglo de las cargas, derivamos la densidad de carga superficial con respecto al tiempo, así, la corriente será:

$$\Delta i = \frac{d\Delta\sigma^M}{dt} = \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial E} \right)_{\Gamma_A} \frac{d\Delta E}{dt} + \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial\Gamma_A} \right)_E \frac{d\Delta\Gamma_A}{dt} \quad (\text{A.3})$$

La relación anterior muestra que la corriente está compuesta de dos contribuciones que pueden ser vistas como un arreglo en paralelo.

De (A.3), el primer término es puramente capacitivo y se conoce como **Capacitancia de alta frecuencia** C_{HF} y que corresponde la capacitancia diferencial de la doble capa.

$$C_{HF} = C_{dl} = \left(\frac{\partial q^M}{\partial E} \right)_{\Gamma_A} \quad (\text{A.4})$$

El segundo término de (A.3) debe ser analizado detenidamente, ya que $\frac{d\Delta\Gamma_A}{dt}$ es la velocidad de adsorción.

Aplicando la Transformada de Laplace a (A.3) y (A.1) tenemos:

$$\Delta \bar{i}(s) = \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial E} \right)_{\Gamma_A} s\Delta \bar{E}(s) + \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial\Gamma_A} \right)_E s\Delta \bar{\Gamma}_A(s) \quad (\text{A.5})$$

$$\Delta \bar{v}_a = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E} \right) \Delta \bar{E}(s) + \left(\frac{\partial v_a}{\partial C_A} \right) \Delta \bar{C}_A(s) + \left(\frac{\partial v_a}{\partial\Gamma_A} \right) \Delta \bar{\Gamma}_A(s) \quad (\text{A.6})$$

Sustituyendo (A.2) en (A.6) y despejando $\Delta \bar{E}(s)$ de ésta última:

$$\Delta \bar{E}(s) = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E} \right)^{-1} \left[s\Delta \bar{\Gamma}_A(s) - \left(\frac{\partial v_a}{\partial C_A} \right) \Delta \bar{C}_A(s) - \left(\frac{\partial v_a}{\partial\Gamma_A} \right) \Delta \bar{\Gamma}_A(s) \right] \quad (\text{A.7})$$

Por otra parte la impedancia es una función de transferencia, es decir es la relación de una señal de respuesta a una perturbación, en el dominio de Laplace, definida por:

$$\text{Así: } Z = \frac{\Delta \bar{E}(s)}{\Delta \bar{I}(s)} \quad (\text{A.8})$$

Sustituyendo (A.5) y (A.7) en (A.8):

$$Z_{ad} = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \left[1 - s^{-1} \left(\frac{\partial v_a}{\partial \Gamma_A} \right) - \left(\frac{\partial v_a}{\partial C_A} \right) s^{-1} \Delta \overline{C_A}(s) \right]$$

O como se reporta en la literatura

$$Z_{ad} = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \left[1 - s^{-1} \left(\frac{\partial v_a}{\partial \Gamma_A} \right) - \left(\frac{\partial v_a}{\partial C_A} \right) f_A(s) \right] \quad (\text{A.9})$$

Que para procesos en donde la transferencia de masa ocurre en régimen semi infinito $f_A(s) = (D_A s)^{-1/2}$

De esto, el segundo término de (A.3) está dado por la impedancia de adsorción, la cual a su vez está formada por la conexión en serie de tres elementos:

Resistencia de adsorción R_{ad}

$$R_{ad} = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \quad (\text{A.10})$$

Capacitancia de adsorción C_{ad}

$$C_{ad} = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \left[\left(\frac{\partial v_a}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \right] = R_{ad} \left(\frac{\partial v_a}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \quad (\text{A.11})$$

Impedancia de transferencia de masa debida a la adsorción $Z_{mt,ad}$

$$Z_{mt,ad} = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \left[\left(\frac{\partial v_a}{\partial C_A} \right) \right] = R_{ad} \left(\frac{\partial v_a}{\partial C_A} \right) \quad (\text{A.12})$$

Como $f_A(s) = (D_A s)^{-1/2}$, la impedancia de transferencia de masa debida a la adsorción, puede ser vista como un elemento de Warburg σ_{ad}

Apéndice A Teoría de Impedancia de Adsorción

$$\sigma_{ad} = R_{ad} \left(\frac{\partial V_a}{\partial C_A} \right) (D_A)^{-1/2} \quad (\text{A.13})$$

Así pues, el cargado total de la doble capa, es un proceso que puede ser representado mediante un circuito equivalente, en donde la Z_{ad} se encuentra conectado en paralelo a C_{HF} , como se muestra en la figura A.1.

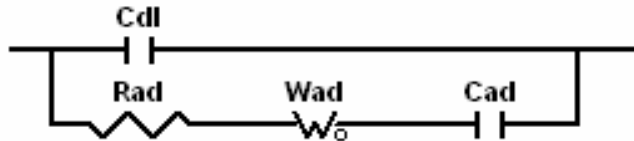
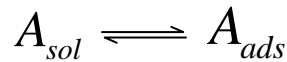


Figura A.1: Representación del cargado de la doble capa en un proceso de adsorción, mediante circuito equivalente.

APENDICE B

Expresión de Impedancia para el Mecanismo de Adsorción

La ecuación general de adsorción de una especie A en solución sobre la superficie de un electrodo puede expresarse como sigue:



● CONSIDERACIONES:

a) Las velocidades de adsorción y desorción son dadas por las siguientes expresiones, respectivamente:

$$\begin{aligned} v_{ad} &= k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta) \\ v_{des} &= k_{des} \Gamma_{max} \theta \end{aligned} \quad (B.1)$$

b) De acuerdo con Berzin y Delahay, las constantes de velocidad se suponen una función exponencial del potencial:

$$\begin{aligned} k_{ad} &= k_{ad}^0 \exp(aE) \\ k_{des} &= k_{des}^0 \exp(-bE) \end{aligned} \quad (B.2)$$

c) La concentración por unidad de área $[A_{ads}]$ y el grado de recubrimiento del electrodo θ se expresa como:

$$\begin{aligned} [A_{ads}] &= \Gamma = \Gamma_{max} \theta \\ \theta &= \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \end{aligned} \quad (B.3)$$

d) La corriente transitoria relacionada al proceso de adsorción se expresa como:

$$I(t) = \frac{d\sigma^M}{dt} = -\gamma' FA \frac{d\Gamma}{dt} = -\gamma' FA \Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dt} \quad (\text{B.4})$$

En donde γ' es la valencia de electrosorción, que está definida como:

$$\gamma' = \frac{-1}{F} \left(\frac{d\sigma^M}{d\Gamma} \right)_{E,\Gamma} \quad (\text{B.5})$$

El cambio del grado de recubrimiento en la superficie, puede expresarse como sigue:

$$v = \frac{d\Gamma}{dt} = f(E, \theta, [A_{\text{sol}}]) = \left(\frac{\partial v}{\partial E} \right)_{\theta, [A_{\text{sol}}]} dE + \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_{E, [A_{\text{sol}}]} d\theta + \left(\frac{\partial v}{\partial [A_{\text{sol}}]} \right)_{E, \theta} d[A_{\text{sol}}] \quad (\text{B.6})$$

● BALANCE DE MASA PARA A_{ads}

Según las consideraciones mencionadas, el cambio del grado de recubrimiento de la superficie del electrodo por A_{ads} está dado por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d[A_{\text{ads}}]}{dt} = \Gamma_{\max} \frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ad}} [A_{\text{sol}}] (1 - \theta) - k_{\text{des}} \Gamma_{\max} \theta \quad (\text{B.7})$$

En estado estacionario $\frac{d\theta}{dt} = 0$. Así de (B.7) podemos conocer el grado de recubrimiento para esta condición:

$$\theta_{\text{st}} = \frac{k_{\text{ad}} [A_{\text{sol}}]}{k_{\text{ad}} [A_{\text{sol}}] + k_{\text{des}} \Gamma_{\max}} \quad (\text{B.8})$$

● BALANCE DE CARGA

De acuerdo a (B.4) – (B.6) la corriente transitoria puede ser expresada como sigue:

$$\Delta I_{ad} = \left(\frac{\partial I_{ad}}{\partial E} \right)_{\theta, [A_{sol}]} \Delta E + \left(\frac{\partial I_{ad}}{\partial \theta} \right)_{E, [B_{sol}]} \Delta \theta + \left(\frac{\partial I_{ad}}{\partial [A_{sol}]} \right)_{E, \theta} \Delta [A_{sol}] \quad (B.9)$$

Por otro lado, la corriente debida a la adsorción, se relaciona con la velocidad neta del proceso de la siguiente manera:

$$I = \gamma' FA v = \gamma' FA \{ k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta) - k_{des} \Gamma_{max} \theta \} \quad (B.10)$$

Si la velocidad neta del equilibrio de adsorción se expresa como:

$$v_{neta} = k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta) - k_{des} \Gamma_{max} \theta \quad (B.11)$$

Evaluando de (B.9) las derivadas parciales indicadas en (B.10) y aplicando la transformada de Laplace se llega a:

$$\Delta I(s) = \gamma' FA \{ a k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta_{st}) - b k_{des} \Gamma_{max} \theta_{st} \} \Delta E(s) + \{ -k_{ad} [A_{sol}] - k_{des} \Gamma_{max} \} \Delta \theta(s) + k_{ad} (1 - \theta_{st}) \Delta [A_{sol}] \quad (B.12)$$

En donde a y b son $\frac{\alpha \gamma' F}{RT}$ y $\frac{(1 - \alpha) \gamma' F}{RT}$ respectivamente, θ es el grado de recubrimiento del electrodo y Γ_{max} es la cantidad máxima de especie que puede adsorberse por unidad de área.

Para conocer la forma general de la expresión de corriente dada en (B.12) requerimos encontrar la dependencia de $\Delta \theta(s)$ y $\Delta [A_{sol}](s)$ con la corriente transitoria. Esto se logra mediante el procedimiento desarrollado a continuación.

Expresión para $\Delta\theta(s)$

Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación (B.4):

$$I(s) = -\gamma'FA\Gamma_{\max} [s\theta(s) - \theta(0)] \quad (\text{B.13})$$

imponiendo como requisito $\theta(0) = 0$ y expresando la ecuación anterior en términos de incrementos:

$$\Delta I(s) = -\gamma'FA\Gamma_{\max} s\Delta\theta(s) \quad (\text{B.14})$$

De donde

$$\Delta\theta(s) = \frac{-1}{\gamma'FA\Gamma_{\max} s} \Delta I(s) \quad (\text{B.15})$$

Expresión para $\Delta[A_{\text{sol}}](s)$

Mediante la resolución de la ecuación de Fick es posible conocer el perfil de la concentración $\Delta[A_{\text{sol}}](s)$.

Considerando que la adsorción del adsorbato se lleva a cabo en un electrodo plano y la difusión de la especie es sólo perpendicular a la superficie de éste, tendremos el caso particular de “difusión lineal semiinfinita”

La ecuación diferencial a resolver es:

$$\frac{\partial [A_{\text{sol}}](x, t)}{\partial t} = D_{A_{\text{sol}}} \frac{\partial^2 [A_{\text{sol}}](x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{B.16})$$

Cuyas condiciones inicial y de frontera son:

$$\begin{aligned} [A_{\text{sol}}](x, 0) &= [A_{\text{sol}}] \\ \lim_{x \rightarrow \infty} [A_{\text{sol}}](x, t) &= [A_{\text{sol}}] \\ J &= \frac{-I}{\gamma'FA} = D_{A_{\text{sol}}} \left[\frac{\partial [A_{\text{sol}}]}{\partial x} \right]_{x=0} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Solucionando (B.15) mediante transformadas de Laplace:

$$[A_{sol}](x, s) = B_1(s) \exp\left(-x \sqrt{\frac{s}{D_{A_{sol}}}}\right) + B_2(s) \exp\left(x \sqrt{\frac{s}{D_{A_{sol}}}}\right) \quad (B.18)$$

De acuerdo a (B.16) se obtiene que

$$B_1(s) = 0$$

$$B_2(s) = \frac{I(s)}{\gamma'FA\sqrt{sD_{A_{sol}}}} \quad (B.19)$$

Por lo cual, se concluye que:

$$[A_{sol}](0, s) = \Gamma(s) = \Gamma_{max} \theta(s) = \frac{J}{\sqrt{sD_{A_{sol}}}} = \frac{-I(s)}{\gamma'FA\sqrt{sD_{A_{sol}}}} \quad (B.20)$$

Expresando la igualdad anterior en términos de incrementos:

$$\Delta[A_{sol}](s) = \frac{-1}{\gamma'FA\sqrt{sD_{A_{sol}}}} \Delta I(s) \quad (B.21)$$

Una vez obtenidas $\Delta\theta(s)$ y $\Delta[A_{sol}](s)$ ecs. (B.15) y (B.21), éstas se pueden sustituir en (B.12) y reemplazar s por $j\omega$ para obtener:

$$\Delta I = \gamma'FA \left(\left\{ k_{ad} [A_{sol}] (1 - \theta_{st}) - b k_{des} \Gamma_{max} \theta_{st} \right\} \Delta E - \left\{ k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max} \right\} \frac{1}{\gamma'FA \Gamma_{max} j\omega} \Delta I - \frac{k_{ad} (1 - \theta_{st})}{\gamma'FA \sqrt{j\omega D_{A_{sol}}}} \Delta I \right) \quad (B.22)$$

La substitución de la ecuación (B.8) en la ecuación (B.22) y un manejo algebraico de ésta nos lleva a la expresión final de la impedancia de adsorción Z_{ad} :

$$Z_{ad} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma' FA (a + b) k_{ad} [A_{sol}] k_{des} \Gamma_{max}} \left\{ 1 + \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\Gamma_{max} j\omega} + \frac{k_{ad} k_{des} \Gamma_{max}}{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}} \frac{1}{\sqrt{j\omega} \sqrt{D_{A_{sol}}}} \right\}$$

(B.23)

La cual presenta similitudes con la expresión de impedancia del circuito equivalente propuesto en la literatura para representar la impedancia de adsorción, y que consiste en la conexión en serie de una resistencia, un capacitor y un elemento de Warburg, el circuito equivalente para representar tal acoplamiento se muestra en la figura B.1.

$$Z_{ad} = R_{ad} + \frac{1}{j\omega C_{ad}} + \frac{\sigma_{ad}}{\sqrt{j\omega}} \tag{B.24}$$

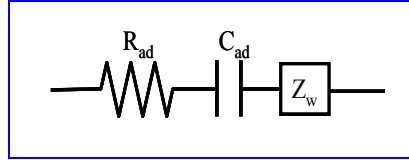


Figura B. 1: Circuito equivalente para la impedancia de adsorción.

Haciendo una comparación de la ecuación (B.23) con la expresión (B.24), encontramos lo siguiente:

$$R_{ad} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma' FA (a + b) k_{ad} [A_{sol}] k_{des} \Gamma_{max}} \tag{B.25}$$

$$\sigma_{ad} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma' FA (a + b) k_{ad} [A_{sol}] k_{des} \Gamma_{max}} \cdot \frac{k_{ad} k_{des} \Gamma_{max}}{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{A_{sol}}}} = \frac{1}{\gamma' FA (a + b) [A_{sol}] \sqrt{D_{A_{sol}}}} \tag{B.26}$$

$$C_{ad}^{-1} = \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\gamma' FA (a + b) k_{ad} [A_{sol}] k_{des} \Gamma_{max}} \cdot \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\Gamma_{max}} = R_{ad} \frac{k_{ad} [A_{sol}] + k_{des} \Gamma_{max}}{\Gamma_{max}} \tag{B.27}$$

Finalmente, para obtener la impedancia total del sistema, necesitamos agregar a la expresión (B.23) la resistencia de la solución R_s , y la capacitancia de la doble capa C_{dl} .

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{Z_{ad}}} \quad (\text{B.28})$$

APÉNDICE C

Determinación de los filtros internos del detector sincrónico y Magnitud de la ganancia en la cadena de medición; como corrección a los datos experimentalmente medidos.

C.1

De acuerdo a lo mencionado en el capítulo 4, la respuesta obtenida del montaje experimental utilizado para medir la modulación de la capacitancia, se ve alterada tanto por los filtros internos del detector sincrónico, como por las ganancias debidas a los amplificadores operacionales presentes en la cadena de medición.

En este apéndice se desarrolla teóricamente la expresión de la corriente a la perturbación doble de potencial para un diodo semiconductor y su aplicación experimental para conocer la función de transferencia del filtro y la ganancia de la cadena de medición.

C.2 Desarrollo teórico para el diodo semiconductor.

La relación corriente-potencial para un diodo, está descrita por la siguiente expresión exponencial:

$$I = I_a \exp(b \cdot E) \quad (C.1)$$

La aplicación de un voltaje de polarización E_0 , producirá una corriente I_0 :

$$I_0 = I_a \exp(b \cdot E_0) \quad (C.2)$$

Si superponemos a un potencial directo E_0 , un potencial sinusoidal ΔE_ω de frecuencia ω , el potencial total aplicado es entonces:

$$E = E_0 + \Delta E_\omega \quad (C.3)$$

Y la respuesta en la corriente será, de acuerdo a (C.2):

$$\begin{aligned} I &= I_a \cdot \exp[b \cdot (E_0 + \Delta E_\omega)] \\ I &= I_0 \cdot \exp(b\Delta E_\omega) \end{aligned} \quad (C.4)$$

Si se aplica un potencial compuesto de dos perturbaciones sinusoidales a las frecuencias ω y Ω , la ecuación (C.3) toma la forma:

$$E = E_0 + \Delta E_\omega + \Delta E_\Omega \quad (C.5)$$

Por lo que la respuesta en corriente será:

$$\begin{aligned} I &= I_a \cdot \exp[b \cdot (E_0 + \Delta E_\omega + \Delta E_\Omega)] \\ I &= I_0 \cdot \exp(b\Delta E_\omega) \cdot \exp(b\Delta E_\Omega) \end{aligned} \quad (C.6)$$

Para separar las contribuciones de diferente orden en la respuesta de corriente, se desarrolla la serie de Taylor despreciando los términos de orden superior:

$$\begin{aligned} I &= I_0 \cdot \left[1 + b\Delta E_\Omega + \frac{(b\Delta E_\Omega)^2}{2!} + \dots \right] \cdot \left[1 + b\Delta E_\omega + \frac{(b\Delta E_\omega)^2}{2!} + \dots \right] \\ I &= I_0 + I_0 b\Delta E_\omega + I_0 b\Delta E_\Omega + I_0 b^2 \cdot \Delta E_\Omega \Delta E_\omega + \frac{I_0 b^2}{2} \Delta E_\Omega^2 + \frac{I_0 b^2}{2} \Delta E_\omega^2 \dots \end{aligned} \quad (C.7)$$

De (C.7) el coeficiente del término cruzado $\Delta E_{\Omega} \Delta E_{\omega}$ corresponde a la componente en fase de la corriente a la frecuencia Ω modulada por la señal a la frecuencia ω .

En base a ello, en la aplicación de una perturbación de potencial sinusoidal doble, como es el caso de la técnica de la modulación de la capacitancia, a un diodo semiconductor, obtendríamos un espectro que describiera un punto en el eje de los reales en el valor predicho por el coeficiente constante del término cruzado $\Delta E_{\Omega} \Delta E_{\omega}$.

Por otro lado, podemos inferir que mediante el ajuste de (C.2) a una curva I vs E , experimentalmente obtenida para un diodo semiconductor, es posible obtener los valores de I_a y b y posteriormente mediante la sustitución de estos valores en (C.2), obtendríamos finalmente el valor de $I_0 b^2$.

Toda respuesta ajena a este valor, sería en principio atribuida a los filtros internos del detector sincrónico.

C.3 Condiciones experimentales.

Se utilizó un diodo semiconductor (1N4148) conectado a un potencióstato como lo esquematiza la figura C.1 y se obtuvo una curva I vs. E

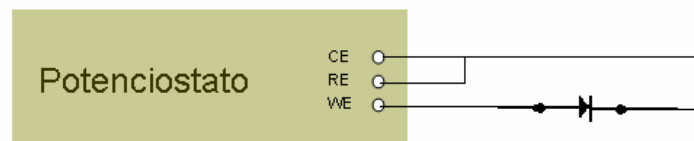


Figura C.1: Esquema de la conexión del diodo a un potencióstato

C.4 Curva de Polarización

De acuerdo con la ecuaciones (C.1) y (C.2), mediante un ajuste de éstas a la curva experimentalmente adquirida, es posible encontrar los valores de I_0 e I_a .

La curva corriente-potencial del diodo, se muestra en la figura C.2

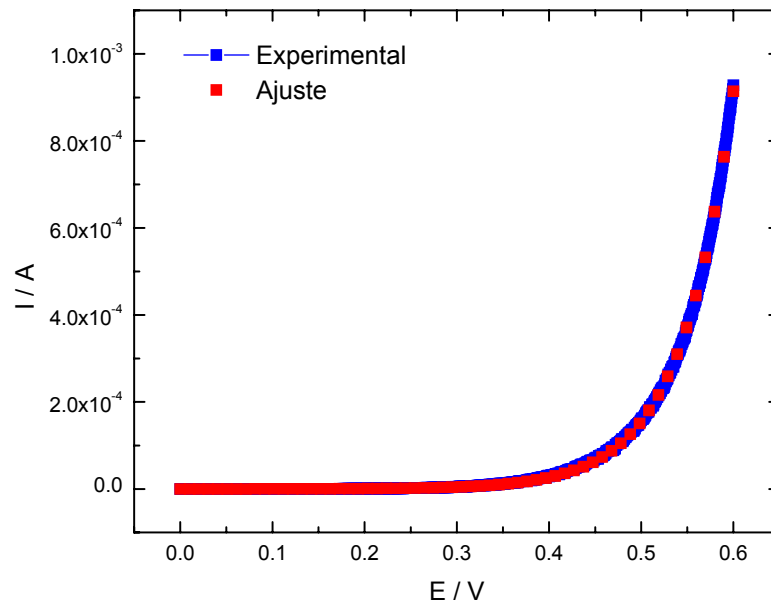


Figura C.2: Curva I vs. E experimentalmente obtenida, para el diodo semiconductor

Mediante el ajuste de la ecuación (C.1) a los datos experimentales, nos da el valor de los parámetros:

$$I_a = 1.067 \cdot 10^{-7} \text{ A}$$

$$b = 14.97 \text{ V}^{-1}$$

A partir de estos parámetros, es posible calcular para $E_0=0.5$ V los valores de interés para el valor de la modulación de la capacitancia I_0 , $I_0 b^2$, de acuerdo con la ecuación (C.7)

Así:

$$I_0 = 1.90 \cdot 10^{-4} \text{ A}$$

$$I_0 b^2 = 4.21 \cdot 10^{-2} \text{ SV}^{-1}$$

Donde el valor de $I_0 b^2$, coeficiente del término cruzado $\Delta E_\Omega \Delta E_\omega$, nos dará el valor que nos debiera arrojar la aplicación de una perturbación doble de potencial al diodo semiconductor.

C.5 Respuesta a la doble perturbación sinusoidal de potencial.

Las condiciones a las cuales se realizó la medición son:

$$f_\Omega = 1 \text{ kHz}$$

$$f_\omega = 100 \text{ Hz a } 10 \text{ mHz}$$

$$E_0 = 0.5 \text{ V}$$

$$|\Delta E_\Omega| = 10 \text{ mV}$$

$$|\Delta E_\omega| = 10 \text{ mV}$$

De acuerdo a (C.7), nosotros esperamos que se obtenga un solo punto en el eje de los reales a un valor de 0.0421.

Sin embargo, se obtiene un espectro, como el mostrado en la figura C.3.

La diferencia en la respuesta entre el espectro obtenido y el teóricamente predicho, se atribuye a los filtros internos del detector sincrónico.

Realizando un ajuste de (C.1) a los datos mostrados en la figura C3, se puede conocer la función de transferencia para los filtros.

$$F(\omega) = \frac{K}{\left(1 + j\omega \cdot \frac{1}{RC}\right)^n} \tag{4.21}$$

El ajuste y los valores obtenidos de este se muestran en la figura C4.

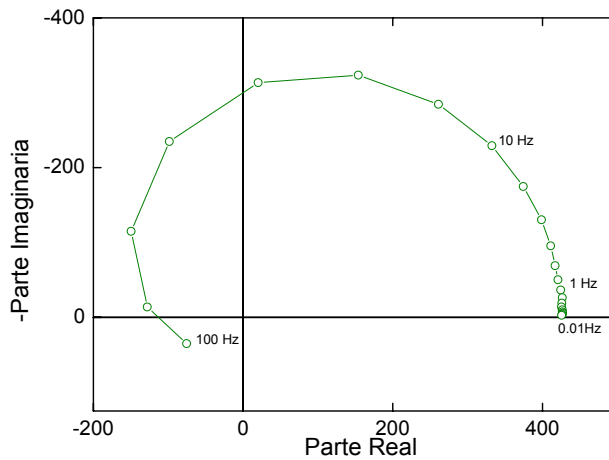


Figura C.3: Respuesta típica de los filtros internos del detector sincrónico

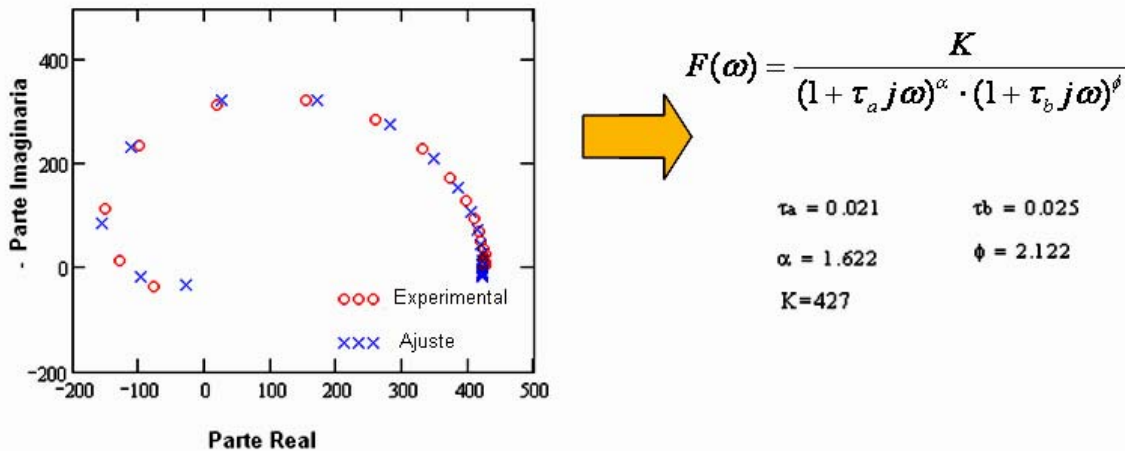


Figura C.4: Del lado derecho, función de transferencia para la cual se tiene el mejor ajuste al espectro mostrado en la figura C.3

Del lado izquierdo, el espectro experimentalmente obtenido y el ajuste de la función de transferencia a éste.

Para realizar la corrección de los datos obtenidos, es necesario entonces dividir éstos entre la función de transferencia recién conocida.

Al hacer este tratamiento, se obtiene el espectro mostrado en la figura C.5, el cual muestra una dispersión de puntos sobre el eje de los reales sobre un valor prácticamente constante.

La discrepancia en la magnitud de dicho valor, con el predicho por la ecuación (C.7) es atribuido, como se ha discutido en el capítulo 4, a las ganancias en la cadena de medición.

Haciendo una relación entre ambos, se obtiene un valor de 10000 para la ganancia dada por los amplificadores operacionales del montaje experimental.

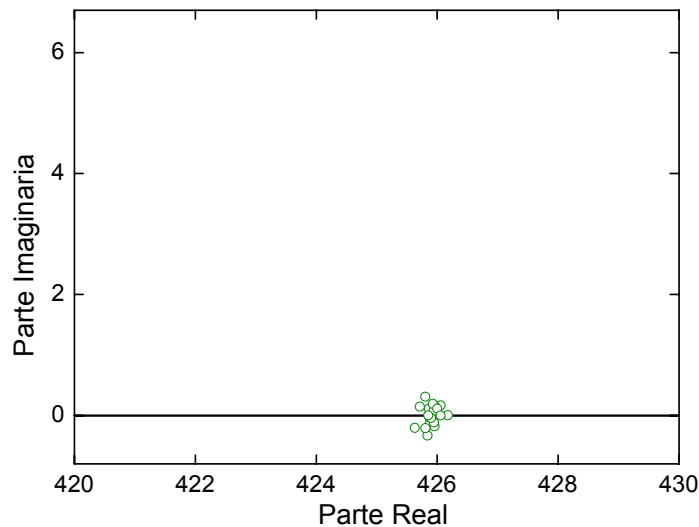


Figura C.5: Corrección de los valores crudamente obtenidos, por el filtro interno del detector sincrónico

Finalmente, para obtener el valor “real”^{*} de la respuesta a la doble perturbación sinusoidal de potencial aplicada al diodo semiconductor, es necesario dividir la respuesta mostrada en la figura C.5, entre el valor de la ganancia.