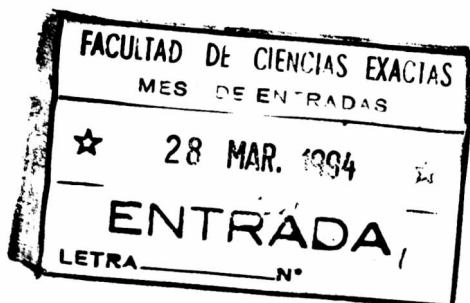


Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas



Espectroelectroquímica de la
adsorción de moléculas orgánicas
sobre electrodos metálicos



Tesis doctoral

Silvia Adriana Centeno

1994

DONACION.....
Fecha 12 OCT. 1995
Inv. B. — Inv. 4376

El presente Trabajo de tesis se realizó bajo la dirección del Dr. A.J. Arvia y la codirección del Dr. R.O. Lezna en el Instituto de Investigaciones Fisiscoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, para optar por el título de Doctor en Ciencias Químicas.

No 905



Deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que han hecho posible la concreción de este trabajo y en especial:

-Al Dr. A.J. Arvia, por haber ejercido la dirección del mismo y por la confianza que depositó en mí.

-Al Dr. R.O. Lezna, por haber ejercido la codirección y por el apoyo brindado a lo largo del trabajo.

-A la Dra. N.R. de Tacconi, por su aliento y colaboración.

-Al personal científico, técnico y administrativo del INIFTA, cuya colaboración encontré en todo momento.

-Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la ayuda económica a través de la beca que me otorgó.

-A Guillermo, que me acompañó y alentó en todo momento.

-A mis compañeras de laboratorio Susana Juanto y Eudosia Fernandez, por la contribución que significó para mí su amistad y solidaridad.

-Por su aliento, a mis hermanos, Andrés y Mariví, y a mis amigos: Leandro, Ana, Mariana, Agustín, Laura, Beatriz, Roberto, Rubén, Alicia, Gustavo, Liliana, Carlos, Bea, Marcela, Jorge, Graciela, Maru, Sergio.

A mis padres

ÍNDICE

-Introducción.....	4
1-Análisis de la interfase electrodo-solución.....	9
1.1-Termodinámica de las interfases cargadas.....	9
1.2-La doble capa eléctrica.....	15
1.3-Determinación experimental de la capacidad de la doble capa en electrodos sólidos.....	20
1.3.1-Funcionamiento del detector sincrónico.....	20
1.3.2-Medida de la capacidad de la doble capa.....	20
1.4-ElectroadSORCIÓN.....	21
4.1-Adsorción sobre electrodos.....	21
1.4.2-La isoterma de adsorción.....	22
1.4.3-Tipos de isotermas de adsorción.....	24
1.4.4-Estados de referencia.....	25
1.5- Otras técnicas electroquímicas para el estudio de la interfase electrodo-solución.....	26
1.5.1-Voltamperometría cíclica.....	27
1.5.2-Voltamperometría de corriente alterna.....	30
1.5.3-Técnicas de pulsos de potencial.....	30
2-Técnicas espectroscópicas aplicadas al estudio de la interfase electrodo-solución.....	33
2.1-Introducción.....	33
2.2-Técnicas espectroscópicas ex-situ en electroquímica.....	33
2.3-Técnicas espectroscópicas in-situ en electroquímica.....	34
3-Espectroscopía de Reflectancia externa especular aplicada al estudio de la interfase electroquímica.....	38
3.1-Teoría de la reflexión de la luz.....	38
3.1.1-Constantes ópticas.....	38
3.1.2-Coeficientes de reflexión de Fresnel.....	40
3.1.3-Modos de reflexión.....	42
3.1.4-Teoría de aproximación lineal de McIntyre y Aspnes.....	42
3.2-Dispositivo experimental.....	44

3.2.1-Medidas de reflectancia con modulación del potencial....	44
3.2.2-Medidas de reflectancia con resolución temporal.....	46
3.2.2.1-Medidas en las que se utiliza un promediador de señales.....	46
3.2.2.2-Medidas en las que se utiliza un analizador multicanal óptico.....	47
3.3-Estudio cinético de reacciones electroquímicas por métodos ópticos.....	48
3.3.1-Espectroscopía de transmisión.....	49
3.3.2-Espectroscopía de reflexión interna.....	50
3.4-Efecto de electroreflectancia.....	50
3.5-Absorción de radiación por parte de películas adsorbidas.....	54
3.6-Electrocromismo.....	55
3.6.1-Influencia del campo eléctrico sobre las energías de absorción.....	56
3.6.2-Influencia del campo eléctrico sobre los coeficientes de extinción.....	58
4.-Adsorción de fenol sobre Au.....	60
4.1-Introducción.....	60
4.2-Parte experimental.....	60
4.3-Resultados y discusión.....	61
4.3.1-Medidas electroquímicas.....	61
4.3.1.1-Voltamperometría cíclica.....	61
4.3.1.2-Medidas de capacidad diferencial.....	62
4.3.1.3-Determinación de la isoterma y de los parámetros de adsorción.....	67
4.3.2-Medidas ópticas.....	70
4.4-Conclusiones.....	74
5-Adsorción de azul de metileno (MB ⁺) sobre un electrodo de Pt modificado por azufre.....	76
5.1-Introducción.....	76

5.2-Parte experimental.....	76
5.3-Resultados y discusión.....	77
5.3.1-Medidas electroquímicas.....	77
5.3.2- Medidas ópticas.....	80
5.3.2.1-Espectros en la región de doble capa para $\theta \approx 1$	80
5.3.2.2-Espectros en la región de doble capa para $\theta \approx 0,2$	85
5.3.2.3-Modulación de la reacción $MB^+ \leftrightarrow MBH$	85
5.4-Conclusiones.....	87
6-Adsorción de metilviologeno (MV^{2+}) sobre una película de mercurio.....	89
6.1-Introducción.....	89
6.2-Parte experimental.....	89
6.3-Resultados y discusión.....	90
6.3.1-Medidas electroquímicas.....	91
6.3.1.1-Capacidad del electrodo de trabajo.....	91
6.3.1.2-Medidas de voltamperometría cíclica y de corriente alterna.....	92
6.3.2-Medidas ópticas.....	98
6.3.2.1-Propiedades ópticas del electrodo de trabajo.....	98
6.3.2.2-Espectros de las especies orgánicas en solución	100
6.3.2.3-Espectros de $\frac{\Delta R}{R}$ vs. λ adquiridos aplicando pulsos de potencial.....	101
6.3.2.4-Espectros de $\frac{\Delta R}{R}$ vs. λ adquiridos mientras se barre el potencial.....	103
6.3.2.5-Medidas de reflectividad diferencial vs. potencial.....	105
6.4-Conclusiones.....	110
7-Conclusiones finales.....	111

-INTRODUCCIÓN

El estudio de la adsorción de moléculas orgánicas interesa debido a la influencia que tienen la estructura molecular en el estado adsorbido, la naturaleza de los enlaces formados, la orientación y el cubrimiento superficial de adsorbatos sobre las propiedades de la interfase electroquímica y, en particular, sobre los mecanismos de las reacciones de transferencia de electrones¹. El conocimiento de estos mecanismos es crucial en muchas áreas de la electroquímica. Los primeros estudios sistemáticos estuvieron relacionados con la influencia de estos adsorbatos sobre el sobrepotencial de la reacción de desprendimiento de hidrógeno². Posteriormente, se observó que compuestos orgánicos adsorbidos actuaban como inhibidores de numerosas reacciones electroquímicas y se propusieron varios modelos para explicar el efecto del cubrimiento superficial sobre las velocidades de estas reacciones³. El desarrollo de electrodos cubiertos por polímeros orgánicos y el conocimiento de los mecanismos de las reacciones de transferencia de carga a través de los mismos es de fundamental importancia en el diseño de materiales conductores sintéticos, diodos y transistores moleculares⁴; además, estos polímeros tienen interés como protectores de distintos materiales contra la corrosión⁵.

Por otra parte, la estructura de la molécula orgánica en el estado adsorbido, el cubrimiento superficial y la interacción adsorbato-adsorbato interesan para determinar la reactividad del compuesto

¹ J. Lipkowski, "Ion and Electron Transfer across Monolayers of Organic Surfactants" en "Modern Aspects of Electrochemistry" ed. por B.E. Conway, J.O'M. Bockris y R.E. White, Plenum Press, Nueva York, no. 23, 1992.

² S. Glaston, Trans. Faraday Soc., 21 (1925) 36.

³ C.N. Reilley y W. Stumm, en Progress in Polarography, ed. por P. Zuman e I.M. Kolthoff, Interscience, Nueva York, 1962, vol. 1, pág. 81.

⁴ -G.P. Kittlesen y M.S. Wrighton, J.Mol.Electron., 2 (1986) 23.

-Y. Okahata, G. Enna, T. Kazuhiro y T. Seki, J.Am.Chem.Soc., 107 (1985) 5300.

- J.C. Jernigan, K.O. Wilbourn y R.W. Murray, J.Electroanal.Chem., 222 (1987) 193.

⁵ T. Stokheim, I. Lundstrom y J. Prejza, J.Electrochem.Soc., 128 (1981) 1625.

y la distribución de productos en reacciones electrocatalíticas⁶. La elaboración de modelos que simulan reacciones que ocurren en sistemas biológicos ha estimulado la investigación de los mecanismos de transferencia de electrones e iones a través de monocapas de compuestos orgánicos⁷. Algunas macromoléculas no son electroactivas sobre electrodos de metales nobles, sin embargo puede observarse que se produce transferencia electrónica si la superficie del metal es modificada por adsorción de una película orgánica. Se estudiaron un gran número de compuestos que actúan como promotores de reacciones electroquímicas entre metaloproteínas y electrodos metálicos⁸ y se llegó a la conclusión de que, para que se promueva la reacción, debe usarse un compuesto bifuncional del tipo X-Y: el grupo X debe unirse a la superficie a través de un átomo de nitrógeno, fósforo o azufre y el grupo Y debe ser aniónico o débilmente básico, de tal manera que pueda enlazarse a grupos laterales de la metaloproteína que se encuentran cargados positivamente. La promoción de la transferencia electrónica se da como resultado de varios factores: i) los promotores evitan la adsorción directa de la proteína sobre el metal, que es una de las causas de su desnaturalización; ii) el enlace débil de la metaloproteína al promotor adsorbido da como resultado una adsorción reversible débil de esta macromolécula a la superficie; iii) la monocapa del promotor crea una zona hidrofóbica que simula el entorno de la metaloproteína en los sistemas biológicos.

De acuerdo a un orden de complejidad creciente, se presentan los estudios de la adsorción de fenol sobre Au policristalino (capítulo 4), de azul de metileno sobre un electrodo de Pt en el que se ha depositado una monocapa de azufre (capítulo 5) y del catión metilviologeno sobre un depósito de mercurio sobre platino (capítulo 6). Estos estudios se llevan a cabo por medio de

⁶ B. Beden, "Application to Electrocatalysis of EMIRS (Electrochemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy) and Related Techniques", en "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", ed. por C. Gutiérrez y C. Melendres, Kluwer Academic Publishers, 1990, pág. 103.

⁷ -G.R. Moore, X. Huang, C.G.S. Eley, H.A. Barker, G. Williams, M.N. Robinson y R.J.P. Williams, Faraday Discuss.Chem.Soc., 74 (17) (1982) 1.

- K. Uosaki y H.A.O. Hill, J.Electroanal. Chem., 122 (1981) 321.

-H.A.O. Hill, D.J. Page y N.J. Walton, J.Electroanal.Chem., 271 (1987) 141.

⁸ -K. Niki, Y. Kawasaki, Y. Kimura, Y. Higuchi y N. Yasuoka, Langmuir 3 (1987) 982.

-C. Hinnen y K. Niki, J.Electroanal.Chem., 264 (1989) 157.

técnicas electroquímicas convencionales y de medidas de reflectancia externa especular in-situ. Las técnicas electroquímicas empleadas comprenden medidas de capacidad diferencial, voltamperometría cíclica, pulsos de potencial y voltamperometría de corriente alterna, las mismas se describen en el capítulo 1. Las medidas de reflectancia externa especular abarcan: i) espectros de la interfase electroquímica luego de aplicar un pulso o de modular el potencial entre los límites de los distintos procesos de transferencia de carga que se desea estudiar; ii) espectros mientras se barre lentamente el potencial; iii) medidas de reflectividad diferencial en función del potencial a una longitud de onda fija, con luz polarizada en dirección paralela y perpendicular al plano de incidencia. Los alcances y limitaciones de algunas de las técnicas espectroscópicas que se aplican al estudio de la interfase electroquímica se discuten en el capítulo 2 y en el capítulo 3 se presenta una descripción detallada de la técnica de reflectancia in-situ, como así también del tipo de medidas que permite realizar y de sus limitaciones.

Los estudios de adsorción de moléculas aromáticas sobre Hg son numerosos, en cambio lo son menos sobre electrodos sólidos, aunque se han incrementado en los últimos tiempos debido a las perspectivas que ofrecen las distintas técnicas espectroscópicas in-situ para la caracterización de la interfase electrodo-solución. El estudio de la molécula de fenol en el estado adsorbido sobre Au se realiza en el rango de potencial donde no existen reacciones redox de este compuesto con el objetivo de obtener el cubrimiento superficial, los rangos de potencial donde ocurren los distintos estados adsorbidos, la energía de adsorción, la orientación del adsorbato sobre la superficie y el grado de interacción adsorbato-sustrato en función del potencial. Esta molécula no absorbe radiación en el rango espectral del visible, por lo tanto el grado de interacción con el sustrato se estudia a través de los cambios en el espectro de reflectancia de Au.

El catión azul de metileno (MB^{+}) se adsorbe irreversiblemente sobre una superficie de Pt en la que se ha depositado una monocapa de azufre; se produce, entonces, un enlace entre el heteroátomo de azufre del MB^{+} y el adátomo depositado sobre la superficie que aumenta la fuerza y la especificidad de la unión adsorbato-sustrato. El estudio de este tipo de compuestos interesa, no sólo desde el punto de vista de la molécula orgánica sino también, para la caracterización de los adátomos de azufre depositados sobre la superficie y la determinación del grado de polarización del enlace metal-S^{9,10,11,12}. Por otra parte, el MB^{+} tiene importancia

⁹ J. Clavilier, V. Svetličić, V. Žutić y J. Chevalet, Communications of Symposium of Surface Science, Ed. por J.J. Ehrhardt, C. Launois, B. Mutaftchiev y M.R Tapere, La Plagne, 1990, Nantes 1990, 234.

particular como sistema modelo en estudios de reorganización de agua en colorantes^{13,14} y de procesos de fotoexcitación en medios acuosos y biológicos^{15,16,17,18}. Las propiedades de este sistema se estudian en el rango de potencial donde no se producen reacciones redox y, también, donde tiene lugar la reducción del MB^+ para conocer la influencia de esta reacción sobre el ordenamiento de los adsorbatos.

El efecto de un campo eléctrico externo sobre los espectros de las moléculas que se sitúan en el mismo se denomina electrocromismo y fue investigado, en primer lugar, para moléculas en solución^{19,20}. El campo eléctrico en la doble capa, del orden de 10^7 V/cm, provoca grandes cambios en la posición e intensidad de las bandas originadas en transiciones electrónicas de moléculas adsorbidas. Los cambios de los coeficientes de extinción y de las energías de absorción son debidos a la influencia de este campo sobre los momentos de transición y sobre los momentos dipolares de estas

¹⁰ V. Svetličić, J. Clavilier, V. Žutić y J. Chevalet, *J.Electroanal.Chem.*, 312 (1991) 205.

¹¹ R.O. Lezna, N.R. de Tacconi y A.J. Arvia, *J.Electroanal.Chem.*, 255 (1988) 251.

¹² R.O. Lezna, N.R. de Tacconi, F. Hahn y A.J. Arvia, *J.Electroanal.Chem.*, 306 (1991) 259.

¹³ D.G. Duff y C.H. Giles en "Water", Vol. 4, Ed. por F. Franks, Plenum Press, Nueva York, 1980, pág. 169.

¹⁴ E. Coates, *J.Soc.Dyers Colour.*, 85 (1969) 355.

¹⁵ S.C. Ameta, R. Ameta, S. Seth y G.C. Dubey, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 270 (1989) 923.

¹⁶ E.W. Tsai, L.Throckmorton, R. Mc. Keller, M. Baar, M. Kluba, D.S. Marynick, K.Rajeshwar y A.L. Ternay, *J.Electroanal.Chem.*, 210 (1986) 45.

¹⁷ C.Kaiser, P.E. Setler, en "Burger's Medicinal Chemistry", Ed. por M.E. Wolff, 4^{ta} Ed., parte III, Wiley, Nueva York, 1981.

¹⁸ B. Schreiberand y M.Dupeirat, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 6 (1979) 427.

¹⁹ H. Labhart, *Adv.Chem.Physics*, 13 (1967) 179.

²⁰ W. Liptay, *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.*, 8 (1969) 177.

moléculas, respectivamente²¹. Este efecto puede emplearse, en general, para determinar los momentos dipolares del estado fundamental y excitado, la dirección del momento de transición, la magnitud del campo eléctrico en la doble capa y la influencia del mismo sobre la estructura molecular en el estado adsorbido. En el caso particular de la adsorción de azul de metileno sobre Pt modificado por azufre, se observa este efecto en la zona de doble capa con el objetivo, no sólo de conocer la influencia del campo eléctrico sobre las posiciones de las bandas y los coeficientes de extinción, sino, también, para conocer la orientación de este adsorbato sobre la superficie.

Se caracterizan los distintos procesos de transferencia de carga del catión metilviologen (MV²⁺, 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio) sobre mercurio con el objetivo de identificar los productos de las distintas reacciones electroquímicas y de conocer sus propiedades en el estado adsorbido sobre este sustrato. El conocimiento del ordenamiento de los productos de estas reacciones es de importancia ya que, como se mencionó anteriormente, este compuesto es capaz de actuar como promotor de reacciones de transferencia de electrones entre macromoléculas biológicas y electrodos metálicos, propiedad que es muy sensible a la estructura de las especies en el estado adsorbido. Por otra parte, estos compuestos tienen importancia como materiales electrocromáticos y en el diseño de dispositivos para conversión de energía solar en energía eléctrica^{22,23,24,25}. El catión MV²⁺ es incoloro, en cambio los productos de su reducción, por uno y dos electrones, son coloreados, esto permite identificarlos y estudiar sus propiedades en función del potencial.

²¹ W.J. Plieth, P.Gruschinske y H.J. Hensel, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 82 (1978) 615.

²² C.L. Bird y A.T. Kuhn, Chem.Soc.Rev., 10 (1981) 49.

²³ A. Bewick, A.C. Lowe y C.W. Wederell, Electrochim.Acta, 28 (1983) 1899.

²⁴ R.J. Jasinski, J.Electrochem.Soc., 124,5 (1977) 637.

²⁵ T. Watanabe y K. Honda, J.Phys.Chem., 86 (1982) 2617.

1- ANÁLISIS DE LA INTERFASE ELECTRODO-SOLUCIÓN

1.1-Termodinámica de las interfases cargadas

En la región interfásial entre un electrodo metálico y una solución electrolítica, se produce una separación de cargas positivas y negativas en la dirección normal al límite entre las dos fases. Estas cargas pueden encontrarse en forma de moléculas dipolares, átomos polarizados o pueden estar libres en forma de electrones o iones; la separación puede producirse por la adsorción de iones, por transferencia de carga o por deformación de moléculas polarizables por parte del campo de fuerzas asimétrico existente en la interfase.

Se define una región interfásial de referencia que contiene una superficie divisoria, cuya posición se hace coincidir, por conveniencia, con la superficie del sistema real. Todas las propiedades de la interfase están gobernadas por el exceso o deficiencia en las concentraciones de especies con respecto a las cantidades en el sistema de referencia, que son las que se esperarían en el sistema real si la existencia de la superficie no perturbara a las fases puras. Estas diferencias se denominan excesos superficiales, que pueden definirse para cualquier variable extensiva. Por ejemplo, Γ_i es el exceso superficial del número de moles de la especie i por unidad de área, respecto del número de moles por unidad de área en la superficie del sistema de referencia¹.

La energía libre electroquímica del sistema es función del área de la superficie de contacto entre las dos fases, A_r :

$$\bar{G} = \bar{G}(T, P, A_r, n_i^I) \quad 1.1$$

donde n_i^I es el número de moles de la especie i en la interfase, T la temperatura absoluta y P la presión.

Considerando procesos que ocurren a T y P constantes:

$$d\bar{G} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial A_r} \right) dA_r + \sum_i \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i^I} \right) dn_i^I \quad 1.2$$

Las derivadas parciales:

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i^I} = \bar{\mu}^i \quad 1.3$$

se conocen con el nombre de potenciales electroquímicos.

Si el sistema se encuentra en equilibrio, el potencial electroquímico para cada especie i es constante a través del mismo. Como este potencial también es igual al potencial electroquímico en el sistema de referencia, el exceso de energía libre diferencial, $d\bar{G}^\sigma$, está dado por:

$$d\bar{G}^\sigma = \gamma dA_r + \sum_i \bar{\mu}^i dn_i^\sigma \quad 1.4$$

donde n_i^σ es el exceso superficial en el número de moles de la especie i y

$$\frac{\partial \bar{G}^\sigma}{\partial A_r} = \gamma \quad 1.5$$

es la tensión superficial¹.

La ecuación 1.4 indica que, a P y T constantes, \bar{G}^σ es una función lineal homogénea de primer orden de las variables extensivas A_r y n_i^σ , por lo tanto, si se aplica el teorema de Euler² se tiene que:

$$\bar{G}^\sigma = A_r \gamma + \sum_i n_i^\sigma \bar{\mu}^i \quad 1.6$$

Derivando la ecuación anterior e igualando a 1.4 se llega a:

¹ A.J. Bard y L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamental and Applications", John Wiley and Sons, 1980, Capítulos 2 y 12.

² I.M. Klotz, "Chemical Thermodynamics", 2da. Edición, Benjamin, Nueva York, 1964, pág. 14-16.

$$Ard\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}^i = 0 \quad 1.7$$

Expresando las cantidades por unidad de área superficial:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}^i \quad 1.8$$

La ecuación 1.8 es la isoterma de adsorción de Gibbs.

Es posible, por lo tanto, a partir de medidas de tensión superficial, obtener información acerca de las distintas propiedades de la interfase. La ecuación que relaciona algunas de estas propiedades con cantidades que pueden ser medidas es la ecuación electrocapilar:

$$-d\gamma = \sigma^M dE_\pm + \Gamma_{\pm, W} d\mu^{CA} + \Gamma_{N, W} d\mu^N$$

1.9

donde σ^M es el exceso de densidad de carga superficial, E_\pm es el potencial respecto a un electrodo de referencia reversible al anión (E_-) o al catión (E_+), μ^i es el potencial químico de la especie i , $\Gamma_{\pm, W}$ y $\Gamma_{N, W}$ son los excesos superficiales relativos de especies iónicas (C^+A^-) o neutras (N), respectivamente, dados por:

$$\Gamma_{\pm, W} = \Gamma_\pm - \frac{X_{C^+A^-}}{X_W} \Gamma_W \quad 1.10$$

$$\Gamma_{N, W} = \Gamma_N - \frac{X_N}{X_W} \Gamma_W \quad 1.11$$

En la ecuaciones 1.10 y 1.11 X_i es la fracción molar de la especie i y W representa al agua, que se toma como componente de referencia. A partir de la ecuación 1.9, si se mantienen constantes los potenciales químicos de las especies adsorbidas, puede obtenerse σ^M :

$$-\sigma^M = \sigma^{sol} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T, P, \mu^N, \mu^{CA}} \quad 1.12$$

σ^{sol} es exceso de densidad de carga del lado de la interfase correspondiente a la solución. La ecuación 1.12 se conoce como ecuación de Lippmann.

La separación de cargas en la dirección normal a la superficie de contacto entre las dos fases otorga a la interfase propiedades de capacitor. A partir de medidas de tensión superficial es posible determinar la capacidad diferencial, C :

$$C = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial E} \right)_{T, P, \mu^N, \mu^{CA}} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{T, P, \mu^N, \mu^{CA}} \quad 1.13$$

Para calcular la capacidad integral se divide el exceso de densidad de carga superficial total por la diferencia de potencial entre las placas, referida al potencial de carga cero, $E_{\sigma^M=0}$ (pcc):

$$\bar{C} = \frac{\sigma^M}{E - E_{\sigma^M=0}} \quad 1.14$$

Como la relación entre la carga y el potencial, en general, no es lineal se trabaja con capacidades diferenciales y no integrales.

Por otra parte, el exceso superficial relativo de especies neutras puede obtenerse derivando γ respecto de μ^N , manteniendo las demás variables constantes:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu^N} \right)_{T, P, E, \mu^{CA}} = -\Gamma_{N,W} \quad 1.15$$

Para una solución ideal el potencial químico se relaciona a la concentración de especies neutras en el seno de la solución, c_N^∞ por:

$$d\mu^N = RT d \ln c_N^\infty \quad 1.16$$

Se define la presión superficial como:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_N \quad 1.17$$

donde γ_0 y γ_N son las tensiones superficiales en ausencia y en presencia de adsorción de especies orgánicas respectivamente.

Si se combinan las ecuaciones 1.15, 1.16 y 1.17 se llega a la siguiente expresión útil para la determinación del exceso superficial relativo de especies neutras:

$$\Gamma_{N,W} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \ln c_N^\infty} \right)_{T, P, E_\pm, \mu^{CA}} \quad 1.18$$

En el caso en que las concentraciones de las especies que se adsorben no sean lo suficientemente bajas como para que se cumpla la ley de Henry, deben emplearse actividades y no concentraciones en los cálculos de los excesos superficiales relativos.

Análogamente, para el caso de adsorción de especies iónicas el exceso superficial relativo está dado por:

$$\Gamma_{\pm, N} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_{CA}^\infty} \right)_{T, P, E_\pm, \mu^N} \quad 1.19$$

Existen varios métodos para la determinación de la tensión superficial y la capacidad diferencial de la interfase mercurio-electrolito^{3,4}. Sin embargo, el método termodinámico presenta algunas dificultades para su aplicación a la interfase sólido-electrolito. Para la interfase metal líquido-electrolito puede suponerse que un cambio en el potencial o la concentración da lugar a un cambio termodinámico reversible en la tensión superficial. Esto no ocurre cuando se encuentra involucrada una superficie sólida, donde la relajación de las distancias interatómicas en la

³ Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", John Wiley and Sons, 1985.

⁴ J.O'M. Bockris y A. Gonzalez-Martin, "The Advancing Frontier in the Knowledge of the Structure of Interphases", en "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", ed. por C. Gutiérrez y C. Melendres, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1990, pág. 1.

superficie puede llevar un tiempo considerable⁴. A tiempos infinitamente largos un cambio, por ejemplo en el potencial, debería dar lugar a un cambio en el área superficial dependiente solamente del valor de equilibrio de la energía libre superficial y no de la tensión generada por estas distancias interatómicas no relajadas. No obstante, algunos autores⁵ sostienen que el término de corrección puede despreciarse.

Es posible aproximar la tensión superficial en la interfase electrodo sólido-electrolito por doble integración de las curvas de capacidad diferencial vs. potencial (ecuación 1.13). La descripción de la técnica empleada en estas medidas se hace en la sección 1.3.

Por integración de estas curvas con respecto al potencial $\sigma^M(E)$:

$$\Delta \sigma^M(E) = \sigma^M(pCC) - \sigma^M(E) = -\sigma^M(E) \quad 1.20$$

En la ecuación 1.20 $\sigma^M(pCC)$ es el exceso de densidad de carga absoluta en el potencial de carga cero, potencial del mínimo de la curva de capacidad diferencial vs. potencial, en presencia de un electrolito diluido. Esta determinación se basa en el modelo de Gouy-Chapman-Stern para la estructura de la doble capa, que se discute en la sección 1.2.

La tensión superficial relativa puede obtenerse, a su vez, integrando $\sigma^M(E)$ respecto de E :

$$\gamma(E) = - \int_E^{E_f} \sigma^M dE + \gamma(E_f) \quad 1.21$$

donde $\gamma(E_f)$ es la tensión superficial a un potencial en el que no se adsorbe la especie orgánica, que es independiente de la concentración de la sustancia en solución. El valor de $\gamma(E_f)$ es desconocido, pero puede determinarse $\Pi(E)$, la presión superficial al potencial E :

⁵ P.R. Couchman y C.R. Davidson, J. Electroanal. Chem., 85 (1977) 407.

$$\Pi(E) = \gamma_{\theta=0} - \gamma_{\theta} = - \left(\int_E^{E_f} \sigma_{\theta=0}^M dE - \int_E^{E_f} \sigma_{\theta}^M dE \right) \quad 1.22$$

Los excesos superficiales relativos pueden obtenerse de la misma forma que para electrodos líquidos, a partir de las ecuaciones 1.18 y 1.19.

Es posible evaluar excesos superficiales con métodos sensibles a reacciones faradaicas de las especies adsorbidas, por ejemplo: voltamperometría cíclica, cronocoulombimetría, polarografía, etc^{1,2}; las dos primeras se describen brevemente en la sección 1.5.

1.2- La doble capa eléctrica

El método termodinámico permite obtener información sobre la interfase electroquímica a nivel macroscópico. Es necesario, por lo tanto, postular un modelo microscópico de la misma. Con el modelo propuesto se predicen propiedades que deben ser comparadas con las observaciones experimentales para verificar la validez del mismo.

Las fases metálica y acuosa se encuentran en equilibrio electrostático cuando a una carga dada sobre el electrodo le corresponde una carga igual y de signo contrario en la solución y por lo tanto no se produce transferencia de carga a través de interfase. Esto conduce a que su comportamiento se asemeje al de un capacitor de placas paralelas, como se mencionó en la sección 1.1.

Gouy y Chapman^{6,7} notaron que en una solución electrolítica los iones y moléculas están sujetos al efecto del movimiento térmico y, por lo tanto, si bien sobre el electrodo las cargas están confinadas a la superficie del mismo, las cargas del lado de la solución se encuentran en un volumen finito de la misma. Estos autores suponen que la concentración de especies cargadas en una posición dada de la interfase, $c_1(x)$, se relaciona con su concentración en la solución, c_1^* , y con el potencial electrostático en ese plano, medido respecto del seno de la solución, $\Phi(x)$, siguiendo una dependencia del tipo de Maxwell-Boltzmann:

⁶ R. Parsons, "Equilibrium Properties of Electrified Interfaces", en "Modern Aspects of Electrochemistry", 1 (1954) 103.

⁷ D.C. Grahame, Chem. Rev., 41 (1947) 441.

$$c_i(x) = c_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i F \Phi(x)}{RT}\right) \quad 1.23$$

donde z_i es el número de unidades de carga electrónica de los iones, R la constante de los gases y F la constante de Faraday.

La carga total por unidad de volumen, $\rho(x)$, se relaciona con $\rho(x)$ por la ecuación de Poisson:

$$\rho(x) = -\epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \Phi}{dx^2} \quad 1.24$$

En la ecuación 1.24 ϵ es la constante dieléctrica del medio y ϵ_0 la permitividad del vacío. Si se combinan las ecuaciones 1.23 y 1.24 y se integra, se llega a:

$$\sigma^M = -\sigma^{sol} = \left(8 RT \epsilon \epsilon_0 c_i^\infty\right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{senh}\left(\frac{z_i F \Phi_0}{2RT}\right) \quad 1.25$$

donde Φ_0 es el potencial en $x=0$, respecto del seno de la solución.

Derivando la ecuación 1.25 se obtiene la siguiente expresión para la capacidad diferencial de la capa difusa, C^d :

$$C^d = \frac{d\sigma^M}{d\Phi_0} = \left(\frac{2 z_i^2 F^2 \epsilon \epsilon_0 c_i^\infty}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{cosh}\left(\frac{z_i F \Phi_0}{2RT}\right)$$

1.26

La capacidad en el mínimo de la curva C^d vs. Φ_0 decrece a menor concentración y está simétricamente centrada en el potencial de carga cero, pcc, para un electrolito simétrico, con valencia $z:z$. Cuando el electrolito es asimétrico la capacidad de la capa difusa es asimétrica alrededor del mínimo, que a su vez se encuentra ligeramente desplazado del pcc. La dependencia de la capacidad diferencial con el potencial predicha por este modelo coincide, aproximadamente, con el comportamiento observado, por ejemplo, para soluciones de fluoruros de metales alcalinos de bajas concentraciones, a potenciales no muy alejados del pcc. Pero, en general, se observa una depresión de la capacidad a potenciales mas alejados del pcc, que el mínimo desaparece al elevarse la concentración del electrolito y que la capacidad medida es menor que la predicha por este modelo. Una de las causas de estas

discrepancias es la suposición de que los iones son cargas puntuales y que, como tales, pueden acercarse a la superficie del metal haciendo que la distancia efectiva entre las dos fases tienda a cero para elevadas polarizaciones.

O. Stern⁸ postula que los iones no pueden aproximarse al electrodo mas allá del plano de máxima aproximación, definido por los centros de los mismos, a una distancia x_2 de la superficie del metal, llamado plano externo de Helmholtz (OHP). Si los iones están solvatados, x_2 incluye, además del radio iónico, al espesor de la capa de solvatación primaria. También deben tenerse en cuenta las moléculas del solvente que se encuentran sobre la superficie del electrodo.

La región comprendida entre la superficie del metal y el OHP se denomina capa interna; entre el OHP y el seno de la solución se extiende la capa difusa. Formalmente, la caída de potencial a través de la interfase puede escribirse como la suma de las diferencias de potencial a través de la capa interna y la capa difusa, respectivamente. Según este modelo, la capacidad diferencial es la resultante de la combinación en serie de C^i y C^d , las capacidades diferenciales de la capa interna y la de la capa difusa, respectivamente:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^i} + \frac{1}{C^d} \quad 1.27$$

Según este modelo, el valor de C^i es independiente del potencial y C^d varía en la forma predicha por el modelo de Gouy-Chapman. La capacidad resultante esta dominada por la menor de sus dos componentes. Las discrepancias con las observaciones experimentales surgen porque C^i no es realmente invariante con el potencial¹.

Para sistemas en los que la concentración del electrolito es baja y el potencial es cercano al pcc, el espesor de la capa difusa es grande comparado con x_2 y los valores de la capacidad no diferirán demasiado de los predichos por el modelo de Gouy-Chapman. Por el contrario, a elevadas concentraciones, o grandes polarizaciones en soluciones diluidas, C^d se hace tan grande que deja de contribuir apreciablemente a C y solamente se tiene la contribución de C^i .

Este modelo se aplica particularmente cuando los iones se adsorben en forma no específica, es decir cuando retienen sus capas de solvatación y no pueden acercarse a la superficie del electrodo más allá de sus radios de solvatación. Este es el caso, por ejemplo, de soluciones de fluoruros de metales alcalinos⁷.

Grahame⁷ establece que, en general, deben considerarse dos planos de máxima aproximación: uno constituido por los centros de los iones adsorbidos específicamente, que son los que se encuentran

⁸ O. Stern, Z. Elektrochem., 30 (1924) 508.

libres de sus capas de solvatación, en especial en la dirección del metal, llamado plano interno de Helmholtz (IHP), y el plano de máxima aproximación de iones de la capa difusa, llamado plano externo de Helmholtz (OHP).

Cuando la adsorción específica es débil la carga del metal es solo parcialmente compensada por las especies que se encuentran en la capa interna, entonces se establece una capa difusa de iones solvatados con el mismo signo que los específicamente adsorbidos. En cambio, si la adsorción específica es fuerte, la carga de los iones adsorbidos específicamente puede exceder la carga de la superficie del metal, provocando la formación de un plano de iones solvatados de signo contrario a los del IHP, en el OHP.

La base experimental para estos estudios está relacionada al electrodo de Hg porque, como se mencionó en la sección 1.1, es posible, con este metal, medir con facilidad la tensión superficial. La aplicabilidad de la aproximación termodinámica se reduce cuando se encuentran involucradas superficies sólidas^{9,10}.

El modelo de Bockris, Devanathan y Müller¹¹, incluye la presencia de moléculas de agua en la interfase y tiene en cuenta la interacción lateral entre las mismas. Existe una capa de moléculas de agua adyacente al electrodo cuya estructura y orientación dependen de la interacción con la superficie y del campo eléctrico presente en la interfase. En electrolitos como el NaCl los cationes retienen sus capas de solvatación al aproximarse al electrodo, aún cuando éste se encuentra cargado negativamente. Por lo tanto, en el OHP los cationes están separados de la superficie por una o dos moléculas de agua, salvo a potenciales muy negativos. Por el contrario, los aniones interaccionan más débilmente con las moléculas de agua y la distancia de mínima aproximación, como se mencionó anteriormente, se tiene cuando se adsorben específicamente. Una modificación posterior a este modelo, debida a Bockris y Habib, explica el origen del "hombro" observado en las curvas de capacidad diferencial experimentales, a potenciales mas positivos que el pcc, como debido a la repulsión entre los aniones adsorbidos específicamente¹². Por otra parte, estos autores postulan que el incremento en la capacidad, en el lado positivo del "hombro", se origina en la atracción entre estos aniones, debida a fuerzas de dispersión, cuando aumenta la concentración superficial

⁹ A. Frumkin y B. Grigoryev, *Elektrokhimiya*, 8 (1972) 412.

¹⁰ B.E. Conway, en "Atomistic of Fracture", ed. por R.M. Latanision y J.R. Pickens, Plenum Press, Nueva York, 1981, pág. 497.

¹¹ J.O'M. Bockris, M.A.V. Devanathan y K. Muller, *Poc.Roy.Soc.Ser.A*, 274 (1963) 55.

¹² J.O'M. Bockris y M.A. Habib, *J.Res.Inst. Catalysis*, 23 (1975) 47.

de los mismos¹². Se sugiere, además, que debe tenerse en cuenta la presencia, no solo de monómeros de agua en la doble capa, sino también de dímeros¹³. Esto ha sido comprobado experimentalmente por medio de técnicas espectroscópicas¹⁴. Bewick y colaboradores¹⁵, por su parte, postulan estados múltiples para el agua en la doble capa, con una mayor proporción de dímeros orientados¹⁶.

Estos modelos pueden ser aplicados a la evaluación de la relación entre el cubrimiento superficial de una especie orgánica y el potencial. Existen muchos resultados de estudios de adsorción de sustancias orgánicas en los que el máximo de adsorción se encuentra en el potencial de carga cero (por ej. Bockris y Jeng¹⁷) y esto es explicado por el desplazamiento de los dipolos de agua, débilmente unidos al electrodo en el pcc, por parte de las moléculas orgánicas.

El modelo clásico de una interfase definida, con átomos superficiales y moléculas de agua fijos y situados con precisión, debe ser reemplazado por un modelo consistente con los conceptos de la mecánica cuántica. El perfil clásico de potencial en función de la distancia a la superficie del electrodo ha sido reformulado en base a estos conceptos. Cálculos mecanocuánticos fueron llevados a cabo por varios autores^{18,19,20}. En particular, Schmickler y Henderson^{18,19} integraron la ecuación de Poisson y calcularon la capacidad teniendo en cuenta el tamaño finito de los iones. Estos autores suponen que la capacidad debida a los dipolos de agua se suma a la correspondiente a la carga presente en la interfase. También tuvieron en cuenta la contribución al potencial de la doble capa de los electrones libres presentes en el metal. Estos cálculos predicen las diferencias observadas entre las capacidades de metales tales como mercurio y galio.

¹³ J. O'M. Bockris y M.A. Habib, *J.Electroanal.Chem.*, 68 (1976) 367.

¹⁴ M.A. Habib y J.O'M. Bockris, *Langmuir* 2 (1986) 388.

¹⁵ A. Bewick, K. Kunimatsu, J. Robinson y J.W. Russell, *J.Electroanal.Chem.*, 276 (1981) 175.

¹⁶ A. Bewick y B. Anssel, *J.Electroanal.Chem.*, 142 (1982) 327.

¹⁷ J. O'M. Bockris y J. Jeng, *J.Electroanal.Chem.*, Symposium por E. Yeager, 1992.

¹⁸ W. Schmickler y D. Henderson, *J.Phys.Chem.*, 85 (1986) 1.

¹⁹ W. Schmickler y D. Henderson, *Prog.Surf.Sci.*, 22 (1986) 325.

²⁰ J. Goodisman, "Electrochemistry: Theoretical Foundations. Quantum and Statistical Mechanics, Thermodynamics, The Solid State", John Wiley and Sons, Nueva York, 1987, Cap.3.

1.3- Determinación experimental de la capacidad de la doble capa en electrodos sólidos.

1.3.1-Funcionamiento del detector sincrónico.

Un amplificador lock-in es básicamente un instrumento diseñado para medir la amplitud de señales de alterna en presencia de ruido. Consiste de un amplificador de alterna de alta ganancia, un detector sincrónico (también llamado detector sensible a fase) y un filtro pasabajos. El amplificador lock-in mide solamente señales de alterna. Si la experiencia produce señales de continua estas deben ser convertidas a alterna. Este proceso de conversión de una señal de dc a ac se conoce con el nombre de **modulación**; la misma debe llevarse a cabo de tal manera que la información deseada, que en principio se encuentra en la magnitud de un voltaje dc, se exprese en la amplitud de un voltaje de ac. Una forma de llevar a cabo la modulación es multiplicar la señal de continua por una señal de referencia cuadrada o sinusoidal que se toma de un oscilador. Luego, un amplificador de banda ancha o intermedia selecciona y amplifica solamente las señales de alterna, dejando de lado las de continua; el ruido dc que pudiera haber entrado al sistema después de la modulación no es amplificado. Puede limitarse el ancho de banda de este amplificador, de tal manera que solamente la frecuencia de modulación sea amplificada; esto presenta dificultades cuando se producen pequeñas variaciones en la frecuencia de modulación. Estas dificultades pueden ser minimizadas usando el amplificador de banda ancha o intermedia en combinación con un detector sincrónico (DS). El DS toma aquella parte de la señal amplificada que guarda una relación de fase o de cuadratura con una señal de referencia, que se toma del mismo oscilador usado para superponer la modulación; el ruido de ac que aparece a la salida del amplificador es eliminado. Luego, esta señal es **demodulada** por el DS, convirtiéndose nuevamente en una señal de continua. El ruido de ac que pueda aparecer a la salida de la demodulación es atenuado por el filtro pasabajos.

1.3.2-Medida de la capacidad de la doble capa.

Las curvas de capacidad diferencial en función del potencial que se presentan en los capítulos siguientes se llevaron a cabo de la siguiente manera: mientras se barría lentamente el potencial se le superpuso una onda sinusoidal de pequeña amplitud (8 mV pico a pico) y 11 Hz de frecuencia. Usando el DS descripto en la sección 1.3.1 se registró la respuesta en corriente que se encontraba en cuadratura con la señal de referencia, que se tomó del mismo oscilador usado para superponer la modulación al electrodo de trabajo, y luego esta señal fue demodulada por el DS.

La celda electroquímica puede representarse por un circuito donde se combinan en paralelo un capacitor C_{dc} y una resistencia R_{ct} , y,

en serie con estos, una resistencia R_u como se muestra en la FIGURA 1.1. R_u representa la resistencia de la solución entre el extremo del capilar Luggin y el electrodo de trabajo; C_{dc} la capacidad de la doble capa eléctrica y R_{ct} la resistencia de transferencia de carga. Se supone que, cerca del potencial reversible, la relación entre la corriente y el potencial es lineal, entonces, para el caso de difusión plana, R_{ct} puede expresarse como:

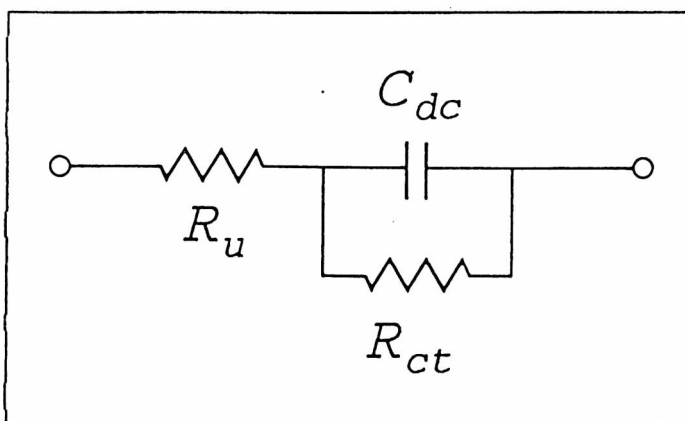


FIGURA 1.1: Circuito equivalente para un proceso electroquímico. C_{dl} : capacidad diferencial de la doble capa, R_u : resistencia de la solución, R_{ct} : resistencia de transferencia de carga.

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF i_0}$$

donde i_0 es la corriente de intercambio, relacionada a la constante de velocidad de la reacción en el equilibrio²¹.

Como la resistencia R_u se compensa electrónicamente por medio de un circuito de realimentación positiva presente en el potenciostato utilizado y $R_{ct} \rightarrow \infty$, es decir no existen reacciones faradaicas en el rango de potenciales en el que se mide, se tiene que la corriente en cuadratura con la señal de modulación es directamente proporcional a C_{dc} ³.

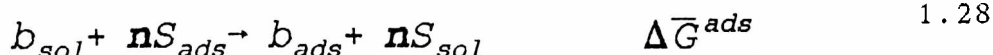
1.4- Electroadsorción

1.4.1- Adsorción sobre electrodos

Para que una especie b , que se encuentra en solución, pueda adsorberse sobre una superficie sólida debe, previamente, desplazar a las moléculas del solvente, s , que se encuentren adsorbidas²¹,
22.

²¹ E. Gileadi, "Electrosorption", ed. por E. Gileadi, Plenum Press, Nueva York, 1967, pág. 1.

²² S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 53 (1974) 335.



La energía libre de adsorción electroquímica, $\Delta \bar{G}^{ads}$, depende de las interacciones $b-b$, $b-M$, $S-M$, y $S-S$. La misma consta, en primera aproximación, de dos términos:

$$\Delta \bar{G}^{ads} = \Delta \bar{G}_b - n\Delta \bar{G}_S \quad 1.29$$

A su vez, para tener en cuenta explícitamente la influencia del campo eléctrico \bar{F} presente en la interfase, $\Delta \bar{G}^{ads}$ puede expresarse aproximadamente como ²¹:

$$\Delta \bar{G}^{ads} = \Delta G^{quim} + \Delta G^{el} \quad 1.30$$

En la ecuación 1.30 el primer término expresa los cambios debidos a las interacciones químicas independientes del campo eléctrico y el segundo término depende de la magnitud del mismo. Esta separación es aproximada debido a que ΔG^{quim} puede variar con \bar{F} ²².

1.4.2 - La isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción son relaciones de equilibrio, a temperatura, presión y variable eléctrica (E o σ^M) constantes, entre las actividades de las especies adsorbidas y las actividades de estas mismas especies en el seno de la solución.

El coeficiente de adsorción, β' , para la ecuación 1.28 puede expresarse como:

$$\beta' = \frac{[a_S^\infty]^n a_b^{ads}}{[a_S^{ads}]^n a_b^\infty} = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}^{ads0}}{RT} \right] \quad 1.31$$

En la ecuación 1.31 los supraíndices ∞ se refieren a las especies en el seno de la solución y $\Delta \bar{G}^{ads0}$ es la variación de energía libre estándar de la reacción 1.28.

²¹ R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 397.

De acuerdo a la ecuación 1.31 la isoterma de adsorción contiene implícitamente al campo eléctrico en la interfase, \bar{F} . La misma debe definirse a \bar{F} constante, cuya magnitud puede expresarse en función de la densidad de carga sobre el metal:

$$\bar{F} = \frac{4\pi\sigma^M}{\epsilon} \quad 1.32$$

donde ϵ es la constante dieléctrica dentro de la doble capa; o en términos de diferencia de potencial a través de la capa interna, $\Delta\Phi_2$ ²² (sección 1.2):

$$\bar{F} = \frac{\Delta\Phi_2}{X_2} \quad 1.33$$

La caída de potencial a través de la capa interna puede expresarse aproximadamente como²²:

$$\Delta\Phi_2 = E - E_{\sigma^M=0} - \Phi_0 \quad 1.34$$

En la ecuación 1.34 Φ_0 es la caída de potencial a través de la capa difusa, que puede calcularse usando la teoría de Gouy-Chapman (sección 1.2), y $E_{\sigma^M=0}$ es el potencial de carga cero en ausencia de adsorbato. La elección de la variable eléctrica depende del énfasis que se ponga en el rol que desempeñan ϵ o X_2 ^{24,25} en la descripción de las propiedades de la capa adsorbida. Sin embargo, la descripción física del fenómeno es equivalente si el análisis se hace a densidad de carga superficial o a potencial constante²⁶.

Las sustancias orgánicas, en general, interaccionan con \bar{F} de forma mas desfavorable que las moléculas de agua y, como resultado,

²⁴ R. Parsons, Rev. Pure Appl. Chem., 7 (1968) 91.

²⁵ B. Damaskin, A. Frumkin y A. Chizhov, J. Electroanal. Chem., 28 (1970) 93.

²⁶ A. De Battisti y S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 48 (1973) 213.

se tiene que las primeras se adsorben a campos mas débiles, esto es, alrededor del pcc. Cuando el campo aumenta los adsorbatos orgánicos son reemplazados por las moléculas del agua, que son mas polarizables²⁷. Puede ocurrir que el potencial de máxima adsorción no coincida con el pcc, esto se debe a que el valor del mismo depende, también, de las interacciones *b-M* y *S-M*.

1.4.3- Tipos de isothermas de adsorción

Se proponen distintos tipos de isothermas de adsorción²⁷: para los casos en que se supone adsorción localizada o adsorción no localizada, con distintos parámetros para describir las interacciones entre especies adsorbidas y entre adsorbato y sustrato, etc.. Los tipos fundamentales se describen en la TABLA 1.1.

TABLA 1.1

	ECUACIÓN DE ESTADO	ISOTERMA
GAS IDEAL BIDIMENSIONAL	$\Pi = \Gamma RT$	$\theta = \beta a^{\infty}$ Henry
CORRECCIÓN POR TAMAÑO MOLECULAR	$\Pi = -RT \Gamma_{MAX} \ln(1 - \Gamma/\Gamma_{MAX})$	$[\theta / (1 - \theta)] = \beta a^{\infty}$ Langmuir
CORRECCIÓN POR INTERACCIÓN ADSORBATO- ADSORBATO	$\Pi = -RT [\Gamma_{MAX} \ln(1 - \Gamma/\Gamma_{MAX}) - 1/2g\Gamma^2]$ $\Pi = RT [\Gamma + B\Gamma^2]$	$[\theta / (1 - \theta)] \exp(-g\theta) = \beta a^{\infty}$ Frumkin $\theta \exp[2B\theta] = \beta a^{\infty}$ Virial

En la tabla 1.1 *B* es el segundo coeficiente del virial, *g* es un parámetro de interacción, Γ_{MAX} es exceso superficial de saturación y $\theta = \Gamma/\Gamma_{MAX}$ es la fracción superficial ocupada por el adsorbato ($0 \leq \theta \leq 1$). Si, bajo las condiciones experimentales, el término $X_N \Gamma_w / X_w$ de la ecuación 1.11 puede desprejarse, la exceso superficial absoluto de la especie orgánica, Γ_N , puede reemplazarse por su exceso superficial relativo, $\Gamma_{N,w}$, calculado a partir de la ecuación 1.18.

Para la condición ideal en que *b* se considera una partícula puntual que no interacciona con sus vecinas, la ecuación de estado

²⁷ D. Schumann, J.Chem.Phys., 64 (1967) 1399.

será la de un gas ideal bidimensional, en la que la presión, P , ha sido reemplazada por la presión superficial, Π , y la concentración es, ahora, una concentración superficial, Γ .

En cambio, si se considera que la especie adsorbida ocupa un volumen finito, pero no interacciona con sus vecinas, se tiene la isoterma de adsorción de Langmuir. Para tener en cuenta la interacción de b con las demás especies adsorbidas, se introduce en la ecuación de estado un término que depende de Γ^2 . En la isoterma de Frumkin el parámetro g expresa la forma en que el incremento del cubrimiento afecta a la energía de adsorción: $g > 0$ indica atracción y $g < 0$ repulsión adsorbato-adsorbato. Cuando $g = 0$ la ecuación de estado se reduce al caso Langmuir. En la ecuación de estado del Virial se agrega un término cuadrático $B\Gamma^2$ a la ecuación de estado del gas ideal bidimensional²⁸. B lleva implícitas correcciones por tamaño finito y por interacciones entre las especies adsorbidas. Si las fuerzas intermoleculares se pueden despreciar, B se reduce al doble del área ocupada por la molécula sobre la superficie. Valores negativos de B indican fuerte atracción adsorbato-adsorbato.

Todas las isotermas se reducen a la de Henry para $\theta \rightarrow 0$.

Todas éstas son formas muy aproximadas de describir una situación que es mucho más compleja. Sin embargo, por ejemplo, la isoterma de Frumkin es suficiente para describir adecuadamente la adsorción de especies orgánicas neutras²²; la ecuación del virial es preferible para el caso de especies iónicas²⁴.

Cuando existan fuertes repulsiones adsorbato-adsorbato, la más adecuada es la del virial, aún en el caso de especies orgánicas neutras²⁶.

1.4.4-Estados de referencia

En la comparación cualitativa de los valores de los parámetros derivados de distintas isotermas de adsorción debe tenerse en cuenta la elección de los estados de referencia²⁹. Por ejemplo, para el caso en que el comportamiento se ajusta al de una isoterma de Frumkin, de acuerdo a la Tabla 1.1 puede escribirse:

$$[\theta/(1-\theta)] \exp(-g\theta) = \beta a_b^\infty \quad 1.35$$

Si las concentraciones superficiales se expresan en términos de fracciones molares x_i^{ads} , para el caso en que $n=1$ se tiene para el coeficiente de adsorción (ecuación 1.31):

²⁸ R. Parsons, Soviet Electrochemistry, Vol.1, Consultants Bureau, Nueva York, 1961, pág. 18.

²⁹ J. Jastrzebska, M. Jurkiewicz-Herbich y S. Trasatti, J. Electroanal.Chem., 216 (1987) 21.

$$\beta' = \frac{a_s^\infty \gamma_b^{ads} X_b^{ads}}{a_b^\infty \gamma_s^{ads} X_s^{ads}} \quad 1.36$$

En la ecuación 1.36 los γ_i son los coeficientes de actividad. Si se comparan las ecuaciones 1.35 y 1.36 se llega a que²⁹:

$$\exp(-g\theta) = \gamma_b^{ads} / \gamma_s^{ads} \quad 1.37$$

y

$$\beta = \beta' / a_s^\infty \quad 1.38$$

Cuando se usa la ecuación de Frumkin es usual graficar $\ln[\theta/(1-\theta)]$ vs. θ y extrapolar a $\theta=0$. En el límite cuando $\theta \rightarrow 0$, $X_b^{ads} \rightarrow 0$ (y $C_b^\infty \rightarrow 0$) y, a partir de la ecuación 1.37, se puede ver que $\gamma_b^{ads} / \gamma_s^{ads} \rightarrow 1$, además $a_s^\infty \rightarrow C_s^\infty$. Por lo tanto a partir de la ecuación 1.38 se tiene que:

$$\beta_{\theta=0} = \beta' / C_s^\infty \quad 1.39$$

La extrapolación implica que el estado de referencia para S adsorbido es el solvente puro y para el adsorbato es el estado hipotético ideal $X_b^{ads} = 1$, con una interacción lateral correspondiente a una distancia infinita entre las moléculas²⁹. El estado de referencia para S en la solución es el solvente puro y para el soluto es una solución hipotética ideal $X_b^\infty = 1$, en la cual el entorno de cada molécula es el mismo que a dilución infinita³⁰.

1.5- Otras técnicas electroquímicas para el estudio de la interfase electrodo-solución.

A continuación se describen brevemente tres de estas técnicas: voltamperometría cíclica, voltamperometría de corriente alterna y técnicas de pulsos de potencial.

³⁰ P. Nikitas, J. Electroanal. Chem., 170 (1984) 333.

1.5.1-Voltamperometría cíclica

En esta técnica, se aplica al electrodo de trabajo un barrido de potencial triangular, a una velocidad constante v , entre dos límites, E_c (catódico) y E_a (anódico); este perfil se presenta en la FIGURA 1.2. Se registra, entonces, la corriente en función del tiempo t (el eje de tiempo es también un eje de potencial). En el voltamperograma comúnmente se observan varios picos, siguiendo la aparición o desaparición de los mismos, al variar los límites de potencial y la velocidad de barrido, es posible

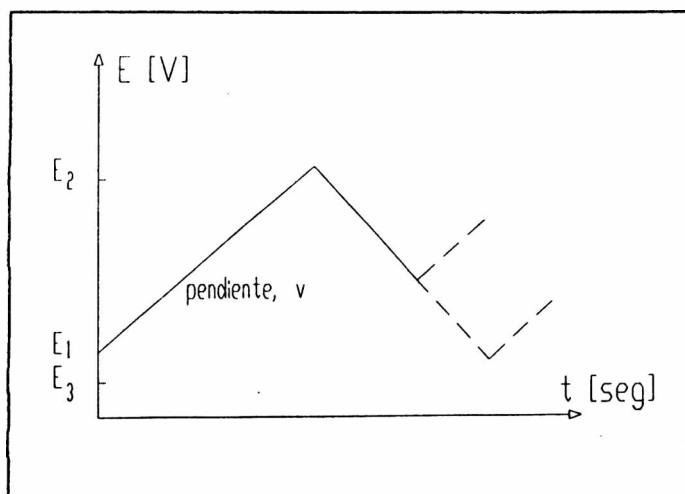


FIGURA 1.2: Perfil de potencial-tiempo para una experiencia de voltamperometría cíclica.

determinar la relación entre los distintos procesos representados por estos picos. Además, a partir de la dependencia de las corrientes en los máximos puede determinarse la influencia de la adsorción o difusión sobre estos procesos. Estas medidas también permiten identificar numerosos mecanismos de reacción y determinar los parámetros cinéticos^{1,3}. La aplicación de las distintas pruebas para detectar mecanismos de reacción debe hacerse sobre un amplio rango de velocidades de barrido (preferentemente por lo menos dos órdenes de magnitud) para evitar conclusiones erróneas. En adelante, los distintos casos se describirán tomando como ejemplo una reacción de reducción, la extensión a una reacción de oxidación es directa.

Se considera que un proceso es reversible cuando la velocidad de transferencia de electrones, a todos los potenciales, es considerablemente mayor que la velocidad de transferencia de masa y, por lo tanto, las concentraciones superficiales pueden calcularse por medio de la ecuación de Nernst. Se toma como ejemplo el proceso reversible $O_x + ne^- \rightarrow R_{red}$, y se supone que inicialmente sólo O_x está presente en la solución. Si se aplica un barrido lineal de potencial muy lento, el voltamperograma que se registre tendrá el aspecto de una curva I vs. E de estado estacionario¹. Sin embargo, si se incrementa la velocidad de barrido, v , se observa la aparición de un pico de corriente, cuya altura crece a medida que esta velocidad se incrementa.

Las concentraciones más allá de una cierta distancia del electrodo se mantienen uniformes por convección; en la región cercana al electrodo, conocida como capa difusional de Nernst, los gradientes de concentración son esencialmente lineales^{1,3}. La relación entre

las concentraciones superficiales del reactivo y el producto, $C^{\circ}_{Ox}/C^{\circ}_{Red}$, para una reacción reversible está dada por la ecuación de Nernst y, por lo tanto, cuando se alcanza el potencial al cual O_x se reduce, y, a medida que el potencial se hace mas negativo, C°_{Ox} decrece progresivamente, mientras que el gradiente de concentración y la corriente se incrementan. Una vez que este gradiente se establece, el mismo no permanece constante sino que se relaja (decrece) debido a la difusión. Sin embargo, al mismo tiempo el potencial del electrodo está cambiando y C°_{Ox} sigue decreciendo, hasta que se hace cero. Entonces, el gradiente y la corriente comienzan a decrecer debido a los efectos de relajación. Este comportamiento da lugar a un pico en el voltamperograma. Se observa que la corriente en el máximo del pico crece con la velocidad de barrido del potencial, v , al incrementarse los gradientes de concentración, debido a una menor escala de tiempo de la experiencia (menor relajación). Cuando la dirección de barrido del potencial se invierte, hay una concentración significativa de R_{ed} cerca del electrodo, en realidad R_{ed} sigue formándose hasta que E se aproxima al potencial reversible nuevamente, donde R_{ed} comienza a reoxidarse a O_x y una corriente fluye. Al cambiar el potencial, C°_{Red} disminuye hasta que se hace cero y, por razones análogas a las que se dieron para explicar el pico del barrido catódico, se observa un pico de signo opuesto en el voltamperograma.

Para determinar exactamente la forma del voltamperograma es necesario resolver, con las condiciones de contorno apropiadas, las ecuaciones correspondientes a la segunda ley de Fick^{1,3}. La solución, para el caso de difusión plana semiinfinita da como resultado, para 25°C:

$$I_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} C_{Ox}^{\infty} D^{1/2} v^{1/2} \quad 1.40$$

La anterior se conoce con el nombre de ecuación de Randles-Sevcik. I_p ($A \text{ cm}^{-2}$) es la densidad de corriente en el máximo del pico, v (Vseg⁻¹) la velocidad de barrido del potencial, D ($\text{cm}^2 \text{ seg}^{-1}$) el coeficiente de difusión y C_{Ox}^{∞} la concentración de O_x en el seno de la solución (mol cm^{-3}). Por lo tanto, I_p es proporcional a la raíz cuadrada de v , a la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución y a la raíz cuadrada de su coeficiente de difusión.

Cuando O_x y R_{ed} se adsorben, si se considera que sólo las especies adsorbidas son electroactivas y si el proceso de transferencia de carga es reversible se encuentra que el potencial del pico anódico es igual al potencial del pico catódico y que ambos picos son simétricos. Los valores de I_p , potencial del máximo de corriente, y ancho del pico dependen del tipo de isoterma de adsorción y de la fuerza relativa con que se adsorben reactivo y producto. Si la adsorción de las especies puede describirse por la isoterma de

Langmuir, I_p para el pico catódico está dada por:

$$|I_p| = \frac{n^2 F^2 \Gamma_{Ox} v}{4 R T} \quad 1.41$$

donde Γ_{Ox} es el exceso superficial de Ox antes de comenzar el ciclo. El área bajo el pico catódico, Q , corresponde a la carga asociada con la reducción de la película adsorbida de Ox ; ello permite determinar el exceso superficial de la especie:

$$\Gamma_{Ox} = |Q/nF| \quad 1.42$$

Cuando el proceso no es reversible la forma del voltamperograma cambia. Para el caso cuasi-irreversible se observa que los picos son asimétricos y los potenciales de los máximos de corriente no coinciden. Para el caso en que el mismo es irreversible el pico catódico no es simétrico y no se observa pico anódico^{31,32}.

Aquí se supuso que sólo las especies adsorbidas o las especies en solución son electroactivas, un caso más general se tiene cuando lo son ambas³³.

Se considerará aquí el caso de una reacción reversible en la que el reactivo o el producto se adsorben, pero no ambos. Para el caso de la reacción $Ox + ne^- \rightarrow R_{ed}$, en la que R_{ed} se adsorbe fuertemente sobre la superficie del electrodo, se observa la aparición de un prepico, que da cuenta de la reducción de Ox proveniente de la solución para dar R_{ed} adsorbido. Este pico aparece a potenciales mas positivos que el pico controlado por difusión, porque la energía libre de adsorción de R_{ed} hace que la reducción ocurra con mayor facilidad a R_{ed} adsorbido que a la correspondiente especie en solución³³. El pico controlado por difusión tiene forma similar al que se observaría en ausencia de adsorción, sólo es afectado por la disminución de concentración de Ox debido a su reducción a R_{ed} adsorbido. Cuanto mayor es el coeficiente de adsorción β para el estado reducido, mayor es la separación de potencial entre el pico y el prepico. Como la corriente en el máximo del prepico, $I_{p ads}$, crece linealmente con v , mientras que para el pico controlado por difusión, $I_{p dif}$ varía linealmente con $v^{1/2}$, la relación $I_{p ads}/I_{p dif}$ crece con v . Por otra parte, esta relación decrece al aumentar

³¹ E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 52 (1974) 355, 395.

³² S. Srinivasan y E. Gileadi, Electrochim. Acta, 11 (1966) 321.

³³ R. Wopschall e I. Shain, Anal. Chem., 39 (13) (1967) 1514.

C_{Ox}^{**} .

En el caso en que el reactivo se adsorba fuertemente, se observa un pico, a potenciales más negativos que el máximo del pico controlado por difusión, debido a la mayor estabilidad de O_x adsorbido respecto de la correspondiente especie en solución.

Cuando el reactivo se adsorbe débilmente no se observan picos separados para la reducción especies adsorbidas y especies en solución, respectivamente. El efecto neto es un aumento en la intensidad del pico catódico, en comparación con la observada en ausencia de adsorción, debido a que ambas especies contribuyen a la corriente. Como en el caso de adsorción fuerte, la contribución relativa de O_x adsorbido crece con v . En el límite de altas velocidades I_p es proporcional a v , mientras que a muy bajas velocidades I_p es proporcional a $v^{1/2}$. También en este caso como en el de adsorción fuerte, la contribución relativa del efecto de adsorción decrece con el aumento de C_{Ox}^{**} . Si el producto se adsorbe débilmente se incrementa la corriente del pico anódico con respecto a la que se espera en ausencia de adsorción.

1.5.2-Voltamperometría de corriente alterna

En esta técnica se superpone una perturbación sinusoidal, de pequeña amplitud (< 10 mV pico a pico) al electrodo de trabajo, mientras se barre lentamente el potencial. Con un detector sensible a fase (Sección 1.3.1) se registra las respuestas en fase y cuadratura con la señal de modulación. Cabe aclarar aquí que los potenciales de los picos no son exactamente iguales a los correspondiente valores de equilibrio porque el sistema no se halla bajo condiciones estacionarias.

Algunas de las ventajas de esta técnica son su gran precisión y su sensibilidad a corrientes faradaicas, menor influencia en la respuesta de los efectos de carga de la doble capa y en algunos casos buena selectividad para seguir mecanismos de reacciones químicas³⁴.

1.5.3-Técnicas de pulsos de potencial

En las técnicas de pulsos el potencial del electrodo de trabajo se cambia instantáneamente y se registra la respuesta en corriente o carga en función del tiempo. Estas técnicas se conocen, respectivamente, con los nombres de cronoamperometría y cronocoulombimetría y pueden ser empleadas para la evaluación de datos cinéticos de reacciones heterogéneas rápidas³⁴ y también para

³⁴- H. Gerischer y W. Vielstich, Z.Physik.Chem., 3 (1955) 16.
- P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Wiley-Interscience, Nueva York, 1954, cap. 4.

el estudio de la adsorción de especies electroactivas³⁵. Por otra parte, es posible estudiar con ellas procesos de formación de fases sólidas, por ejemplo deposición de metales, corrosión³, etc.

-Cronoamperometría:

Se considera, por ejemplo, una reacción del tipo $O_x + ne^- \rightarrow R_{red}$ a la que se aplica una perturbación con un perfil de potencial-tiempo como el que se muestra en la FIGURA 1.3; E_1

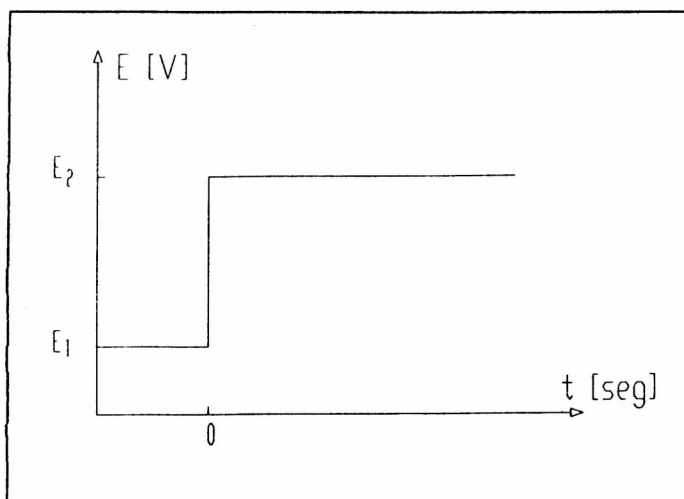


FIGURA 1.3: Perfil de potencial-tiempo para una experiencia de cronoamperometría.

se elige de tal manera que no tenga lugar la reducción de O_x u otra reacción electroquímica. A $t=0$ el potencial se cambia instantáneamente a E_2 , donde la reducción O_x de tiene lugar a una velocidad controlada por la difusión de esta especie. Si se resuelve la segunda ley de Fick con las condiciones de contorno apropiadas, para el caso de difusión plana se llega a la ecuación de Cottrell³:

$$|I| = \frac{nF D^2 C_{Ox}^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad 1.43$$

Un gráfico de I vs. $t^{1/2}$ debe ser lineal y pasar por el origen (esto frecuentemente se usa como prueba del control difusional de la reacción³), D puede evaluarse a partir de la pendiente de la recta.

Cuando las constantes de velocidad para la reacción son pequeñas, la concentración superficial de O_x no cambia significativamente (<1%) por la imposición del pulso y la medida es esencialmente de estado estacionario.

En el caso en que el control es mixto el flujo de O_x hacia la superficie está dado por la primera ley de Fick. A $t=0$ la densidad de corriente está controlada cinéticamente y a partir de su valor puede evaluarse la constante de velocidad para la reacción³. Por varias razones $I_{t=0}$ no puede determinarse directamente, estas

³⁵ M.J. Weaver y F.C. Anson, J.Electroanal.Chem., 60 (1975) 19.

razones son: i) el potencioestado toma un tiempo finito en alcanzar E_2 (FIGURA 1.3); ii) el equipamiento para registrar la respuesta en corriente (ej. osciloscopio) también toma un tiempo finito y iii) la presencia del proceso de carga de la doble capa eléctrica. Es necesario, entonces, utilizar un método de extrapolación lineal para evaluar $t=0$. Otra posibilidad consiste en utilizar una computadora con un sistema de adquisición de datos apropiado para obtener los transitorios I vs. t , ajustar los mismos a la solución de la segunda ley de Fick para un pulso bajo condiciones de control mixto y de allí evaluar las constantes de velocidad³⁶.

-Cronocoulombimetría

La carga Q , obtenida por integración electrónica, se registra en función de t . La ventaja de esta técnica sobre la de cronoamperometría es que Q retiene, a tiempos largos, información acerca del valor de la corriente a tiempos cortos. A tiempos cortos, Q también se ve distorsionada por el proceso de carga de la doble capa, pero su influencia sobre la carga total se hace despreciable rápidamente. Los valores de las constantes pueden, entonces, evaluarse a partir de datos adquiridos a tiempos más largos. Ello permite determinar constantes de velocidad un orden de magnitud mayores que las que pueden evaluarse a partir de datos de cronoamperometría³⁶.

³⁶ -J.H. Christie, G. Lauer y R.A. Osteryoung, J.Electroanal.Chem., 7 (1964) 60.

- J.H. Christie, G. Lauer, R.A. Osteryoung y F.C. Anson, Anal.Chem., 35 (1963) 1979.

2-TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA INTERFASE ELECTRODO-SOLUCIÓN

2.1-Introducción

Las técnicas convencionales para el estudio de la interfase electroquímica consisten, en general, en la caracterización termodinámica del sistema junto con el estudio de la respuesta a perturbaciones de su estado de equilibrio como función del potencial, la corriente o la carga (capítulo 1). Estas técnicas pueden llegar a ser muy sensibles a las propiedades microscópicas de la interfase, pudiendo detectar hasta fracciones de monocapas adsorbidas¹. La dificultad reside en que, a pesar de la elevada sensibilidad, carecen de especificidad molecular.

La electroadsorción de especies sobre la superficie de un electrodo da lugar a grandes cambios químicos en las especies involucradas, para poder determinar la naturaleza de estos cambios es necesario aplicar técnicas espectroscópicas directas, complementadas por técnicas electroquímicas convencionales. Con estas técnicas espectroscópicas es posible determinar, por ejemplo, la orientación u ordenamiento de las especies adsorbidas, la naturaleza de los sitios de adsorción o de las interacciones adsorbato-sustrato; también, obtener información directa acerca de los perfiles de concentración en función del tiempo de los productos o intermediarios de reacción.

A continuación se describen brevemente algunas de estas técnicas, que intentan profundizar los conocimientos que se tienen sobre las interfases cargadas.

2.2-Técnicas espectroscópicas ex-situ en electroquímica.

Una de las ventajas de estos métodos es, además de su variedad, la exactitud que puede lograrse en la determinación de distintas propiedades. Las técnicas espectroscópicas más usadas para caracterizar superficies en ultraalto vacío (UAV) requieren el uso de haces de electrones, iones o átomos. Estas partículas tienen distancias de propagación muy cortas en fases condensadas, por lo que sólo pueden ser usadas para experiencias ex-situ. La pregunta crítica es, entonces, si el electrodo puede ser transferido desde la celda electroquímica a la cámara de UAV, o viceversa, sin una reestructuración sustancial de la superficie, cambios químicos o contaminación. Diversos métodos han sido desarrollados para minimizar algunas de estas dificultades^{2,3}.

¹ A.J. Bard y L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamental and Applications", John Wiley and Sons, Nueva York, 1980.

² E. Yeager, Surf.Sci., 101 (1980) 1.

A. T. Hubbard y colaboradores estudiaron la adsorción de un gran número de moléculas orgánicas sobre monocristales de Pt empleando algunas de estas técnicas⁴. Los estudios comprendieron, entre otros, la determinación de las isotermas de adsorción por medio de espectroscopía Auger, extendiendo su aplicación a concentraciones del adsorbato (muy bajas o muy altas) que se encuentran fuera del rango en que son aplicables técnicas electroquímicas convencionales. La técnica de difracción de electrones de baja energía (LEED) permitió estudiar el ordenamiento de la especie adsorbidas sobre la superficie. Los espectros vibracionales de los adsorbatos, obtenidos con gran sensibilidad por EELS, permitieron profundizar los conocimientos que se tenían sobre la estructura molecular de los mismos y el modo en que se unen a la superficie. Luego de la caracterización por las técnicas de UAV mencionadas, el electrodo se volvió a colocar en presencia de la solución y se encontró que la aplicación las mismas no había alterado la composición ni las propiedades electroquímicas de la capa adsorbida.

Las técnicas ex-situ mencionadas y otras, como XPS, UPS, determinación de la función trabajo, etc. han sido empleadas con éxito para el estudio de deposición de metales⁵, subpotencial, electrocromismo en películas de óxidos metálicos⁵, cambios estructurales inducidos por ciclos de oxidación-reducción y otros fenómenos de reconstrucción⁶, adsorción de haluros⁷, etc.

2.3-Técnicas espectroscópicas in-situ en electroquímica.

Estas medidas no dan lugar a las incertezas de las técnicas ex-situ como consecuencia del cambio de estructura de la interfase durante la transferencia a la cámara de UAV.

La información que puede obtenerse comprende:

a) espectros de los intermediarios o productos que se encuentran tanto en la superficie del electrodo como en la capa difusional, usando Espectroscopía de Reflectancia Externa, Interna o de Transmisión, esta última a través de electrodos

³ P.N. Ross, Surf.Sci., 102 (1981) 463.

⁴ G. Salaita, L. Laguren-Davidson, F. Lu, N. Walton, E. Wellner, D. Stern, N. Batina, D. Frank, C. Lin, C. Benton y A.T. Hubbard, J.Electroanal.Chem., 245 (1988) 253.

⁵ R. Kotz, "Photoelectron Spectroscopy (XPS and UPS) of Electrode Surfaces", en "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", ed. por C. Gutiérrez y C. Melendres, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1990, pág. 409.

⁶ D.M. Kolb y J. Schneider, Electrochim. Acta., 31 (1986) 929.

⁷ R.F. Laane y A.T. Hubbard, J.Phys.Chem., 79 (1975) 808.

ópticamente transparentes (capítulo 3), espectroscopía Raman⁸, Mössbauer⁹ o Resonancia de Espín Electrónico¹⁰.

b) la dependencia con el tiempo de las concentraciones de intermediarios, reactivos o productos de reacción a partir de medidas que usan las técnicas mencionadas en el punto a).

c) variación de las constantes ópticas de la interfase a las longitudes de onda del infrarrojo¹⁴, el visible o el ultravioleta como función del tiempo o el potencial usando métodos de Reflectancia Externa, que se describen con más detalle en el capítulo 3, o Elipsometría¹¹.

Para un haz de luz polarizado en un plano, es posible descomponer al vector eléctrico en sus componentes paralela (p) y perpendicular al plano de incidencia (s), respectivamente. Si estas dos componentes son de la misma frecuencia pero diferente fase y amplitud se dice que el haz está elípticamente polarizado. En la técnica de Elipsometría¹¹ se hace incidir sobre una superficie reflejante, con un ángulo oblicuo, luz polarizada en un plano, y se mide el cambio en la polarización de la luz luego de la reflexión. El estado de polarización elíptica se caracteriza por dos parámetros, ψ y Δ ; $\tan \psi$ es la relación entre las amplitudes de las componentes p y s del vector eléctrico y Δ es la diferencia de fase entre estas componentes. Luego de la reflexión en la superficie estos dos parámetros cambian y estos cambios pueden relacionarse a cambios en las propiedades ópticas de la interfase. Si la superficie del electrodo está cubierta por una película, estos cambios pueden dar información sobre el espesor de la misma, sus propiedades ópticas y electrónicas. La técnica es lo suficientemente sensible como para seguir la formación de fracciones de monocapas adsorbidas; sin embargo, el modelo óptico simple de tres capas homogéneas que se aplica en la interpretación de los resultados experimentales es adecuado en ciertos casos, como por ejemplo para explicar el comportamiento de películas pasivantes sobre metales^{12,13}.

⁸ M. Fleischmann e I.R. Hill, en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", ed. por G. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway y E. Yeager, 8 (1985) 373.

⁹ D.A. Scherson, S.B. Yao, E.B. Yeager, J. Eldridge, M.E. Kordesch y R.W. Hoffman, J.Electroanal.Chem., 150 (1983) 535.,

¹⁰ B. Kastening, en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", ed. por R.G. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway y E. Yeager, 8 (1984) 433.

¹¹ R. Greef, en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", ed. por G. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway y E. Yeager, 8 (1984) 339.

¹² B.D. Cahan, Surf. Sci., 56 (1976) 354.

La espectroscopía IR in-situ es útil para la identificación de especies adsorbidas y para conocer su entorno y orientación en electrodos metálicos y semiconductores¹⁴. A partir de su aplicación al estudio de estos sistemas surgen dos limitaciones: i) la atenuación considerable del haz de luz debido a la absorción por parte del solvente (especialmente H₂O) y ii) la gran sensibilidad que se requiere para la detección de submonocapas de especies adsorbidas (concentraciones tan bajas como 10¹⁴ o 10¹⁵ especies por cm²), muy difíciles de detectar por los espectrómetros convencionales. Estas dificultades han sido minimizadas con el desarrollo varias técnicas que implican la elección del modo de reflexión (interno o externo) y del tipo de espectrómetro (dispersivo o transformada de Fourier). Estas técnicas han sido aplicadas con éxito, por ejemplo, para la identificación de las especies producidas por la oxidación de moléculas orgánicas pequeñas sobre electrodos de metales nobles, de interés en el campo de la electrocatálisis¹⁵, etc.

La espectroscopía Raman de especies en la interfase electrodo-electrolito requiere detectores muy sensibles o superficies que presenten efecto Raman potenciado (SERS), principalmente Ag, Cu y Au; en estas superficies la señal de dispersión aparece amplificada por un factor de hasta $1,0 \times 10^5$. Una de las ventajas es la transparencia de la mayoría de los electrolitos en el visible. El desarrollo de espectrómetros Raman con transformada de Fourier permiten reducir efectos de procesos fotoquímicos o de calentamiento de la muestra, debido a que emplean lasers con menores energías fotónicas que los que se emplean en la espectroscopía Raman convencional. Esta técnica es, en cierta forma, complementaria de la técnica IR para registrar espectros vibracionales de las especies adsorbidas.

La Resonancia de Espín Electrónico¹⁰ ha sido usada, por ejemplo, para la detección de radicales libres en la fase del electrolito y en la superficie del electrodo.

La Microscopía de Efecto Túnel (STM), basada en el efecto túnel electrónico, permite obtener la topografía de una superficie sólida (metálica o semiconductor) a nivel atómico, bajo condiciones no destructivas del especimen¹⁶. Su gran

¹³ D.J. Wheeler, B.D. Cahan, C.T. Chen y E. Yeager, en "Passivity of Metals", ed. por R.P. Frankenthal y J. Kruger, The Electrochemical Society, Princeton, Nueva Jersey, 1978, pág.546.

¹⁴ A. Bewick y B.S. Pons, "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", ed. por R.H.J. Clark y R.E. Hester, Wiley Heydon, 1985, vol. 12, cap. 1.

¹⁵ "Application to Electrocatalysis of EMIRS (Electrochemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy) and Related Techniques", B. Beden, en "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", ed. por C. Gutiérrez y C. Melendres, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1990, pág.103.

¹⁶ - G. Binnig y H. Rohrer, Surf.Sci., 126 (1983) 236.
- G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y W. Weibel, Appl.Phys.Lett., 40 (1982) 178; Phys.Rev.Lett., 50 (1983) 120.

potencialidad y versatilidad la hace una técnica promisoría para obtener información directa sobre propiedades estructurales y de reactividad de estos materiales, que hasta su desarrollo, solo eran accesibles por métodos indirectos¹⁷. Recientemente se ha desarrollado esta técnica para el estudio in-situ de la interfase electroquímica¹⁸, la misma es capaz de obtener la topografía a escala de nm de la superficie de diferentes electrodos inmersos en soluciones electrolíticas. Debido a que tanto la punta como el sustrato están inmersos en la solución, los procesos faradaicos tienen lugar sobre ambas superficies y la corriente resultante es la suma de la corriente de túnel y la corriente faradaica. Es posible separar ambas contribuciones controlando en forma independiente la unidad de STM y minimizando las corrientes faradaicas¹⁷.

Otras técnicas in-situ no mencionadas hasta aquí, que también permiten obtener información sobre la interfase electroquímica a nivel molecular son : Epectroscopía de Plasmones Superficiales¹⁹, Espectroscopía de Rayos X²⁰, etc.

¹⁷ A.J. Arvia, " Electrochemical Applications of Scanning Tunneling Microscopy", en "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", ed. por C. Gutiérrez y C. Melendres, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1990, pag. 449.

¹⁸ P. Lustenberger, H. Rohrer, P. Cristoph y H. Siegenthaler, J.Electroanal.Chem., 243 (1988) 225.

¹⁹ A. Otto, Surf.Sci., 101 (1980) 99.

²⁰ M. Fleischmann y B. Mao, J.Electroanal.Chem., 247 (1988) 297.

1.3-ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA EXTERNA ESPECULAR APLICADA AL ESTUDIO DE LA INTERFASE ELECTROQUÍMICA

3.1 - Teoría de la reflexión de la luz

3.1.1- Constantes ópticas

Para el caso de una onda electromagnética plana, que se transmite en la dirección z a través de un medio homogéneo que no absorbe radiación, el valor instantáneo del vector campo eléctrico está dado por la solución de las ecuaciones de Maxwell¹:

$$\vec{E} = E_0 \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{r} \right) \right] \quad 3.1$$

donde E_0 es la amplitud de la onda, $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular, \vec{r} es el vector posición referido a un sistema de coordenadas arbitrario, \vec{s} es un vector unitario en la dirección de propagación, t es el tiempo y λ es la longitud de onda en el vacío. El índice de refracción del medio, n , se define por:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon\mu} \quad 3.2$$

donde v es la velocidad de la luz en el vacío, v es la velocidad de fase de la onda en el medio, ϵ y μ son, respectivamente, la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética del material.

Si el medio absorbe radiación, la amplitud del vector eléctrico decaerá exponencialmente con la distancia recorrida por la onda:

$$\vec{E} = \left[E_0 \exp \left(-\frac{2\pi k}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{r} \right) \right] \exp i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{r} \right) \quad 3.3$$

¹ M. Born y E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, 4ta. Edición, Nueva York, 1970.

donde $k \geq 0$ es el coeficiente de extinción. Por analogía con la ecuación 3.1, el índice de refracción se define como:

$$\hat{n} = n - ik \quad 3.4$$

En un medio que absorbe radiación la constante dieléctrica es también compleja y puede escribirse como:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad 3.5$$

donde ϵ' y ϵ'' son, respectivamente, la parte real y la parte imaginaria de $\hat{\epsilon}$. Entonces:

$$\hat{n} = \sqrt{\mu \hat{\epsilon}} \quad 3.6$$

y como la permeabilidad magnética es, en general, un número real:

$$\epsilon' = \frac{(n^2 - k^2)}{\mu} \quad 3.7$$

$$\epsilon'' = \frac{2nk}{\mu} \quad 3.8$$

La permeabilidad μ usualmente se considera igual a 1 en el rango de frecuencias ópticas.

Las propiedades ópticas de cada fase estarán completamente especificadas por un juego de constantes ópticas: μ , n y k (o ϵ' , ϵ'' y μ).

3.1.2- Coeficientes de reflexión de Fresnel

Cuando una onda electromagnética se encuentra con una interfase a su paso, la luz es en parte reflejada y en parte transmitida. El coeficiente de reflexión de Fresnel se define como la relación entre las amplitudes del vector eléctrico de la onda reflejada (r) e incidente (i), respectivamente:

$$\hat{r} = \frac{E_0^r}{E_0^i} \quad 3.9$$

Este coeficiente es función del ángulo de incidencia y de la polarización de la luz, que se define por la dirección del vector eléctrico (paralelo (\parallel) o perpendicular (\perp)) con respecto al plano de incidencia que contiene a los haces incidente y reflejado (FIGURA 3.1).

En una primera aproximación la interfase electrodo-electrolito puede ser descrita en términos de un sistema de dos fases homogéneas, isotrópicas y semiinfinitas: el electrodo

transparente y el sustrato libre de películas superficiales; esto se muestra en la FIGURA 3.1, donde la fase 1 es el electrolito y la fase 3 el electrodo. Para este sistema los coeficientes de reflexión de Fresnel están dados por ²:

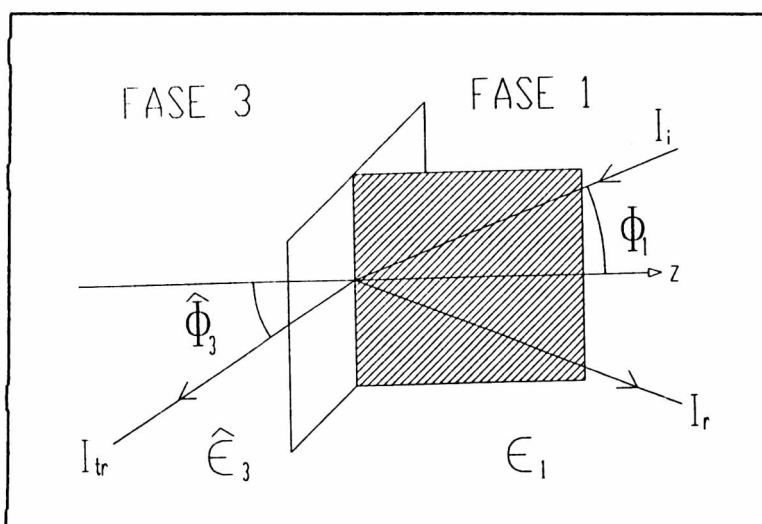


FIGURA 3.1. Reflexión en el límite entre dos fases: 1 (electrolito) y 3 (electrodo). I_i, I_r e I_{tr} : intensidades incidente, reflejada y transmitida, respectivamente. ϵ_i : constante dieléctrica de la fase i .

² W. Plieth, en "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", Ed. C. Gutiérrez y C. Melendres, Kluwer Academic Publishers, pág. 223, 1990.

$$\hat{f}_{\perp 1,3} = \frac{n_1 \cos \hat{\phi}_1 - \hat{n}_3 \cos \hat{\phi}_3}{n_1 \cos \hat{\phi}_1 + \hat{n}_3 \cos \hat{\phi}_3} \quad 3.10$$

$$\hat{f}_{\parallel 1,3} = \frac{\hat{n}_3 \cos \hat{\phi}_1 - n_1 \cos \hat{\phi}_3}{\hat{n}_3 \cos \hat{\phi}_1 + n_1 \cos \hat{\phi}_3} \quad 3.11$$

ϕ_1 y $\hat{\phi}_3$ son los ángulos de incidencia y refracción; n_1 y \hat{n}_3 son los índices de refracción del electrolito y del electrodo, respectivamente.

Se supone que la permeabilidad es unitaria y que el electrolito se comporta como un dieléctrico transparente, es decir $k_1=0$.

Cuando se genera una película superficial isotrópica, de espesor uniforme, se obtiene un sistema estratificado de tres fases (FIGURA 3.2). El coeficiente de reflexión de Fresnel, $\hat{f}_{1,2,3}$, está dado por:

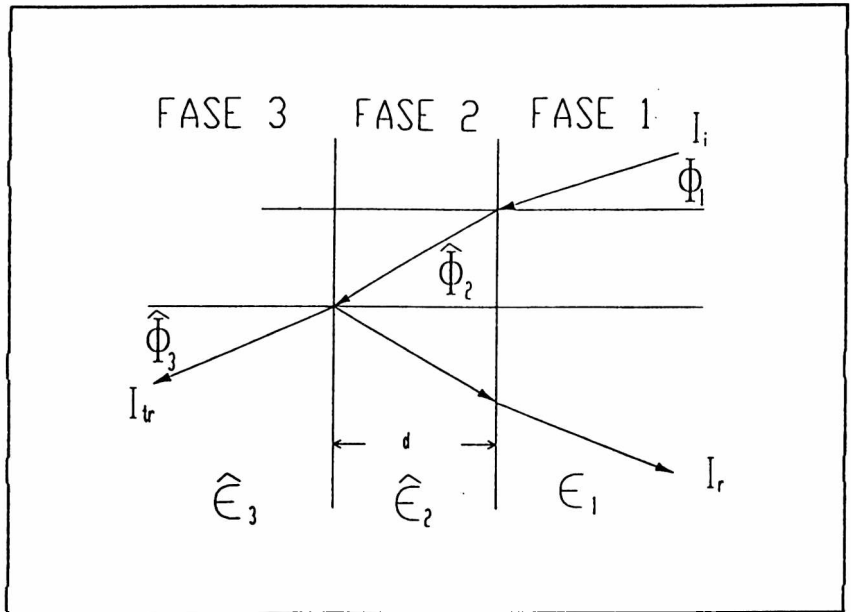


FIGURA 3.2: Reflexión en un sistema con una película intermedia (2) de espesor d .

$$\hat{f}_{1,2,3} = \frac{\hat{f}_{1,2} + \hat{f}_{2,3} \exp\left(\frac{-i4\pi d \hat{n}_2 \cos \hat{\phi}_2}{\lambda}\right)}{1 + \hat{f}_{1,2} \hat{f}_{2,3} \exp\left(\frac{-i4\pi d \hat{n}_2 \cos \hat{\phi}_2}{\lambda}\right)} \quad 3.12$$

donde el subíndice 2 se refiere a la película superficial de espesor d . Esta película puede estar constituida por iones adsorbidos específicamente, reactivos, intermediarios o

productos de una reacción química, un óxido superficial o una capa delgada del metal cuyas propiedades ópticas han sido perturbadas por la aplicación de un campo eléctrico externo.

3.1.3- Modos de reflexión

En el modo de reflexión interno el haz de luz incide, con un ángulo mayor que el ángulo crítico, sobre un electrodo que consiste en una lámina metálica o semiconductor delgada depositada sobre un sustrato transparente. La incidencia tiene lugar desde el lado de la interfase correspondiente al electrodo. La onda evanescente originada en esta interfase penetra en la solución electrolítica una distancia que es del orden de una fracción de la longitud de onda, por lo tanto, este modo tiene la ventaja de poder ser usado en los casos en que la solución absorbe radiación.

En cambio, en el modo de reflexión externo la incidencia del haz de luz tiene lugar desde el lado de la interfase correspondiente al electrolito por lo que no existen restricciones en cuanto al espesor del electrodo de trabajo y cualquier tipo de superficie puede ser investigada.

3.1.4-Teoría de aproximación lineal de McIntyre y Aspnes

Se define R como el producto de \hat{f} por su conjugado complejo:

3.13

$$R = \hat{f} \hat{f}^*$$

En la práctica, usualmente no es posible medir reflectancias absolutas ya que en el dispositivo experimental se producen pérdidas de energía por reflexión en las ventanas de la celda, absorción por parte del entorno, etc. Pueden medirse exactamente cambios en la reflectancia (ΔR), que se dividen por R para normalizarlos, debido a que los factores que determinan las pérdidas de energía tienden a ser constantes y se cancelan al calcular $\frac{\Delta R}{R}$ ³.

³ J.D.E. McIntyre, en "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering: Optical Techniques in Electrochemistry", Ed. P. Delahay y C.W. Tobias, vol.9, pág. 61, Wiley Interscience, 1973.

J.D.E. McIntyre y D.E. Aspnes⁴ propusieron un modelo basado en un sistema para el cual el espesor $d \ll \lambda$; las expresiones para la reflectividad se reducen a ecuaciones más simples que son útiles para cálculos en sistemas donde existan monocapas o submonocapas adsorbidas, películas delgadas de óxidos, adsorción específica de iones, etc.

Si $\frac{\Delta R}{R}$ se toma como:

$$\frac{(R_{1,2,3} - R_{1,3})}{R_{1,3}} = \frac{\Delta R}{R} \quad 3.14$$

con la teoría de aproximación lineal de McIntyre y Aspnes se llega a que:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 = 8\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_1} \cos\phi_1 \operatorname{Im} \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3} \quad 3.15$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 = 8\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_1} \cos\phi_1 \operatorname{Im} \frac{\cos^2\phi_3 (\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3) + \hat{\epsilon}_3^2 \operatorname{sen}^2\phi_3 \left(\frac{1}{\hat{\epsilon}_2} - \frac{1}{\hat{\epsilon}_3}\right)}{\epsilon_1 \cos^2\phi_3 - \hat{\epsilon}_3 \cos^2\phi_1}$$

3.16

Esta teoría es válida tanto para reflexión especular externa como interna y para todos los ángulos de incidencia. Su rango de validez se extiende hasta valores de $\frac{d}{\lambda}$ del orden de $1,0 \times 10^{-3}$.

⁴ J.D.E. McIntyre y D.E. Aspnes, Surf.Sci., 24 (1971) 417.

3.2- Dispositivo experimental para medidas de reflectancia.

El modo de operación consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la superficie de un electrodo, con un ángulo de incidencia conocido y registrar la intensidad del haz reflejado como función del potencial, la longitud de onda o el tiempo. La técnica en la que se registra la diferencia entre la reflectividad del electrodo en presencia y en ausencia de la película superficial se conoce con el nombre de Reflectancia Diferencial⁴. Otra posibilidad consiste en modular el potencial con una onda cuadrada o sinusoidal, esta técnica se conoce con el nombre de Reflectancia con Modulación del Potencial y se describe con mas detalle en la sección 3.2.1.

3.2.1-Medidas de reflectancia con modulación del potencial.

El diagrama de bloques de la FIGURA 3.3 representa la disposición del equipamiento utilizado en medidas de reflectancia externa especular. Una lámpara de cuarzo-halógeno de 250 W, alimentada por una fuente regulada de tensión continua, emite radiación policromática que se enfoca por medio de lentes condensadoras a un monocromador doble, con el que se evitan las reflexiones espúreas que se producen en un monocromador simple.

Un prisma de Glan-Taylor de alta transmisión en la zona del ultravioleta se utiliza para polarizar la luz en dirección paralela (luz p, \parallel) o perpendicular (luz s, \perp) al plano de incidencia.

La celda óptica tiene ventanas de cuarzo con la orientación adecuada para el ángulo de incidencia a utilizar. Este ángulo depende del tipo de información que se desee obtener⁵: incidencia normal (hasta ca. 15°) para estudiar, por ejemplo, efectos de anisotropía en la interfase; 45° para determinar la contribución del efecto de electroreflectancia a la reflectancia total y 70° para medir la absorbancia de películas adsorbidas y especies en solución.

El electrodo de trabajo es un disco metálico de ca. 8 mm de diámetro, encapsulado en Kel-F o vidrio. Superficies especulares se obtienen por medio de pulido mecánico con alúminas de tamaño de partícula decreciente hasta $0.05 \mu\text{m}$, seguido algunas veces por pulido químico.

Para la mayoría de los sistemas los cambios en intensidad reflejada al barrer el potencial o la longitud de onda son muy pequeños y, por lo tanto, es necesario aumentar la sensibilidad en la detección. Para ello se han desarrollado diversas técnicas, entre ellas la de Reflectancia con Modulación del Potencial^{2,3}, con la que se logra un incremento en la

⁵ C. Gutiérrez, en "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", Ed. C. Gutiérrez y C.

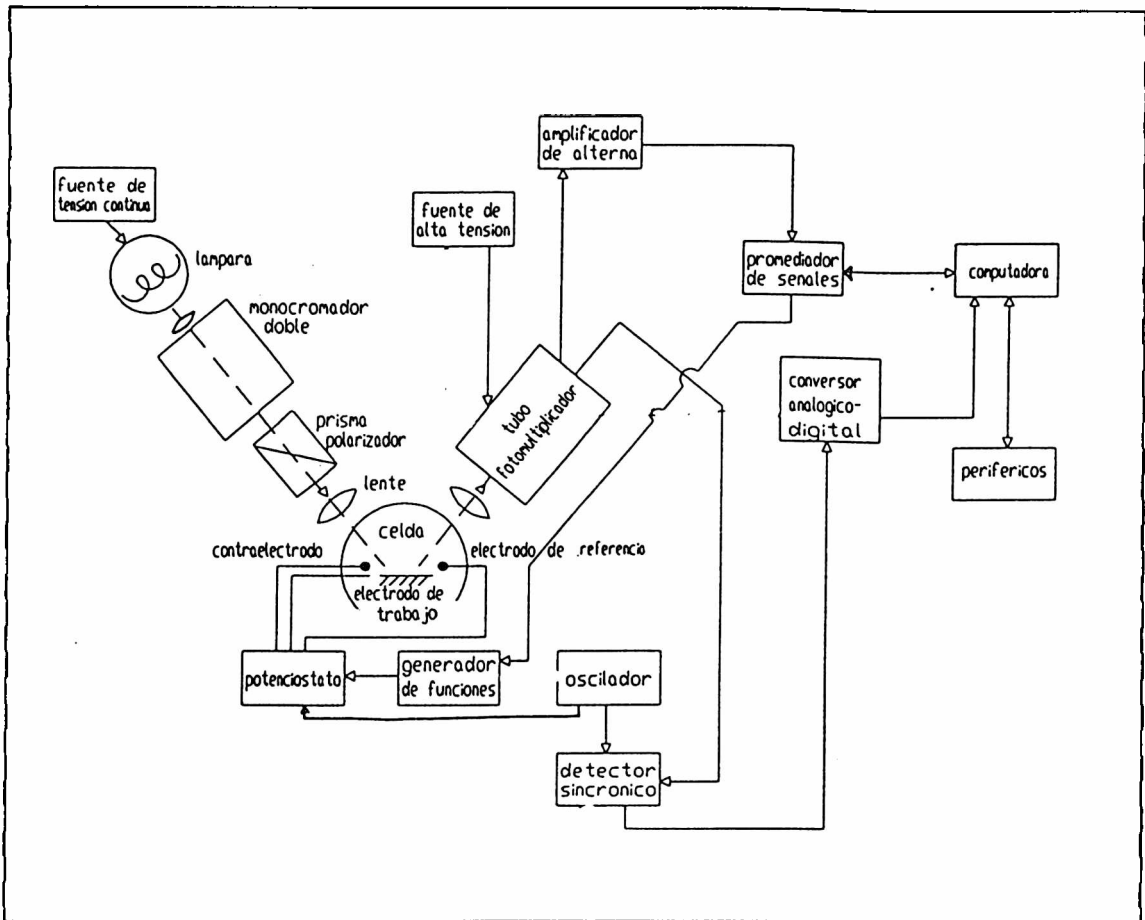


FIGURA 3.3: Esquema del equipo de reflectancia externa especular.

sensibilidad superponiendo una onda cuadrada o sinusoidal, de pequeña amplitud, mientras se barre lentamente el potencial o se lo mantiene constante. Se detectan, entonces, cambios en la intensidad de la luz reflejada como consecuencia de la modulación en las propiedades ópticas de la interfase. El haz reflejado es enfocado al cátodo de un tubo fotomultiplicador cuya corriente de ánodo, proporcional a R , se mantiene constante por medio de un sistema de realimentación que utiliza una fuente programable de alta tensión; este modo de operación es equivalente a dividir ΔR por R . Se normalizan, entonces, los cambios en la intensidad modulada debidos, por ejemplo, a variaciones en la intensidad de la radiación provenientes de la curva espectral de la lámpara, la función de transferencia óptica del sistema, etc. Cambios tan pequeños como de una parte en 10^6 (equivalente a la formación del 1% de una monocapa adsorbida típica) pueden ser detectados usando un detector síncrono (DS) que, como se describió en la sección 1.31, es capaz de rescatar del ruido sólo la parte de la respuesta que guarda una relación de fase (o cuadratura) con una señal de referencia que se toma del mismo oscilador usado para superponer la modulación al electrodo de trabajo. Los cambios en R son demodulados y registrados con un osciloscopio digital. Por

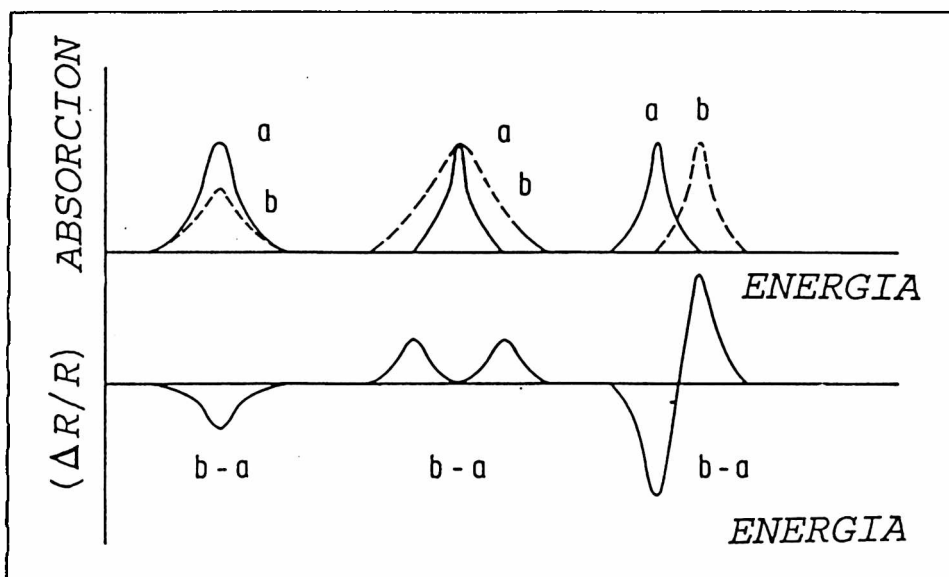


FIGURA 3.4: Diferentes formas de los espectros de modulación.

I- Espectros de absorción a dos potenciales diferentes: a (—) y b (---).

II- Espectro de reflectancia modulada ($\Delta R/R$ vs. energía).

último, la información es graficada por una computadora.

Un ejemplo del tipo de medidas que este equipamiento permite realizar consiste en modular el potencial entre dos límites y registrar $\Delta R/R$ en función de la longitud de onda. En la FIGURA 3.4 I se muestran los espectros de absorción a dos potenciales diferentes (a y b) y en la FIGURA 3.4 II los espectros que se obtienen al modular el potencial entre a y b en cada uno de los casos de la FIGURA 3.4 I.

Otra posibilidad consiste en barrer lentamente el potencial, al tiempo que se lo modula con una onda cuadrada de pequeña amplitud y se registrar $\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E}$ en función del potencial, a longitud de onda constante⁶.

3.2.2-Medidas de reflectancia con resolución temporal.

3.2.2.1-Medidas en las que se utiliza un promediador de señales.

En general, la técnica descripta en la sección 3.2.1 no permite obtener información temporal, salvo que los procesos en estudio sean lentos con respecto al tiempo de integración del detector sincrónico.

Para obtener la respuesta de un sistema, a longitud de onda

⁶ R.O. Lezna, N.R. de Tacconi, J.A. Rapallini y A.J. Arvia, Anal.Asoc.Quim.Argentina, 76 (1988) 25.

constante, en función del tiempo con el equipamiento de la FIGURA 3.3 se amplifica la señal de salida del fototubo con un amplificador de alterna de bajo ruido y se la envía a un promediador de señales. EL promediador de señales acumula coherentemente y superpone la cantidad de transitorios sucesivos necesarios para obtener una determinada relación señal-ruido. Si la señal \overline{Sg} es el promedio de un gran número de medidas Nm , el ruido S_r puede ser representado por la desviación cuadrática media del valor medio:

$$S_r = \left[\left(\frac{1}{Nm} \right) \sum_j (Sg_j - \overline{Sg})^2 \right]^{1/2} \quad 3.17$$

A partir de la ecuación 3.17 se puede ver que la relación señal-ruido crece con la raíz cuadrada del número de transitorios que se suman, mientras que la suma algebraica de las fluctuaciones al azar de la respuesta óptica tiende a cero. Es necesario eliminar las contribuciones de errores sistemáticos que de otro modo se sumarán a la señal, ya que no pueden ser eliminados con la promediación.

Por ejemplo, para una reacción $O_x + 1e^- \rightarrow R_{ed}$, se aplica un pulso de potencial al electrodo de trabajo (sección 1.5.3) desde un potencial E_1 , elegido de tal manera que la reacción mencionada no tenga lugar, a un potencial E_2 , donde, por ejemplo, tiene lugar la formación del producto R_{ed} . Se registran, entonces, los transitorios de absorbancia vs. tiempo, a diferentes longitudes de onda; esto permite detectar intermediarios, productos o seguir la desaparición de los reactivos y posteriormente, simular el mecanismo de reacción correspondiente⁷.

La información digital que se promedia no debe ser sistemáticamente modificada en los barridos sucesivos, es decir cada barrido debe ser superponible al anterior, por ello el disparo de promediador se hace a través de la computadora, que también dispara el potencioestado que aplica el pulso. La respuesta será función de la polarización de la luz incidente si existen efectos superficiales, por ejemplo adsorción, e independiente de ella si el proceso tiene lugar en solución.

3.2.2.2-Medidas en las que se utiliza un Analizador Multicanal Óptico.

Es posible resolver procesos que ocurren en tiempos muy cortos adquiriendo simultáneamente el espectro óptico completo, usando un Analizador Multicanal Optico, cuyo detector consiste en una

⁷ A. Bewick, J.M. Mellor y B.S. Pons, Electrochim. Acta, 25 (1980) 931.

matriz de diodos, cada uno sensible a una longitud de onda, que se encuentran activos en forma paralela. Este equipo permite registrar un espectro en 20 mseg, al tiempo que se aplica un pulso potencioestático o se barre el potencial.

Un modo de operación posible consiste en barrer lentamente el potencial, mientras se registran espectros. A determinados potenciales se toman varios espectros, separados entre sí por un intervalo de tiempo de 20 mseg y luego se los promedia para aumentar la relación señal-ruido. Al promedio se le resta el del blanco, tomado a un potencial en el que no tiene lugar ninguna reacción electroquímica y al resultado se lo divide por este mismo blanco, para normalizarlo. En el intervalo de tiempo comprendido entre el primer y el último espectro el potencial se corre, por lo tanto esta técnica de medida permitirá resolver procesos que ocurran con una separación mayor que este corrimiento.

Otra posibilidad consiste en aplicar un pulso desde un potencial E_1 , elegido de tal manera que no tenga lugar ninguna reacción electroquímica, a un potencial E_2 , donde, por ejemplo, tiene lugar la formación de productos. Se registran, entonces, a E_2 los espectros completos en función del tiempo; estos espectros se dividen por el registrado a E_1 para su normalización.

A diferencia de las medidas descritas en las secciones anteriores, es más difícil distinguir si los procesos están ocurriendo en la superficie o en la película difusional adyacente al electrodo de trabajo.

Las velocidades de detección no sólo son adecuadas para el análisis de datos cinéticos sino, también, permiten minimizar degradaciones inducidas por la luz que se puedan producir en el sistema que se estudia.

3.3- Estudio cinético de reacciones electroquímicas por métodos ópticos

Como se mencionó en la sección 3.2, la sensibilidad, selectividad y rápida respuesta de las técnicas ópticas permiten la detección y caracterización de intermediarios y productos de reacción. Estas técnicas son, además, particularmente útiles para aclarar mecanismos de reacción, especialmente de reacciones orgánicas^{8,9}.

A continuación se describen brevemente las técnicas de espectroscopía de transmisión y de reflexión interna; la aplicación de la espectroscopía de reflectancia externa especular a estudios cinéticos fue tratada en la sección 3.2.2.

⁸ T. Kuwana, Ber. Bunsenges. Phys.Chem., 77 (1973) 858.

⁹ J.D.E. McIntyre, Surf.Sci., 37 (1973) 658.

3.3.1- Espectroscopía de transmisión

Esta técnica usa electrodos ópticamente transparentes (OTE), fabricados depositando una película metálica o semiconductor delgada (por ejemplo Au, Pt, Hg, SnO₂ "dopado" con Sb, etc.) sobre un sustrato como vidrio o cuarzo¹⁰. El espesor de las películas depositadas generalmente está comprendido entre 10 y 100 nm para Au y Pt.

Un haz de luz monocromática incide normalmente sobre el OTE, lo atraviesa, pasa a través de la capa difusional adyacente y del seno de la solución, para luego ser detectado. Este haz es atenuado por las especies absorbentes que encuentra a su paso. La longitud de onda se fija en un valor cercano al máximo de absorbancia de las especies que se quieren monitorear y se registra la absorbancia en función del tiempo.

Esta técnica es útil para la observación de reacciones químicas con una vida media comparable al tiempo requerido por las especies para atravesar la capa difusional⁹.

Se considera como ejemplo una reacción del tipo $R_{red} \rightarrow O_x + ne^-$, donde O_x es la única especie que absorbe radiación en el rango espectral de trabajo. Se aplica un pulso desde un potencial inicial, donde sólo el reactivo está presente, hasta un potencial final donde la reacción está controlada por difusión. La absorbancia resultante ($A(t, \lambda)$) es, de acuerdo con la ley de Beer:

$$A(t, \lambda) = a_{O_x}(\lambda) \int_0^{\infty} c_{O_x}(x, t) dx \quad 3.18$$

donde a_{O_x} es el coeficiente de absortividad molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de O_x a la longitud de onda λ y $c_{O_x}(x, t)$ su perfil de concentración. $A(t, \lambda)$ crece con $t^{1/2}$ según la ecuación⁹:

$$A(\lambda, t) = \frac{2c_{Red}^{\infty} a_{O_x}(\lambda) D_{Red}^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad 3.19$$

c_{Red}^{∞} es la concentración de R_{red} en el seno de la solución (moles/cm^3) y D_{Red} su coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$). Cualquier desviación de este comportamiento indica que el proceso no es reversible o que el mecanismo no es el propuesto. Los parámetros cinéticos se obtienen a partir estos transitorios A vs. tiempo ajustando los datos experimentales a

¹⁰ W. Von Benken y T. Kuwana, Anal. Chem., 42 (1970) 1114.

un mecanismo simulado digitalmente¹¹.

3.3.2- Espectroscopía de reflexión interna

Permite la detección de la concentración superficial de especies intervinientes en una reacción, utilizando como electrodo de trabajo una lámina metálica o semiconductor delgada depositada sobre un sustrato transparente. Como se mencionó en la sección 3.1.3, se hace incidir radiación desde el lado de la interfase correspondiente al electrodo de trabajo, con un ángulo mayor que el ángulo crítico. La profundidad de penetración de la onda evanescente en la solución electrolítica, que es la distancia para la cual $\langle E^2 \rangle$ decrece en un factor $1/e$, se simboliza por δ y está dada por:

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi \text{Im}[(\hat{n}_3^2 - n_1^2 \text{sen}^2 \phi_1)^{1/2}]} \quad 3.20$$

Según la ecuación 3.20, δ es el orden de una fracción de la longitud de onda, por ello esta técnica ha sido usada con éxito con soluciones fuertemente coloreadas, o para longitudes de onda del IR, donde el solvente absorbe fuertemente⁹.

3.4.- Efecto de electroreflectancia (ER)

Al aplicar un campo eléctrico externo a un electrodo metálico o semiconductor se observa que las propiedades ópticas de la capa superficial difieren de las del material masivo, aún en ausencia de reacciones superficiales. En los metales esta capa superficial es muy delgada porque la elevada densidad de portadores de carga (mayor que $10^{22}/\text{cm}^3$) hace que la distancia de apantallamiento de Thomas-Fermi para un campo estático normal a la superficie sea menor que 0,1 nm, en cambio en los materiales semiconductores este espesor llega a tener hasta $1\mu\text{m}$, es decir varias capas atómicas. Estas propiedades dependen del potencial aplicado. Existen varias teorías para explicar este efecto en metales¹² y semiconductores^{13,14}.

¹¹ T. Kuwana y N. Winograd, en "Electroanalytical Chemistry", Ed. por A.J. Bard, Marcel Dekker, Nueva York, 1974, vol.7, pág.1.

¹² T.E. Furtak y D.W. Lynch, J.Electroanal.Chem., 79 (1977) 1.

Si se modula el campo eléctrico en la interfase con un pequeño voltaje alrededor de un potencial fijo E , referido al potencial de carga cero, a partir de las ecuaciones anteriores 3.15 y 3.16, puede escribirse para el caso de incidencia normal:

$$\frac{\Delta R}{R} \Big|_{0^\circ, E} = \frac{8\pi\sqrt{\epsilon_1}d}{\lambda} \operatorname{Im} \frac{\langle \Delta \hat{\epsilon} \rangle_{E+dE} - \langle \Delta \hat{\epsilon} \rangle_E}{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3} \quad 3.21$$

En la ecuación 3.21 se supone que al modular el potencial el espesor d permanece constante.

La perturbación $\Delta \hat{\epsilon}(z)$ en la región de transición gradual puede definirse con referencia al electrolito o al metal masivo¹³.

El valor medio $\langle \Delta \hat{\epsilon} \rangle$ se define promediando el cambio local en $\Delta \hat{\epsilon}(z)$ sobre la región de transición:

$$\langle \Delta \hat{\epsilon} \rangle = \frac{1}{d} \int_{-d}^0 \Delta \hat{\epsilon}(z) dz \quad 3.22$$

Se presentan dos casos límites para la interpretación de los espectros de ER experimentales:

i- Modulación de las constantes ópticas del electrolito:
 $\Delta \hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_2 - \epsilon_1$.

En este caso se considera que el campo modulado altera solamente las constantes ópticas del electrolito transparente en la doble capa iónica y que no perturba al metal. Este no es el principal mecanismo responsable del efecto de ER observado en metales, sólo se hace importante a longitudes de onda largas, polarización p e incidencia normal. Una prueba experimental para determinar las contribuciones relativas de cada uno de estos dos efectos consiste en comparar $\frac{\Delta R}{R} \Big|_{1,45^\circ}$ y $\frac{\Delta R}{R} \Big|_{L,45^\circ}$: si el cambio en las constantes ópticas del electrolito es dominante $\frac{\Delta R}{R} \Big|_{L,45^\circ} \ll \frac{\Delta R}{R} \Big|_{1,45^\circ}$; por el contrario si los efectos electrónicos son los dominantes $\frac{\Delta R}{R} \Big|_{L,45^\circ} \approx 2 \frac{\Delta R}{R} \Big|_{1,45^\circ}$. Estas pruebas son válidas en ausencia de irregularidades superficiales microscópicas que inducen absorción resonante por parte del plasma¹⁴.

¹³ M. Cardona, "Modulation Spectroscopy", Academic Press, Nueva York (1969).

¹⁴ B.O. Seraphin, "Optical Properties of Solids", Ed. F. Abelès, North Holland, Amsterdam, 1972, pág. 163.

ii- Modulación de las constantes ópticas del metal: $\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_3$.

Las propiedades ópticas del metal pueden ser separadas en dos contribuciones: una de los electrones libres y otra de los electrones ligados¹⁵. De acuerdo a este modelo, la constante dieléctrica puede expresarse como:

$$\epsilon_3 = \epsilon_{3f} + \epsilon_{3b} \quad 3.23$$

donde ϵ_{3f} representa la contribución de los electrones libres y ϵ_{3b} la de los electrones ligados. En una primera aproximación, se supone que el campo eléctrico aplicado altera solamente a la primera de estas contribuciones, y que la segunda de ellas se encuentra apantallada en regiones espectrales donde las transiciones interbanda son mínimas.

La contribución de los electrones libres a la constante dieléctrica del metal está dada por:

$$\epsilon_f = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau} = \epsilon'_f - i\epsilon''_f \quad 3.24$$

donde τ es el tiempo de relajación y ω_p la frecuencia del plasma, que se define por:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m^*} \right)^{1/2} \quad 3.25$$

m^* es la masa electrónica efectiva y N es la concentración de electrones libres en el seno del metal. La constante dieléctrica media de la región de transición está dada por :

¹⁵ H. Ehrenreich en "Optical Properties of Solids", ed. por J. Tauc, Academic Press, Nueva York, 1966, pág. 106.

$$\langle \Delta \hat{\epsilon} \rangle = - \frac{(\hat{\epsilon}_{3f} - 1)}{d} \frac{\Delta \sigma^M}{N} = - \frac{(\hat{\epsilon}_{3f} - 1)}{d} \frac{\bar{C}_{dl, E} E}{N} \quad 3.26$$

donde $\Delta \sigma^M$ es la variación de la densidad de carga superficial y \bar{C}_{dc} es la capacidad integral de la doble capa. Reemplazando 3.26 en 3.21 se encuentra para incidencia normal:

$$\frac{\Delta R}{R} \Big|_{0^\circ, E} = \frac{8\pi\sqrt{\epsilon_1} C_{dc, E} \Delta E}{\lambda N} \text{Im} \frac{\hat{\epsilon}_{3f} - 1}{\hat{\epsilon}_{3f} + \hat{\epsilon}_{3b} - \epsilon_1} \quad 3.27$$

$C_{dc, E}$ es la capacidad diferencial de la doble capa al potencial E . Por lo tanto, la respuesta varía linealmente en función de la capacidad de la doble capa y de la amplitud de la modulación.

El efecto de ER es muy sensible a los cambios en la estructura de la doble capa que puedan resultar de la variación del potencial, la adsorción específica de iones, la formación de películas superficiales, etc.

Para metales que en el rango espectral de interés sufren transiciones interbanda la respuesta predicha por este modelo no da cuenta de los espectros experimentales (ej. Au, Ag). Se sugiere que, además, debe tenerse en cuenta el efecto del campo eléctrico sobre $\hat{\epsilon}_{3b}$ ^{3,12,16}, que es importante cuando la superficie de estos metales está cargada positivamente respecto del pcc porque el decrecimiento en la densidad de electrones libres causa una reducción en la eficiencia del apantallamiento. Esta condición es la que permite la modulación de los electrones involucrados en las transiciones interbanda. El efecto de la perturbación de $\hat{\epsilon}_{3b}$ por parte del campo puede expresarse por la siguiente ecuación, para incidencia normal:

$$\frac{\Delta R}{R} \Big|_{0^\circ, E} = \frac{8\pi\sqrt{\epsilon_1} d}{\lambda} \left[\frac{-\epsilon''_3 \langle \Delta \epsilon'_3 \rangle + (\epsilon'_3 - \epsilon_1) \langle \Delta \epsilon''_3 \rangle}{(\epsilon_1 - \epsilon'_3)^2 + \epsilon''_3{}^2} \right] \quad 3.28$$

Por ejemplo, en el caso del Au, en ausencia efectos debidos a los electrones libres, el modelo predice la aparición del pico de signo positivo que se observa experimentalmente a 2.5 eV. La ausencia de este pico en el espectro experimental indica que $\hat{\epsilon}_{3b}$ no es apreciablemente modulada por el campo aplicado¹.

¹⁶ J.D.E. McIntyre y W.F. Peck, Jr., Proc. Symp. Electrocatalysis, The Electrochemical Society, Princeton, N.J., 1973, pág. 212.

3.5- Absorción de radiación por parte de películas adsorbidas

Cuando incide radiación electromagnética sobre una superficie en la que existe una película depositada, la conservación de la energía requiere que la suma de los flujos de los haces transmitido (T') y reflejado (R'), mas la suma de lo que se disipa en las fases absorbentes (A_3' , que corresponde a la absorción por parte del sustrato, mas A_2 , que corresponde a la absorción por parte de la película depositada) sea igual al flujo de energía del haz incidente. Cuando un haz de intensidad unitaria incide sobre un sustrato "limpio", el balance puede expresarse como:

$$1 = R + A_3 + T \quad 3.29$$

En presencia de una película depositada:

$$1 = R' + A_2 + A_3' + T' \quad 3.30$$

Si la incidencia tiene lugar sobre un sustrato semiinfinito que absorbe radiación $T' = T = 0$ y , a partir de las ecuaciones 3.29 y 3.30, se llega a que:

$$-\Delta R = A_2 + \Delta A_3 \quad 3.31$$

De acuerdo a la ecuación 3.31, la forma del espectro de reflectividad diferencial está gobernado por dos factores: la absorción por parte de la película y el cambio en la absorción por parte del sustrato masivo como resultado de la deposición de la película mencionada sobre su superficie. Para el caso de películas delgadas ($d \ll \lambda$), la magnitud de cada uno de los factores puede evaluarse usando la teoría de aproximación lineal (sección 3.1.4). Como la absorción de energía de una fase j es proporcional a ϵ''_j , es posible evaluar las contribuciones relativas de A_2 y ΔA_3 al cambio en la reflectividad. Existen dos casos límites:

i) La película superficial es transparente o absorbe débilmente, $A_2 \approx 0$ y $\Delta R \approx -\Delta A_3$. En este caso, la forma del espectro de ΔR en función de la energía está determinada principalmente por las

propiedades ópticas del sustrato.

ii) Si la reflectividad del sustrato es muy alta ($R_{d=0} \approx 1$), muy poca energía es disipada en esta fase y, por lo tanto, $\Delta A_3 \approx 0$. El espectro de ΔR en función de la energía es el espectro del material que forma la película adsorbida distorsionado por la interacción con el sustrato.

Se tiene un caso intermedio cuando la película es absorbente y el sustrato es sólo un reflector moderado ($R_{d=0} = 0,5$). En algunos casos estas contribuciones pueden ser separadas variando el ángulo de incidencia y la polarización de la luz; las condiciones a emplear para maximizar una de las componentes sobre la otra varían según las propiedades del sustrato y de la película depositada¹⁷.

Para obtener el espectro de la película delgada adsorbida es necesario evaluar las constantes ópticas de esta fase. Un método para determinar estas constantes, a partir de medidas de reflectancia de películas delgadas isotrópicas, es el desarrollado por McIntyre y Kolb¹⁸.

3.6-Electrocromismo

El efecto de un campo eléctrico externo sobre los espectros de moléculas que se sitúan en el mismo se conoce con el nombre de efecto electrocrómico y fue estudiado, para moléculas en solución, por H. Labhart y W. Liptay^{19,20}.

El campo eléctrico en la doble capa, del orden de 10^7 V/cm, provoca cambios en los espectros de las moléculas que se encuentran adsorbidas; estos cambios consisten básicamente en el corrimiento de bandas y en cambios en los coeficientes de extinción²¹ (secciones 3.6.1 y 3.6.2, respectivamente). En solución hay, además, un tercer efecto que es el de reorientación de las moléculas con respecto al campo eléctrico; esta contribución puede ser excluida, al menos en la forma funcional que presenta para moléculas en solución, cuando las especies se encuentran adsorbidas debido a la restricción a la libre rotación.

¹⁷ J.D.E. McIntyre, "Optical Reflection Spectroscopy of Chemisorbed Monolayers", en "Optical Properties of Solids - New Developments", Ed. por B.O. Seraphin, North Holland Publ.Co., 1976, pág. 575.

¹⁸ D.M. Kolb y J.D.E. McIntyre, Surf.Sci., 28 (1971) 321.

¹⁹ H. Labhart, Adv.Chem.Physics, 13 (1967) 179.

²⁰ W. Liptay, Angew. Chem.Int.Ed.Engl., 8 (1969) 177.

²¹ W.J. Plieth, P.Gruschinske y H.J. Hensel, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 82 (1978) 615.

3.6.1- Influencia del campo eléctrico sobre las energías de absorción

Resulta en los diferentes corrimientos que en presencia de un campo sufren los estados inicial y final de una transición electrónica.

El momento dipolar de una molécula en el estado fundamental, cuando se sitúa en un campo eléctrico \overline{F} , está dado por:

$$\overline{\mu}_F = \overline{\mu} - \alpha \overline{F} \quad 3.32$$

donde $\overline{\mu}$ es el momento dipolar permanente y α es el tensor polarizabilidad. El cambio de energía de la molécula cuando se sitúa en el campo \overline{F} :

$$U_F - U_{F=0} = -\overline{\mu} \overline{F} - \alpha \overline{F}^2 \quad 3.33$$

Si se aplica la última ecuación para los estados inicial (i) y final (f) de una transición electrónica:

$$\Delta U_F - \Delta U_{F=0} = -(\overline{\mu}_f - \overline{\mu}_i) |\langle \cos \psi \rangle \overline{F}| - (\alpha_f - \alpha_i) |\overline{F}|^2 \quad 3.34$$

donde ψ es el ángulo entre el vector $(\overline{\mu}_i - \overline{\mu}_f)$ y el campo \overline{F} . Por lo tanto, el corrimiento en frecuencia de la banda de absorción, $\Delta \nu$, es función del campo eléctrico en la interfase y del ángulo que forman $(\overline{\mu}_i - \overline{\mu}_f)$ y este campo:

$$\Delta \nu = \frac{\Delta U_F - \Delta U_{F=0}}{h} \quad 3.35$$

Si se supone que la relación entre el campo eléctrico en la doble capa y el potencial aplicado relativo a un electrodo de referencia (E) es lineal, se tiene que²¹:

$$|\bar{F}| = \mathbf{b} (E - E_{F=0}) \quad 3.36$$

donde $E_{F=0}$ es el potencial a campo nulo y \mathbf{b} una constante. El cambio en el coeficiente de extinción de la especie genérica a adsorbida, $k_{a,\theta}$, en función de ν , a cubrimiento constante, como resultado de la modulación del potencial, está dado por²¹:

$$\frac{dk_{a,\theta}}{dE} = - \frac{\partial k_{a,\theta}}{\partial \nu} \frac{\partial \nu}{\partial E} \quad 3.37$$

$$\frac{dk_{a,\theta}}{dE} = \frac{|\langle \bar{\mu}_i - \bar{\mu}_f \rangle \langle \cos \psi \rangle}{h} \frac{\partial k_{a,\theta}}{\partial \nu} \mathbf{b} - \frac{2(\alpha_f - \alpha_i)}{h} \frac{\partial k_{a,\theta}}{\partial \nu} \mathbf{b}^2 (E - E_{F=0})$$

3.38

Este corrimiento de las bandas es proporcional a la pendiente del espectro de absorción, en primera aproximación. Es posible separar experimentalmente los términos que dependen lineal y cuadráticamente con el campo²¹.

El vector diferencia entre los momentos dipolares, $(\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_f)$, o al menos una de sus componentes, debe ser paralelo al campo eléctrico para que el primer término contribuya a la modulación de $k_{a,\theta}$; por lo tanto, es posible obtener información sobre la orientación de moléculas adsorbidas y cambios en esta orientación por efecto del potencial aplicado, usando luz con polarización paralela o perpendicular al plano de incidencia.

3.6.2-Influencia del campo eléctrico sobre los coeficientes de extinción

La intensidad de una banda está determinada por el momento de transición permanente, $\bar{\mu}_{if}$, que puede variar por efecto de un campo eléctrico externo al cambiar las funciones de onda de los estados inicial y final. Labhart¹⁹, aplicando la teoría de perturbaciones de primer orden, encuentra una dependencia lineal de las funciones de onda y de $\bar{\mu}_{if}$ con \bar{F} . Liptay propone para el momento de transición en presencia del campo $\bar{\mu}_{if,F}$ ²⁰:

$$\bar{\mu}_{if,F} = \bar{\mu}_{if} + \alpha_{if} \bar{F} \quad 3.39$$

donde α_{if} el tensor polarizabilidad de transición. La dependencia con el campo del momento de transición depende de la orientación de la molécula respecto de este campo.

La relación entre el coeficiente de extinción y el momento de transición está dada por²¹:

$$\int_{i \rightarrow f} k_{a,\theta} dv = \frac{2\pi^2 N_0}{h} |\bar{\mu}_{if}|^2 \quad 3.40$$

En la ecuación 3.40, N_0 representa el número de moléculas por unidad de volumen. El cambio en la absorción debido al campo se obtiene reemplazando la ecuación 3.39 en la 3.40 y derivando con respecto al potencial:

$$\int_{i \rightarrow f} \frac{\partial k_{a,\theta}}{\partial E} dv = \frac{2\pi^2 N_0}{h} [2\alpha_{if} \bar{\mu}_{if} b - 2\alpha_{if}^2 b^2 (E - E_{F=0})] \quad 3.41$$

Si α_{if} es despreciable frente a $\bar{\mu}_{if}$, el cambio relativo en el coeficiente de extinción es lineal con el campo y el potencial; esto permite diferenciar a este efecto del de corrimiento de banda.

El momento de transición no es función del campo eléctrico si la molécula tiene centro de simetría o un plano de simetría perpendicular al momento de transición permanente²².

La contribución del efecto electrocrómico al cambio total en

²² R. Reich y S. Schmidt, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. , 76 (1972) 589.

la reflectancia puede separarse si las frecuencias de las bandas que tienen su origen en este efecto se encuentran en regiones del espectro donde pueden despreciarse los cambios en las propiedades ópticas del sustrato.

4-ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE Au

4.1- Introducción

Se estudió la adsorción de fenol sobre Au policristalino con medidas de voltamperometría cíclica, de capacidad diferencial y espectroscopía de reflectancia uv-visible in-situ. Los voltamperogramas y las curvas de capacidad diferencial se obtuvieron con el fin de determinar los rangos de potencial en los que tienen lugar los distintos estados adsorbidos, el grado de cubrimiento, las energías de adsorción y las posibles orientaciones del adsorbato. Las medidas ópticas se llevaron a cabo para determinar el grado de interacción de los distintos estados adsorbidos con el sustrato¹.

La molécula de fenol no absorbe radiación en el rango espectral en el que se trabajó; los cambios en las interacciones como función del potencial, el cubrimiento, etc. se detectaron como cambios en el espectro de electroreflectancia del Au.

4.2-Parte experimental

Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de Au (Spec Pure, Johnson Matthey, 99,99%) de 7 mm de diámetro, encapsulado en Kel-F y pulido con alúminas de tamaño de partícula decreciente hasta 0,05 μm , que se removieron por lavado con agua Milli-Q y posterior inmersión en un baño de ultrasonido. La limpieza del electrodo se completó ciclándolo entre la formación de óxido superficial, en el límite anódico, y la reacción de desprendimiento de hidrógeno, en el límite catódico. Este electrodo de trabajo fue usado en una configuración con una chapa de Au como contraelectrodo y un electrodo de sulfato mercurioso (ESM) como referencia. El electrolito soporte fue una solución 0,1 M de NaF (Merck pa.), preparada con agua Milli-Q, que se desoxigenó con una corriente de nitrógeno purificado antes de introducir el fenol. Las concentraciones de fenol (Merck pa.) utilizadas están comprendidas entre $2,0 \times 10^{-5}$ y $5,0 \times 10^{-3}$ M; para concentraciones de fenol mayores que esta última, el proceso de adsorción se corre a la región de potencial donde tiene lugar la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Todas las experiencias se llevaron a cabo a 25 °C.

¹ R.O. Lezna, N.R. de Tacconi, S.A. Centeno y A.J. Arvia, Langmuir, 7 (1991) 1241.

4.3-Resultados y discusión.

4.3.1-Medidas electroquímicas.

4.3.1.1-Voltamperometría cíclica:

Se registraron voltamperogramas para determinar el rango de potencial en el que no existen reacciones faradaicas. En la FIGURA 4.1 se muestran los voltamperogramas del electrodo de Au policristalino en ausencia (a) y en presencia de fenol en solución (b). Se cicla hasta dos límites anódicos diferentes con el fin de incluir, o excluir, la formación del óxido de Au.

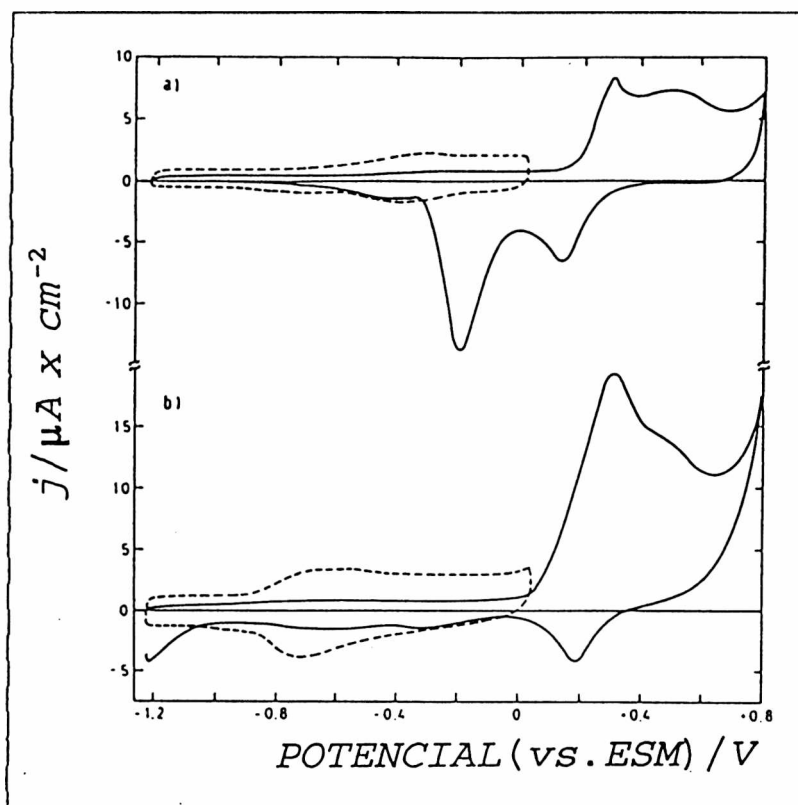


FIGURA 4.1: a- Voltamperogramas cíclicos Au/NaF 0,1 M y b- Au/NaF 0,1 M/ fenol: $1,0 \times 10^{-3}$ M. Velocidad: 50 mV/seg. Límite inicial: -1,2 V. Límites finales: +0,05V (---) y +0,8V (—).

Las escalas de densidad de corriente de la FIGURA 4.1 corresponden a las líneas continuas. Las curvas de línea punteada han sido aumentadas en un factor 2,5 en la FIGURA 4.1 a y 4 en la b.

Los perfiles en ausencia de fenol en solución coinciden con los obtenidos por otros autores² y reproducen, aún luego de varios ciclos; en los registrados en presencia de fenol se observan dos regiones:

i) una región de doble capa, comprendida entre $-1,2$ V y $+0,05$ V, donde se observa el pico característico del proceso de adsorción-desorción del fenol.

ii) cuando se extiende el límite anódico hasta $+0,08$ V, se observa la reacción de oxidación de la molécula de fenol a ca. $+0,05$ V. En $-1,2$ V no se observan procesos de reducción en presencia de fenol o del electrolito soporte solamente. El rango de trabajo en las experiencias posteriores se limitó a $-1,2$ V- $0,0$ V, la región de doble capa.

4.3.1.2-Medidas de capacidad diferencial

La curva de capacidad diferencial en función del potencial para el electrodo de trabajo en presencia del electrolito soporte presenta un mínimo a $-0,48$ V (FIGURA 4.2), este valor corresponde al potencial de carga cero (pcc) y coincide con los valores obtenidos por otros autores³. Las curvas para diferentes concentraciones de fenol en solución (FIGURA 4.2) coinciden con las del electrolito soporte a $-1,2$ V, esto indica que a ese potencial no tiene lugar adsorción de la molécula orgánica. Se observan dos picos principales, I y II, y un hombro, I', sobre el pico I. Además, el pico I muestra un comportamiento capacitivo como el que se encuentra para la adsorción de moléculas orgánicas neutras: se corre a potenciales negativos y crece en altura al aumentar la concentración del adsorbato en solución. El máximo I' también se corre a potenciales mas negativos al aumentar la concentración de fenol, pero se encuentra mejor definido a bajas concentraciones y es enmascarado por el pico I a concentraciones mayores que $1,0 \times 10^{-3}$ M. Este hombro puede reflejar el carácter no homogéneo de la superficie de Au policristalino, aunque la molécula de fenol tenga un tamaño que no es lo suficientemente pequeño como para dar cuenta de las características de la superficie a nivel atómico. La contribución del pico II decrece al elevarse la concentración, es mas ancho y pequeño que el I y se define mejor a bajas concentraciones de fenol.

² C. Nguyen Van Huong, C. Hinnen, J.P. Dalbera y R.J. Parsons, J.Electroanal.Chem., 125 (1981) 177.

³ C. Hinnen, C. Nguyen Van Huong, A. Rousseau y J.P. Dalbera, J.Electroanal.Chem., 95 (1979) 131.

Se observó cierta histéresis en las curvas de capacidad diferencial durante el barrido inverso (FIGURA 4.3a), para el rango de potencial comprendido entre -0,45 V y -0,15 V. Este comportamiento, que no se observó en otros rangos de potencial, puede deberse a que no se ha alcanzado el equilibrio en esa zona, bajo las condiciones experimentales empleadas.

Según la ecuación 1.13, la capacidad diferencial, a T , P y μ^i constantes, está dada por:

$$C = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial E} \right)_{T, P, \mu^i}$$

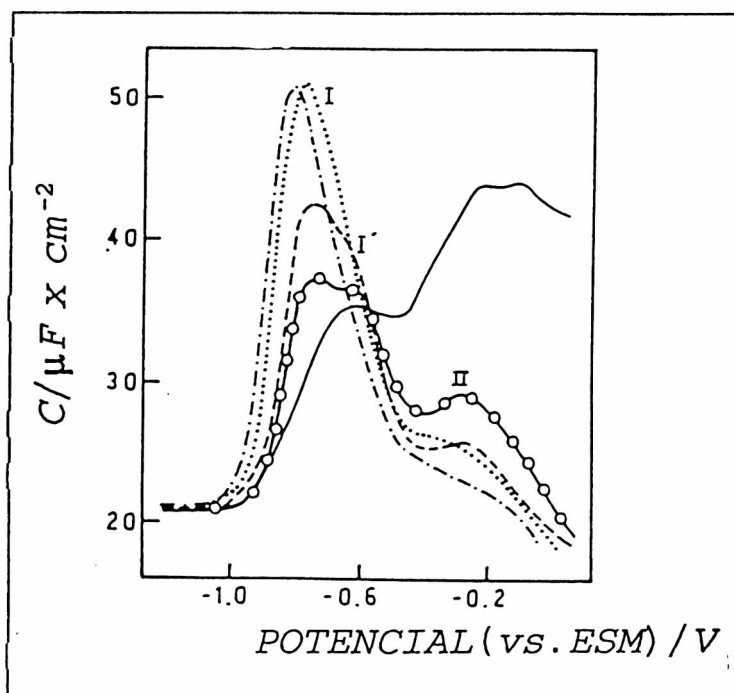


FIGURA 4.2: Capacidad diferencial vs. potencial, Au/NaF 0,1 M (—) y Au/NaF 0,1M /fenol: $5,0 \times 10^{-3}$ M (—o—), $1,5 \times 10^{-4}$ M (---), $1,0 \times 10^{-3}$ M (---) y $3,0 \times 10^{-3}$ M (---). Frecuencia: 11Hz. Amplitud: $2,8 mV_{ef}$, velocidad: 2,3mV/seg.

donde μ^i es el potencial químico de la especie genérica i y σ^M es la densidad de carga superficial. Si se integran las curvas de capacidad diferencial vs. potencial puede obtenerse la densidad de carga superficial en función del potencial (ecuación 1.20), para distintas concentraciones de fenol en solución. Estas curvas se muestran en la FIGURA 4.4. Todas coinciden con la correspondiente al electrolito soporte a -1,2 V, potencial al que no se adsorbe fenol. Se encontró, además, que el potencial de carga cero (pcc) se hace más negativo a mayor concentración de fenol en la superficie. Este comportamiento fue observado por otros autores para la adsorción de piridina sobre Au⁴ y otros compuestos aromáticos sobre Hg⁵.

Puede estimarse la magnitud del momento dipolar efectivo de la

⁴ L. Stolberg, J. Ritcher, J. Lipkowsky y D.E. Irish, J. Electroanal. Chem., 207 (1986) 213.

⁵ B.B. Damaskin, O.A. Petrii y B.B. Batrakov, "Adsorption of Organic Compounds at Electrodes", Plenum Press, Nueva York, 1971.

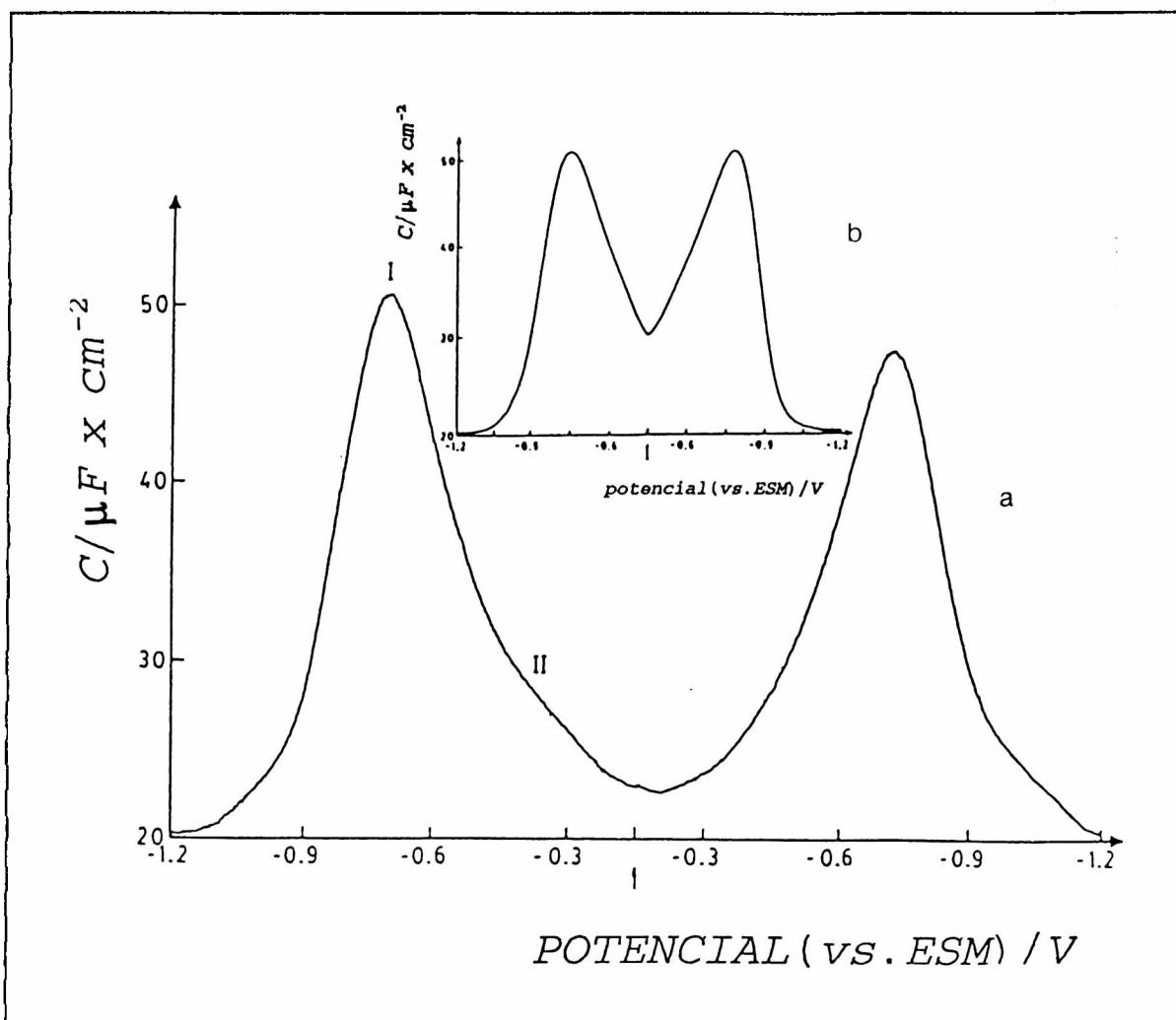


FIGURA 4.3: Curvas de capacidad diferencial en función del potencial. Frecuencia: 11 Hz, Amplitud: 2,4 mV_{ef}. Velocidad: 2,2 mV/seg. Potencial inicial: -1,2 V. Potenciales finales:
 a- -0,15 V
 b- -0,45 V

molécula de fenol adsorbida, a partir del corrimiento del pcc al pasar desde cubrimiento cero a cubrimiento máximo. La naturaleza de este corrimiento, observado comúnmente para la adsorción de moléculas orgánicas, puede discutirse considerando la expresión general para el potencial del electrodo^{6,7,8}:

⁶ S. Trasatti, J. Electroanal. Chem, 53 (1974) 335.

⁷ S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 33 (1971) 351.

$$E = g^M_{ion} + g^M_{dip} - E_{ref}$$

4.1

donde la caída de potencial a través de la interfase electrodo-solución se desdobra en la contribución de las cargas libres y la de los dipolos presentes en esta interfase; E_{ref} es la caída de potencial a través de la interfase electrodo de referencia-solución⁶. Al potencial de carga cero, $g^M_{ion} = 0$ por definición. $\Delta E_{\sigma^M=0}$ es el corrimiento del pcc al pasar desde cubrimiento cero, $\theta=0$, a cubrimiento máximo, θ_{MAX} , y puede expresarse como⁶:

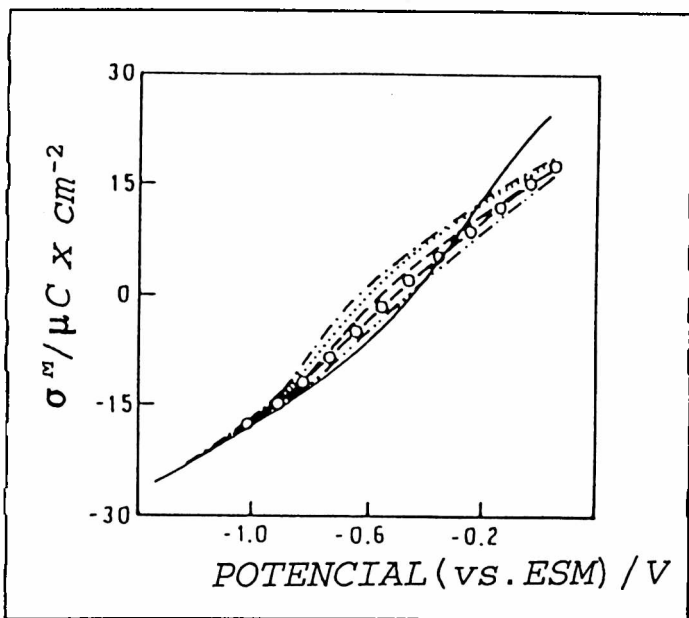


FIGURA 4.4: Densidad de carga superficial vs. potencial para Au/NaF 0,8 M (—) y Au/NaF 0,8M/fenol: $2,0 \times 10^{-3} M$ (· · · · ·), $5,0 \times 10^{-3} M$ (—○—), $1,5 \times 10^{-4} M$ (—×—), $1,0 \times 10^{-3} M$ (—△—), $3,0 \times 10^{-3} M$ (—×—).

$$\Delta E_{\sigma^M=0} = g^M_{dip, \theta_{MAX}} - g^M_{dip, \theta=0}$$

4.2

Como $\sigma^M=0$ y el campo eléctrico se anula, la diferencia en las polarizabilidades del adsorbato y el solvente puede despreciarse en una primera aproximación⁶; el corrimiento en el pcc puede expresarse como una función de los momentos dipolares permanentes del solvente y del adsorbato⁶:

⁶ R.Parsons, en "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. por J.O'M. Bockris, vol.1, Butterworths, Londres, 1954, pág. 103.

$$\Delta E_{\sigma^M=0} = \frac{4\pi\Gamma_{\max}(\bar{\mu}_{\text{fenol}} - n\bar{\mu}_w)}{\epsilon} \quad 4.3$$

donde $\bar{\mu}_{\text{fenol}}$ y $\bar{\mu}_w$ son las componentes normales a la superficie de los momentos dipolares de las moléculas de fenol y agua respectivamente, n es el número de moléculas de agua que desplaza una molécula de fenol al adsorberse sobre la superficie y ϵ es la constante dieléctrica de la parte interna de la doble capa. El corrimiento negativo del pcc indica que $|\bar{\mu}_{\text{fenol}}| > |n\bar{\mu}_w|$, con $\bar{\mu}_{\text{fenol}} < 0$. El momento dipolar de la molécula aislada se encuentra en el plano del anillo aromático; puede ocurrir que este momento difiera del correspondiente al estado adsorbido, debido a las interacciones del adsorbato con el metal y con el solvente. La orientación paralela a la superficie del electrodo del plano del anillo aromático de la molécula adsorbida puede dar lugar a un momento dipolar inducido en una dirección perpendicular a esta superficie, con transferencia de electrones de la molécula al metal. Si esta molécula se encontrara con su anillo π perpendicular, interaccionando con el metal a través del par libre del oxígeno, también debería observarse que la dirección del momento dipolar es perpendicular a la superficie. El cambio desde orientación paralela a perpendicular de las especies adsorbidas se discute más adelante.

La presión superficial, Π , como función del potencial, se obtiene restando la tensión superficial en presencia de fenol de la tensión superficial en presencia del electrolito soporte solamente, por integración de las curvas de σ^M vs. E (ecuación 1.22):

$$\Pi(E) = \gamma_{\theta=0} - \gamma_{\theta} = \int_{E_f}^E \sigma_{\theta=0}^M dE - \int_{E_f}^E \sigma_{\theta}^M dE$$

en este caso $E_f = -1,2$ V, potencial al que no se adsorbe fenol. Los resultados se muestran en la FIGURA 4.5. Estas curvas presentan una forma de campana, característica de la adsorción de sustancias orgánicas neutras.

Valores elevados de Π también fueron observados para la adsorción de anilina sobre Au ⁹.

⁹ C.J. Nguyen Van Houg, J.Electroanal.Chem., 264 (1989) 247.

4.3.1.3-Determinación de la isoterma y de los parámetros de adsorción

La presión superficial se grafica en función del \ln de la concentración de fenol en solución, a potencial constante hasta -0,45 V, es decir excluyendo la región de potencial del pico II. Estas curvas se desplazan a lo largo del eje x y se superponen a la curva correspondiente a -0,45 V, para obtener la curva compuesta de la FIGURA 4.6, de acuerdo con el método propuesto por Parsons^{6,10}. Por lo tanto, las isothermas son congruentes con respecto al potencial, que se elige como variable eléctrica (sección 1.4.2). Estrictamente el análisis debiera llevarse a cabo a $\Delta\Phi_2 = \text{constante}$, corrigiendo E por la caída de potencial a través de la capa difusa (sección 1.4.2), sin embargo esta corrección puede despreciarse⁶.

Derivando gráficamente la curva compuesta de Π vs. $\ln c^{\infty}_{\text{fenol}}$ se obtienen los valores de los excesos superficiales relativos de fenol a -0,45 V (ecuación 1.18):

$$\Gamma_{\text{FENOL},W} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \ln c^{\infty}_{\text{fenol}}} \right)_{T,P,E,\mu^{CA}}$$

donde, como se indicó en el capítulo 1, μ^{CA} se refiere a las especies iónicas presentes en el sistema.

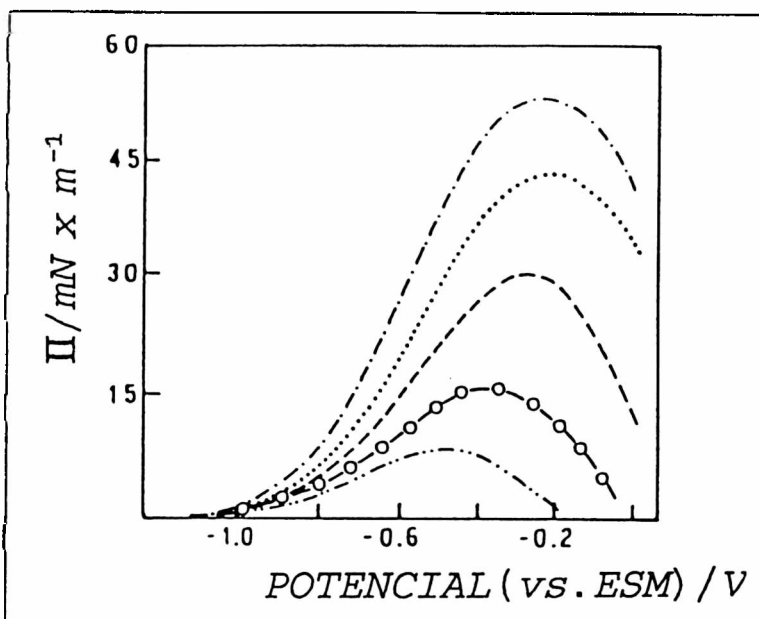


FIGURA 4.5: Presión superficial en función del potencial para Au/NaF 0,8 M/ fenol: $2,0 \times 10^{-3} \text{M}$ (---), $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$ (-o-), $1,5 \times 10^{-4} \text{M}$ (- - -), $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ (· · ·) y $3,0 \times 10^{-3} \text{M}$ (- - -).

¹⁰ R. Parsons, Proc.R.Soc.London, Ser.A, 261 (1961) 79.

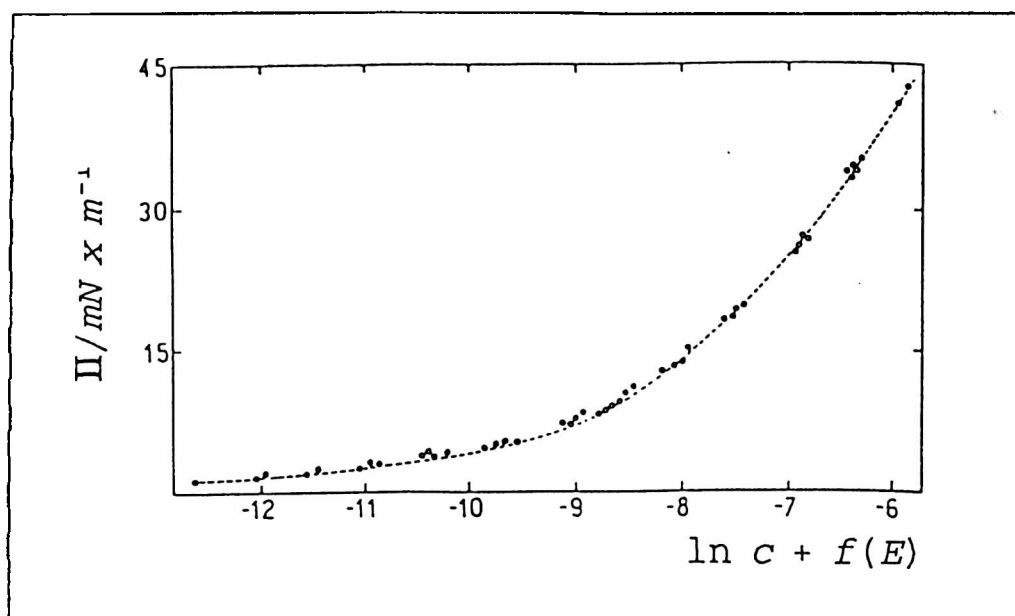


FIGURA 4.6: Curvas compuestas de presión superficial vs. ln concentración de fenol en solución.

Como $X_{\text{fenol}} \leq 5,4 \times 10^{-4}$, $\Gamma_{\text{fenol},w} \approx \Gamma_{\text{fenol}}$ (ecuación 1.10) es posible reemplazar en los cálculos de los cubrimientos superficiales los excesos superficiales absolutos por los excesos superficiales relativos.

En adelante se omiten los subíndices y el exceso superficial de fenol se expresa simplemente por Γ .

Para la máxima concentración de fenol utilizada se tiene $\Gamma_{\text{MAX}} = 3,0 \times 10^{-10}$ mol/cm². Teniendo en cuenta que el área proyectada de una molécula de fenol cuando se adsorbe con su anillo aromático en dirección paralela a la superficie es de 43 \AA^2 ¹¹, se obtiene un valor de $\Gamma_{\text{MAX}} = 3,8 \times 10^{-10}$ mol/cm². Cuando se supone que la orientación del anillo aromático se da en dirección perpendicular a la superficie, con un área proyectada de 21 \AA^2 ¹², $\Gamma_{\text{MAX}} = 7,9 \times 10^{-10}$ mol/cm². Por lo tanto, a partir de estos resultados se infiere que la molécula se encuentra adsorbida con el anillo aromático en dirección paralela a la superficie, en la región de potencial del pico I.

La suposición de congruencia de las isothermas con respecto al potencial es estrictamente equivalente al modelo de Frumkin, en el cual se representa a la doble capa como dos capacitores conectados

¹¹ E. Blomgren, J. O'M Bockris y C.J. Jesch, J.Phys.Chem., 65 (1961) 2000.

¹² R.S. Hansen, D.J. Kelsh y D.H. Grantham, J.Phys.Chem., 67 (1963) 2316.

en paralelo, uno conteniendo solamente al electrolito soporte entre sus placas y el segundo conteniendo solamente moléculas de la especie orgánica entre las mismas¹³. La fracción de la superficie cubierta por moléculas de fenol, θ , se calculó siguiendo este modelo, según la ecuación:

$$\theta = \frac{\sigma_{\theta=0}^M - \sigma^M}{\sigma_{\theta=0}^M - \sigma^M} \quad 4.5$$

donde $\sigma_{\theta=0}^M$ y σ^M son, respectivamente, la densidad de carga superficial en ausencia de sustancia orgánica adsorbida y la densidad de carga superficial cuando la fracción de la superficie cubierta es máxima, que se toma aproximadamente en el mínimo de la curva de capacidad diferencial vs. potencial para la concentración correspondiente.

El tipo de isoterma se deriva a partir de la ecuación de Frumkin, graficando $\ln[c_{\text{fenol}}^{\infty}(1-\theta)/\theta]$ en función de θ . Esto da como resultado una recta (isoterma de Frumkin), de cuya pendiente se obtiene el valor de la constante de interacción $\sigma = -1,4$, este valor negativo indica repulsión entre las especies adsorbidas (sección 1.4.3). Como se mencionó en la sección 1.4.2, la energía libre de adsorción puede calcularse a partir del coeficiente β (ecuaciones 1.31 y 1.38), que se toma de la ordenada al origen de la recta:

$$\Delta \bar{G}^{ads0} = -RT \ln(55.5 \beta_{\theta=0})$$

El valor de β se corrige por la interacción adsorbato-adsorbato extrapolando a $\theta=0$ en la curva de $\ln[c_{\text{fenol}}^{\infty}(1-\theta)/\theta]$ en función de θ . Esto implica que el estado de referencia para la sustancia orgánica adsorbida es el estado hipotético ideal $X_{\text{ads}}=1$, con una interacción lateral correspondiente a una distancia infinita entre las moléculas; el estado de referencia para el soluto es el de fracción molar unitaria en la solución (sección 1.4.4)¹³. El valor obtenido para la variación de la energía libre es de -29 kJ/mol a -0,45 V.

La concentración de fenol necesaria para lograr un determinado

¹³ J. Jastrzebska, M. Jurkiewiewicz-Herbich y S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 216 (1987) 21.

cubrimiento sobre Au es menor que la requerida para el mismo cubrimiento sobre Hg, esto está de acuerdo con que la energía de adsorción de esta molécula sobre Au es mayor que la correspondiente a la adsorción sobre Hg¹⁴.

4.3.2 - Medidas ópticas

La curva a de la FIGURA 4.7 muestra el espectro de reflectancia modulada del Au en presencia del electrolito soporte. El origen de este espectro es, como se mencionó en la sección 3.4, el efecto de electroreflectancia del metal. Este resultado coincide con el obtenido previamente por otros autores¹⁴. La curva b de la FIGURA 4.7 muestra el comportamiento de la interfase en idénticas condiciones a las de la curva a pero en presencia de fenol en solución. Este resultado se discute más adelante.

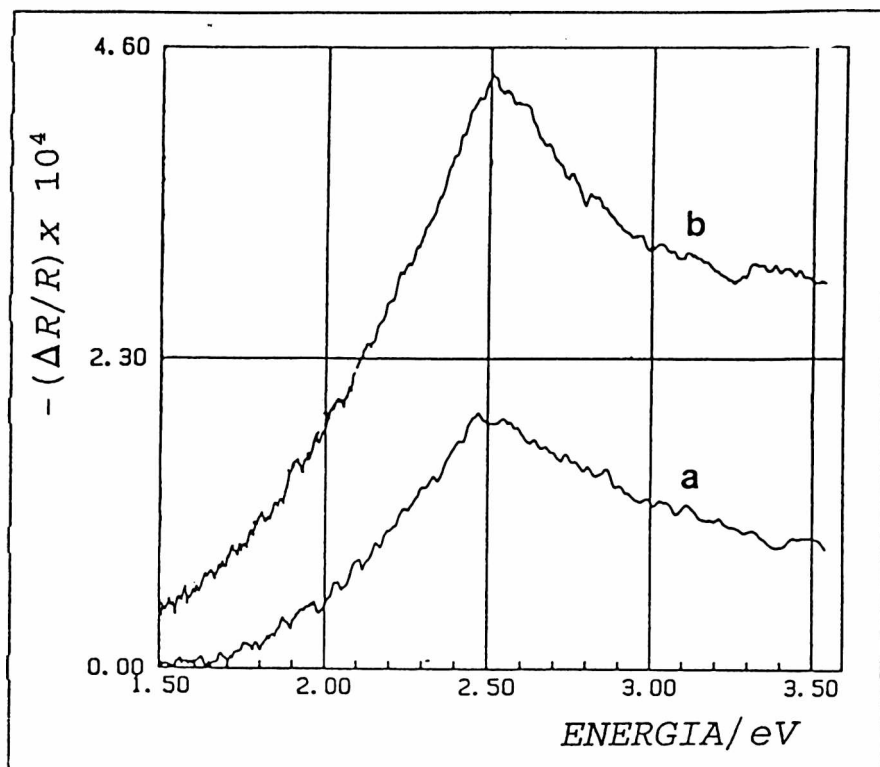


FIGURA 4.7: a- $\Delta R/R$ VS. energía, Au/ NaF 0,8M, E=-0,72V, pol.p, ampl:18 mV_{ef}, freq.:11Hz, $\Phi=59^\circ$, b- idem a con $1,0 \times 10^{-4}$ de fenol.

En la FIGURA 4.8 se presentan las curvas de reflectividad diferencial en función del potencial, para una concentración de fenol de $1,0 \times 10^{-4}$ M, tomadas, respectivamente, a 2,5 eV (a), posición del máximo del Au, y a 1,7 eV (b), donde no hay contribución de transiciones interbanda del metal (FIGURA 4.7). La forma de la respuesta óptica a 2,5 eV es similar a la de la curva de capacidad obtenida bajo condiciones experimentales semejantes (FIGURA 4.2), sin embargo el pico II se encuentra mejor definido en las medidas ópticas. A potenciales más negativos que -1,1 V solo se observa el efecto de electroreflectancia del Au.

En la respuesta que se obtiene a 1.7 eV se encuentra que la señal a los potenciales de los picos I e I' se encuentra atenuada,

¹⁴ J.D. Mc.Intyre, Surf.Sci., 37 (1973) 658.

mientras que al potencial del pico II se reduce en menor medida; esto indica una fuerte interacción entre el adsorbato y el sustrato.

Las curvas a y b de la FIGURA 4.9 comparan los espectros de reflectancia modulada tomados con una frecuencia de modulación de 11 Hz y, respectivamente, a potenciales de los picos I y II. La forma de la respuesta a al potencial del pico I (a) es similar a las del Au en contacto

solamente con el electrolito soporte, sin embargo la presencia de fenol provoca un aumento en la intensidad de esta banda que es proporcional a la carga total sobre el metal. Por lo tanto, la modulación del cubrimiento de fenol da lugar a una modulación de la densidad de carga superficial y a un incremento en la señal óptica a estos potenciales. Como no se observa distorsión en la respuesta intrínseca del Au se puede concluir que, en ese estado adsorbido, la interacción adsorbato-sustrato no es fuerte. Como se mencionó en la sección 4.3.1.3, esta interacción probablemente tenga lugar a través de los electrones π del anillo aromático de la molécula, orientada en dirección paralela a la superficie.

En la región de potencial del pico II la respuesta espectral también es mayor que la correspondiente al Au en ausencia de fenol, aunque se encuentra distorsionada. Este es el comportamiento esperado en base a la formación de un enlace covalente entre el adsorbato y el sustrato. Al potencial del pico II la superficie se encuentra cargada positivamente y la posición de la molécula adsorbida probablemente sea vertical, interaccionando con el sustrato a través de uno de los pares libres de oxígeno o como ión fenóxido. Para investigar esta última posibilidad se midieron curvas de reflectividad diferencial en función del potencial a distintos pH, los resultados se muestran en la FIGURA 4.10. En esta figura se observa que el pico II se encuentra mejor definido cuanto más alcalina es la solución, de esto se concluye que probablemente el fenol se encuentre adsorbido como ión fenóxido.

La transición entre las dos orientaciones, plana a vertical, es gradual; este efecto es más marcado cuando la concentración de fenol en solución es alta, lo que indica que existe una interacción

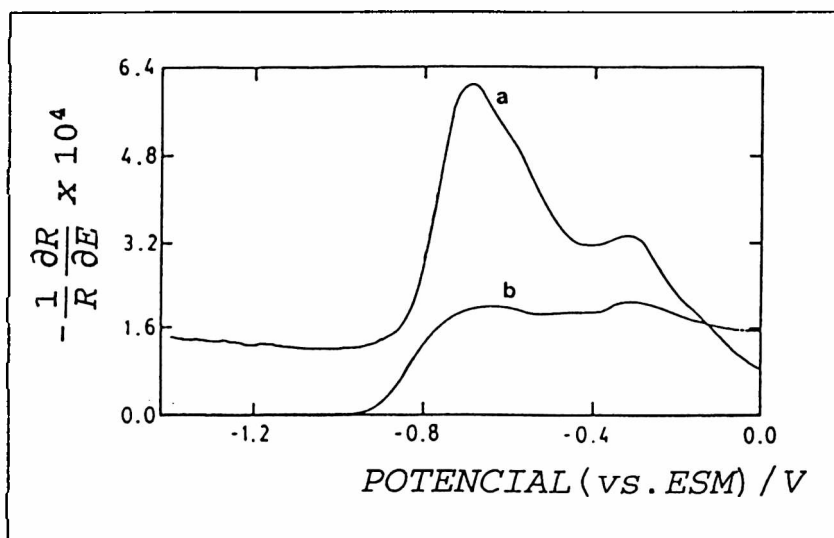


FIGURA 4.8: Reflectividad diferencial vs. potencial Au/NaF 0,1 M/ fenol $1,0 \times 10^{-4}$ M, pol.p, amplitud: 18 mV_{ef}, freq.: 11 Hz.
a- 2,5 eV.
b- 1,7 eV.

entre especies adsorbidas con diferente orientación. Es probable que la molécula de fenol esté formando puentes de hidrógeno en el estado adsorbido con las moléculas del solvente en la interfase, dando lugar a un ordenamiento que no es perturbado por el anión F^- del electrolito soporte, ya que la concentración de este anión en la interfase cargada negativamente es baja.

Se ha observado reorientación de otras moléculas orgánicas a potenciales cercanos a los del pico II⁴. Como el pico II se define

mejor por medio de medidas ópticas que por medio de determinaciones de capacidad diferencial, es improbable que tenga su origen en la adsorción débil del anión F^- , ya que este anión no debería dar lugar a la perturbación observada en la respuesta óptica del Au a 1,7 eV. Si se grafica $\Delta R/R$ a 1,7 eV, lejos de la transición interbanda del Au, en función de la densidad de carga total sobre la superficie del metal, para una concentración de fenol $1,7 \times 10^{-3} M$, se encuentra que el gráfico presenta tres zonas lineales (FIGURA 4.11):

a) la primer región, que se extiende hasta que la densidad de carga superficial del metal es $-10 \mu C/cm^2$, se origina en la contribución de los electrones libres al efecto de electroreflectancia del Au (sección 3.4).

b) En la segunda porción lineal, que abarca la región correspondiente a los picos I e I', se encuentra que $-\frac{\Delta R}{R}$ varía

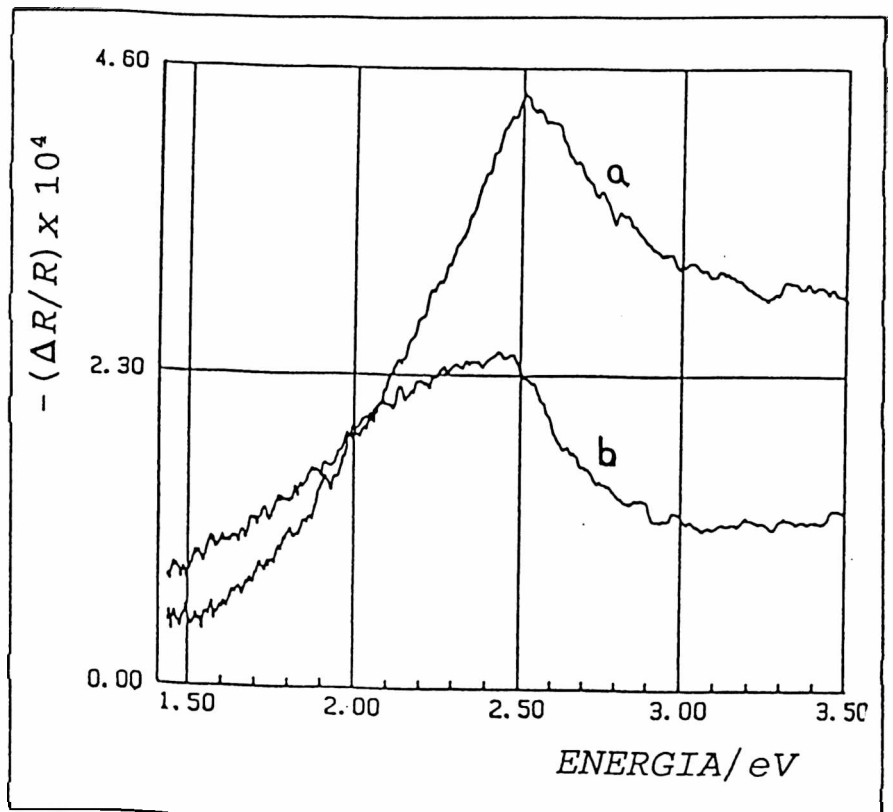


FIGURA 4.9: $-\Delta R/R$ vs. energía, Frec.: 11Hz, pol.p, ampl.: 18 mV_{ef}, $\phi = 59^\circ$, $1,0 \times 10^{-4} M$ de fenol.:

- a- E: -0,72 V
- b- E: -0,32 V

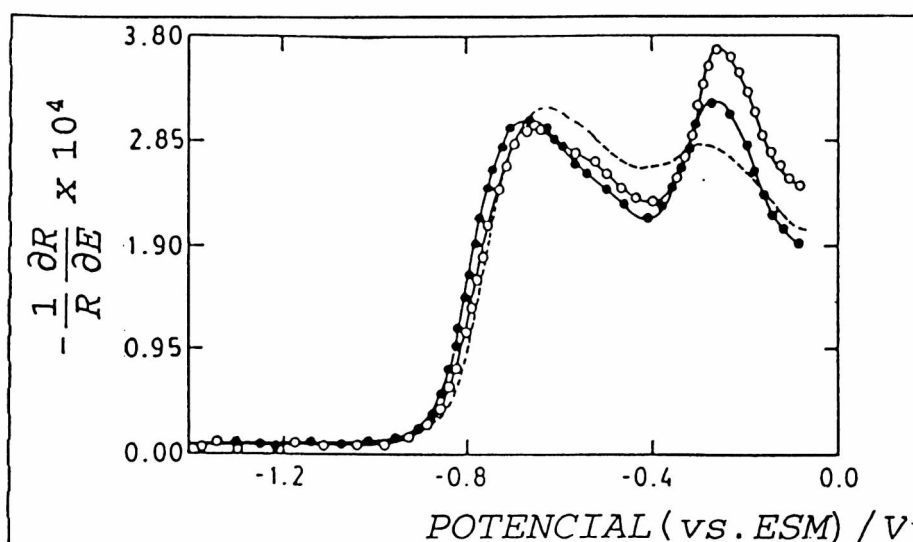


FIGURA 4.10: Dependencia con el pH de las curvas de reflectividad diferencial vs. E tomadas a 1,7 eV, $2,0 \times 10^{-3} M$ de fenol, freq.: 11Hz, pol.p, amplitud: 18 mV_{ef} y pH: 6 (---), 9 (-•-) y 11 (-o-).

linealmente con la densidad de carga superficial total y con la fracción de cubrimiento superficial, esto último se muestra en la FIGURA 4.12. Este es el comportamiento esperado si las contribuciones a la reflectancia de carga y cubrimiento pueden ser separadas¹⁵:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial \sigma^M} \right)_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} \Delta \sigma^M + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial \theta_1} \right)_{\sigma^M, \theta_2, \theta_3} \Delta \theta_1 + \dots$$

4.4

Al primer término del segundo miembro contribuyen los cambios en la doble capa del lado de la solución y los cambios en la constantes ópticas en la región de la interfase correspondiente al metal (sección 3.4). Los cubrimientos θ_1 se refieren a todas las especies adsorbibles presentes (incluyendo el solvente). Para obtener los valores de $\Delta R/R$ de la ordenada, se restó de la respuesta óptica total la respuesta óptica del electrodo de Au en presencia del electrolito soporte solamente.

Cabe aclarar que esta segunda porción lineal se encuentra fuera de la región en que se observó histéresis en las curvas de capacidad

¹⁵ A. Bewick y J. Robinson, Surf.Sci., 55 (1976) 349.

diferencial durante el barrido inverso de potencial (FIGURA 4.3).

c) La tercer zona, correspondiente a densidades de carga superficial mayores que $+10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (pico II), la contribución de la carga a la reflectancia depende del cubrimiento superficial y, por lo tanto, ambas contribuciones no son separables; como se mencionó anteriormente la forma de la respuesta tiene su origen en la perturbación de las propiedades electrónicas del metal por la presencia del adsorbato. Este comportamiento es típico de la adsorción fuerte de aniones, por ejemplo haluros.

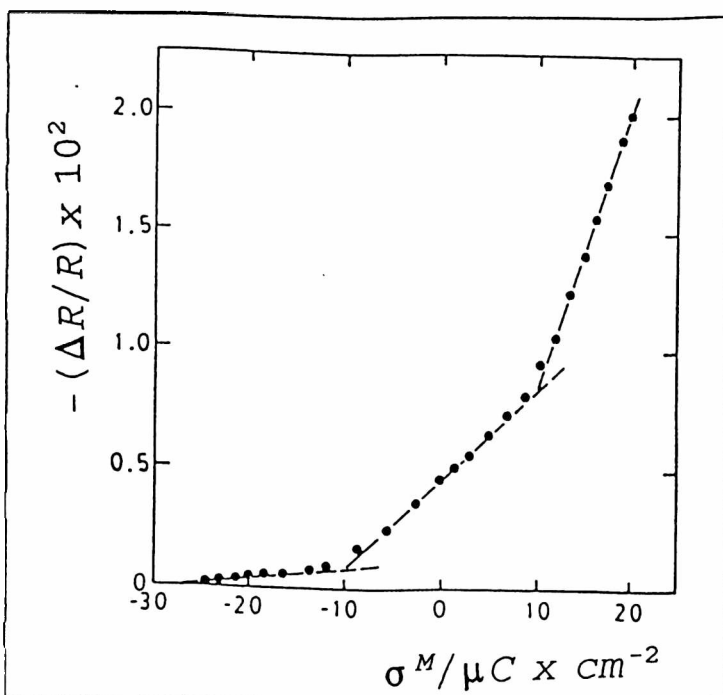


FIGURA 4.11: Reflectancia integral vs. densidad de carga superficial, concentración de fenol $1,7 \times 10^{-3} \text{M}$. Potencial inicial: $-1,3 \text{ V}$, potenciales finales comprendidos entre $-1,2 \text{ V}$ y $0,05 \text{ V}$.

4.4-Conclusiones

En el rango de potencial comprendido entre $-1,2 \text{ V}$ y $+0,05 \text{ V}$, se detecta la presencia de un proceso de adsorción-desorción a potenciales negativos y de un reordenamiento gradual de las moléculas adsorbidas a potenciales más positivos. El primer proceso (pico I de la curva de capacidad diferencial) muestra el comportamiento capacitivo típico de la adsorción de moléculas orgánicas neutras. Aquí el molécula de fenol se adsorbe con su anillo aromático en dirección paralela a la superficie. En el segundo proceso (pico II) tiene lugar un cambio de orientación de las especies adsorbidas desde posición horizontal del anillo π a vertical, de tal manera que, en esta última, la interacción del adsorbato con el metal se da a través del uno de los pares libres del oxígeno o como ión fenóxido cuando el pH crece.

Los valores de cubrimiento se ajustan a una isoterma de Frumkin y se obtiene un valor de $-1,4$ para la constante de interacción, que

indica repulsión entre las especies adsorbidas.

El comportamiento de la respuesta óptica en la región del proceso de adsorción-desorción no llega a distorsionar la respuesta óptica del Au en contacto con el electrolito soporte, sólo provoca un aumento en la intensidad de la misma, proporcional a la densidad de carga total sobre el metal. Esto indica que la interacción adsorbato-sustrato es débil; esta interacción tiene lugar a través del sistema π del anillo aromático. En la región donde la molécula se encuentra adsorbida en posición vertical probablemente tenga lugar la formación de un enlace covalente con el sustrato. Aquí la respuesta óptica intrínseca del Au se encuentra fuertemente distorsionada, esto indica que la interacción de la molécula con la superficie es fuerte y hace imposible la separación de las contribuciones de carga y cubrimiento a la respuesta óptica total.

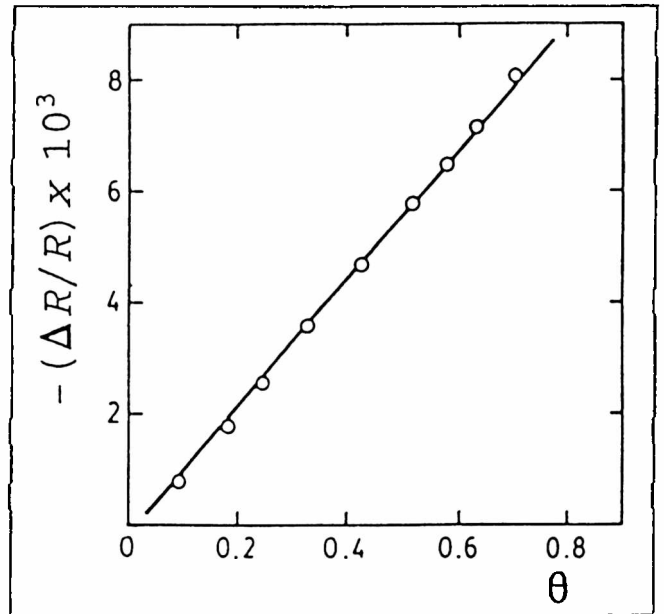


FIGURA 4.12: Reflectancia integral vs. θ , región de potencial del pico I, concentración de fenol: $1,7 \times 10^{-3} M$.

5-ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO (MB^+) SOBRE UN ELECTRODO DE PLATINO MODIFICADO POR AZUFRE

5.1-Introducción

Se presenta un estudio óptico por espectroscopía de reflectancia con modulación de potencial de la adsorción de este colorante sobre un electrodo de Pt modificado por una monocapa de adátomos de azufre. La formación de compuestos bidimensionales, por la adsorción irreversible de moléculas que contienen heteroátomos de azufre sobre superficies metálicas modificadas por azufre, ha sido extensamente estudiada por técnicas electroquímicas y espectroscópicas in-situ ^{1,2,3,4}; estos compuestos no sólo tienen interés desde el punto de vista de las moléculas orgánicas que se adsorben, sino también para la caracterización de los adátomos de azufre depositados sobre los metales y el estudio del grado de polarización de los enlaces metal-S. El comportamiento del sistema Pt-S- MB^+ ha sido investigado por otros autores por métodos electroquímicos convencionales⁴ y generación de segundo armónico⁵. La técnica de reflectancia con modulación de potencial permite sacar conclusiones acerca de la formación de agregados de dos o más moléculas adsorbidas como función del potencial, de la posible orientación de estos adsorbatos sobre la superficie y de la influencia de la reducción del MB^+ a MBH sobre la estabilidad de estos agregados.

5.2- Parte experimental

Como electrodo de trabajo se usó un disco de Pt (Johnson Matthey, 99,95%) encapsulado en Kel-F y pulido mecánicamente con alúmina de

¹ J. Clavilier, V. Svetličić, V. Žutić y J. Chevalet, Communications of Symposium of Surface Science, Ed. por J.J. Ehrhardt, C. Launois, B. Mutaftchiev y M.R Tapere, La Plagne, 1990, Nantes 1990, 234.

² R.O. Lezna, N.R. de Tacconi y A.J. Arvia, J.Electroanal.Chem., 255 (1988) 251.

³ R.O. Lezna, N.R. de Tacconi, F. Hahn y A.J. Arvia, J.Electroanal.Chem., 306 (1991) 259.

⁴ V. Svetličić, J. Clavilier, V. Žutić y J. Chevalet, J.Electroanal.Chem., 312 (1991) 205.

⁵ D.J. Campbell y D.A. Higgins y R.M. Corn, J.Phys.Chem., 94 (1990) 3681.

tamaño de partícula decreciente hasta 0,05 μm , posteriormente removida por inmersión en un baño de ultrasonido. Este electrodo de trabajo fue usado en una configuración con una malla de Pt como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia. El electrolito soporte fue FNa 0,8 M en un buffer de fosfato 0,05 M de pH =7,9. Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos p.a, agua Milli-Q y desoxigenadas con una corriente de N_2 purificado.

El electrodo de trabajo se cicló brevemente en presencia de SO_4H_2 0,5 M entre los límites de la reacción de desprendimiento de hidrógeno y de la formación de un monocapa de óxido, hasta que se obtuvo un perfil limpio y reproducible. Luego de esta limpieza electroquímica, se retiró de la celda y se lo sumergió en una solución de Na_2S , de concentración $5,0 \times 10^{-3}$ M, durante 30 segundos, se lo lavó con el buffer de fosfato y se registró un voltamperograma entre + 0,2 V y -0,4 V, en presencia del electrolito soporte. Posteriormente, este electrodo modificado fue sumergido en una solución de azul de metileno de concentración $8,0 \times 10^{-6}$ M durante 3 minutos (cubrimiento de saturación, $\theta \approx 1$) o unos pocos segundos ($\theta \approx 0,2$), lavado con el buffer de fosfato y transferido a la celda electroquímica que contenía al electrolito soporte. Los cubrimientos se determinaron por integración de las áreas bajo los picos de reducción de los voltamperogramas de las FIGURAS 5.1b y 5.1c, respectivamente. Además, se hicieron medidas de espectroscopía de reflectancia con modulación de potencial, utilizando luz polarizada p y s, con un ángulo de incidencia de 59° .

Todas las experiencias se llevaron a cabo a 25 $^\circ\text{C}$.

5.3.- Resultados y discusión.

5.3.1.-Medidas electroquímicas

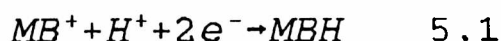
En la FIGURA 5.1 se presenta el voltamperograma del electrodo de Pt modificado por azufre en presencia de FNa 0,8 M y buffer de fosfato 0,05 M. En esta figura se observa que el depósito inhibe la adsorción reversible de hidrógeno. El azufre se encuentra en estado atómico y es estable, en este estado, en un amplio rango de potenciales⁶, que incluye al rango que se muestra en el voltamperograma de la FIGURA 5.1a. Varios autores sugieren a partir de medidas puramente electroquímicas y de espectroscopía in-situ que, bajo las presentes condiciones, el cubrimiento de azufre es de una monocapa completa^{3,7}. Esta monocapa aumenta la fuerza y la

⁶ S.G. Sun, Tesis Doctoral, Universidad Pierre et Marie Curie, París, 1986.

⁷ E. Lamy-Pitara, L. Bencharif y J. Barbier, Electrochim. Acta, 30 (1985) 971.

especificidad de la adsorción de moléculas que contienen heteroátomos de S, a través de la formación de un enlace S(adátomo)-S(heteroátomo)¹⁻⁴. La interacción del MB^+ con sustratos de Pt "limpio" se produce, no sólo a través del heteroátomo de S, sino también a través del anillo aromático y los grupos amino; en presencia de azufre la interacción entre el Pt y el anillo aromático se encuentra muy restringida⁴.

Luego de adsorber MB^+ se registran los voltamperogramas que se presentan en las FIGURAS 5.1b y 5.1c, en ausencia de colorante en solución. En los mismos se observan dos regiones principales: una región de doble capa, entre -0,2 V y +0,2 V, y una región de transferencia de carga, entre -0,2 V y -0,5 V, con sus componentes anódica y catódica, que corresponden a la reacción global:



en la cual se produce una transición desde un estado coloreado, catiónico (MB^+), a un estado incoloro, neutro (MBH)⁸.

Este voltamperograma se mantiene estable sólo durante unos pocos ciclos entre +0,2 V y -0,5 V, a una velocidad de 50 mV /seg; luego se observa una disminución de la carga bajo ambos picos.

Las cargas calculadas a partir del voltamperograma de la FIGURA 5.1 b son 34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 39 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, bajo el pico anódico y el pico catódico, respectivamente. Suponiendo que tiene lugar la transferencia de dos electrones y que la molécula de MB^+ se adsorbe con el plano del anillo aromático en dirección perpendicular a la superficie, con un área proyectada de 0,75 nm^2 ⁴, el cubrimiento que se obtiene es aproximadamente igual a una monocapa; análogamente se encuentra que $\theta \approx 0,2$ para el voltamperograma de la FIGURA 5.1c. El potencial del máximo de corriente para la reducción del catión MB^+ se encuentra corrido hacia potenciales negativos con respecto al potencial de reducción sobre Pt

⁸ P. Resch, R.J. Field y F.W. Schneider, J.Phys.Chem., 93 (1989) 2783.

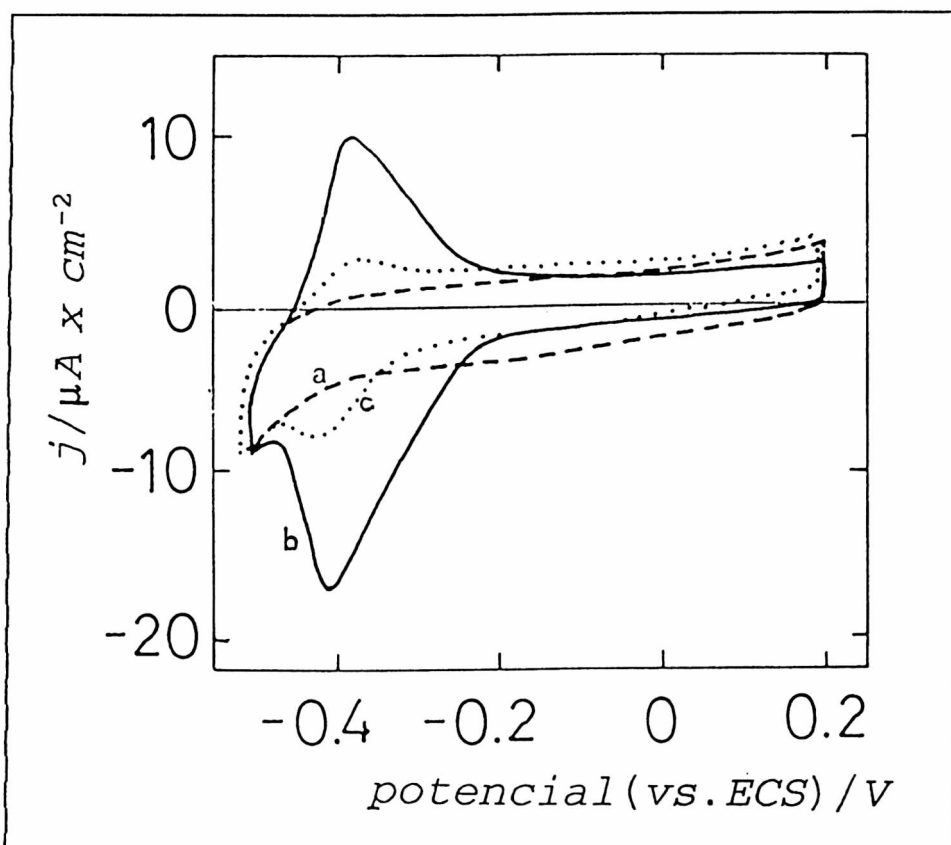


FIGURA 5.1: Voltamperogramas cíclicos: a-Pt/S/FNa 0,8 M, buffer PO_4^{3-} PH= 7,9, $v= 50$ mV/seg. b-idem a con $\theta_{\text{MB}^+} \approx 1$. c-idem a con $\theta_{\text{MB}^+} \approx 0,2$. Todos los barridos se inician en +0,2 V.

policristalino⁹, lo que indica una mayor estabilización de la molécula de colorante sobre la superficie modificada.

Se empleó, además, la técnica de voltamperometría de corriente alterna; en la FIGURA 5.2 se presentan las respuestas en fase y en cuadratura de la interfase para $\theta_{\text{MB}^+} \approx 1$. Los picos II (barrido catódico) y II' (barrido anódico), que aparecen tanto en la fase como en la cuadratura, corresponden al proceso representado por la Ecuación 5.1; se observa que la corriente en el máximo II' es menor que en el II, además ambas corrientes disminuyen en los barridos de potencial sucesivos. Un segundo proceso, picos I y I', aparece mejor definido en la componente en cuadratura, lo que indica que su carácter es capacitivo y que puede estar asociado con un cambio en el ordenamiento de la película adsorbida; la intensidad de I y I' es similar para los barridos catódico y anódico. Por otra parte,

⁹ V.Svetličić, V. Žutić, J. Clavilier y J. Chevalet, J.Electroanal.Chem., 195 (1985) 307.

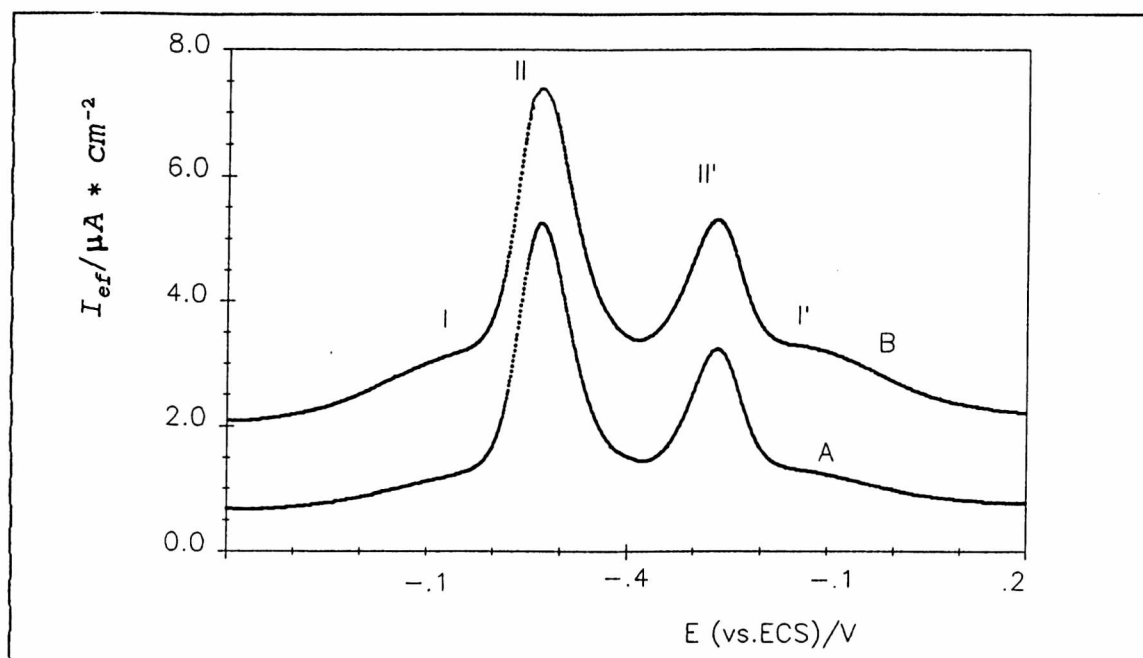


FIGURA 5.2: Voltamperogramas de corriente alterna: Pt/S/ $\theta_{MB^+} \approx 1$, frecuencia: 11 Hz, $v = 2,92$ mV/seg, amplitud: 5 mV_{p-p}, A-Fase, B-Cuadratura.

I y I' no se observaron para el sistema Au-S- MB^+ ³. Este proceso es rápido, ya que sigue a la frecuencia de modulación hasta 440 Hz. Existen evidencias de que el heteroátomo de S es el centro redox⁴, esto se ve confirmado por la desorción progresiva de las especies que se reducen, a partir de la disminución de la carga bajo el pico del barrido anódico respecto del catódico en los voltamperogramas de las FIGURAS 5.1b y 5.1c y del pico II' respecto del II, en el voltamperograma de corriente alterna de la FIGURA 5.2. Las especies que se disocian de esta estructura pueden readsorberse o pasar a la solución. Esto se discute más adelante a partir de medidas ópticas.

5.3.2-Medidas ópticas

Se registraron espectros de reflectancia modulada en función del potencial de la interfase Pt/S/ MB^+ , con cantidades del colorante adsorbido del orden de la monocapa ($\theta \approx 1$) o submonocapa ($\theta \approx 0,2$).

5.3.2.1-Espectros en la región de doble capa para $\theta \approx 1$

Cuando se adsorbe una cantidad de MB^+ del orden de una monocapa, se modula el potencial en la región de doble capa con una onda sinusoidal de 11 Hz de frecuencia y, al mismo tiempo, se hace

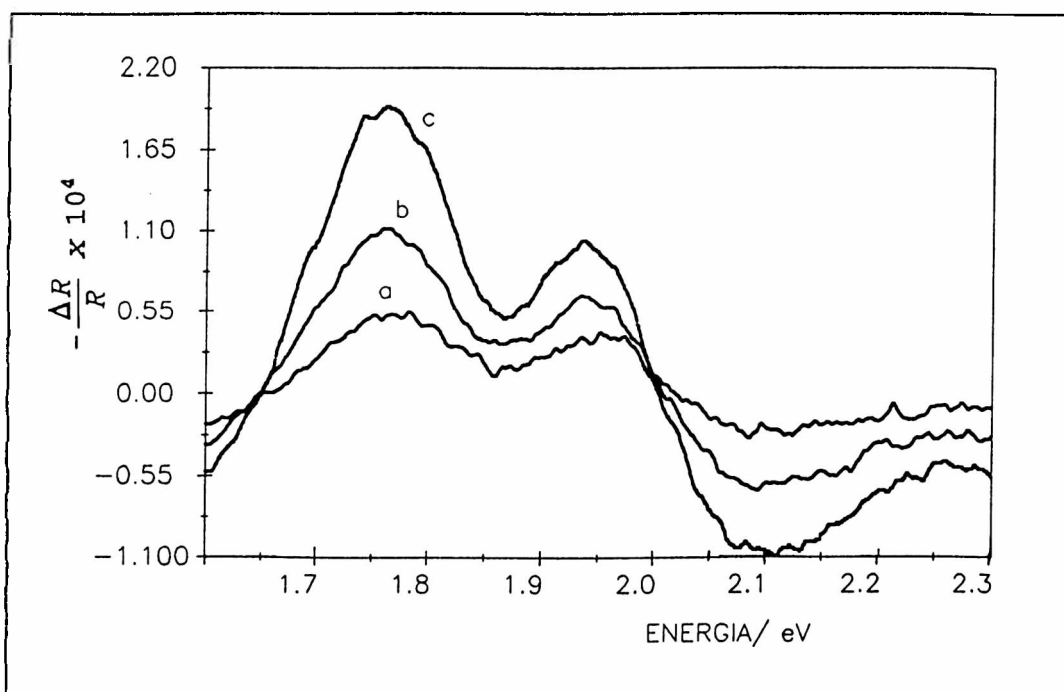


FIGURA 5.3: Espectros de reflectancia modulada Pt/S/MB⁺ ≈ 1/ NaF 0,8 M, pot.: 0,0 V (ECS), pol.p, Amplitud: a-100 mV_{p-p}, b-200mV_{p-p} y c-350mV_{p-p}.

incidir luz polarizada en dirección paralela al plano de incidencia (polarización p), con un ángulo de 59°, se observan tres bandas en el espectro de $\Delta R/R$: a 1,78 eV, 1,95 eV y 2,1 eV, respectivamente. Estos resultados se presentan en la FIGURA 5.3 para un potencial central de 0,0 V y tres amplitudes de modulación distintas.

El espectro de reflectancia modulada del electrodo de Pt modificado por la monocapa de azufre, que se toma como blanco, no presenta bandas en el rango espectral comprendido entre 1,5 eV y 3,0 eV, esto se observa tanto para luz de polarización s como para luz de polarización p.

El cambio en la reflectancia inducido por el potencial, en la zona de doble capa, puede originarse por (capítulo 3):

i) Efecto electrocrómico.

ii) Reacciones de conversión entre los distintos agregados (monómeros, dímeros, trímeros), manteniendo constante la concentración total de colorante en la superficie.

iii) Efecto de electroreflectancia del sustrato metálico, que en este caso puede despreciarse¹⁰.

Por lo tanto, este cambio en la reflectancia como resultado de la

¹⁰ A.Bewick, D. Serve y T.A. Joslin, J.Electroanal.Chem., 154 (1983) 81.

modulación del potencial en la interfase puede expresarse como:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E} \Big|_{\theta} + \frac{1}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial \theta} \Big|_E \frac{\partial \theta}{\partial E} \quad 5.2$$

donde el primer término da cuenta del efecto electrocrómico y el segundo representa el cambio en la reflectancia que se origina en la modulación del cubrimiento de las especies adsorbidas.

En la agregación reversible de estas especies entre sí intervienen distintos tipos de fuerzas^{11,12}:

i) De repulsión electrostática entre especies con carga del mismo signo (la carga positiva del catión MB^+ se encuentra distribuida por resonancia en todo el cromóforo).

ii) Fuerzas de dispersión, que se originan en el sistema π delocalizado y que son aditivas para un gran número de especies. Estas fuerzas se ven favorecidas por la coplanaridad entre los anillos π de las especies que forman el agregado.

iii) Formación de enlaces por solapamiento de orbitales π de moléculas adyacentes, etc.

iv) Es también importante el papel del agua como "sandwich dieléctrico" entre las moléculas de colorante y en la formación de puentes de hidrógeno.

Del balance entre estas fuerzas dependerá la concentración de cada uno de los agregados que puede formar el colorante.

La comparación con espectros en solución^{9,12,13} permite asignar la banda que aparece a 1,78 eV a monómeros del MB^+ adsorbidos sobre el electrodo; esta frecuencia se encuentra desplazada hacia menores energías respecto de correspondiente a las especies en solución que absorben a 1,87 eV (banda M), debido probablemente a la interacción de la molécula con el sustrato Pt/S. Además, en solución pueden formarse dímeros del catión MB^+ , que absorben a 2,04 eV (banda D)^{12,13}. Se ha detectado la asociación de colorantes sobre distintas superficies¹², en particular se observó la formación de dímeros de MB^+ sobre la superficie de Au modificada por azufre⁹.

Existen evidencias espectroscópicas de que los colorantes catiónicos pueden formar agregados de más de tres moléculas cuando se incrementa la concentración total de colorante en solución¹²; éstos agregados pueden absorber radiación a mayores energías que el dímero o a menores energías que el monómero (bandas H y J, respectivamente). Las bandas D y H tienen su origen

¹¹ E. Coates, J.Soc.Dyers Colour, 85 (1969) 355.

¹² D.G. Duff y C.H. Giles en "Water", Vol. 4, Ed. por F. Franks, Plenum Press, Nueva York, 1980, pág. 169.

¹³ R.B. Mc Kay, Trans.Faraday Soc., 61 (1965) 1787.

en transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los dímeros y agregados respectivamente¹². Por lo tanto, puede asignarse el origen de las bandas de signo opuesto que aparecen a 1,95 eV y 2,1 eV en la FIGURA 5.3 a una modulación de la conversión de dímeros a agregados H, a concentración superficial total constante.

El signo negativo en el espectro de la FIGURA 5.3 indica absorción de radiación en el límite positivo del rango de modulación. Por lo

tanto los agregados H aparecen en la zona de doble capa en el límite negativo, por efecto de la modulación. El reordenamiento observado por medio de medidas de voltamperometría de corriente alterna (FIGURA 5.2) podría contribuir a que las especies vecinas tengan la orientación adecuada para formar estos agregados.

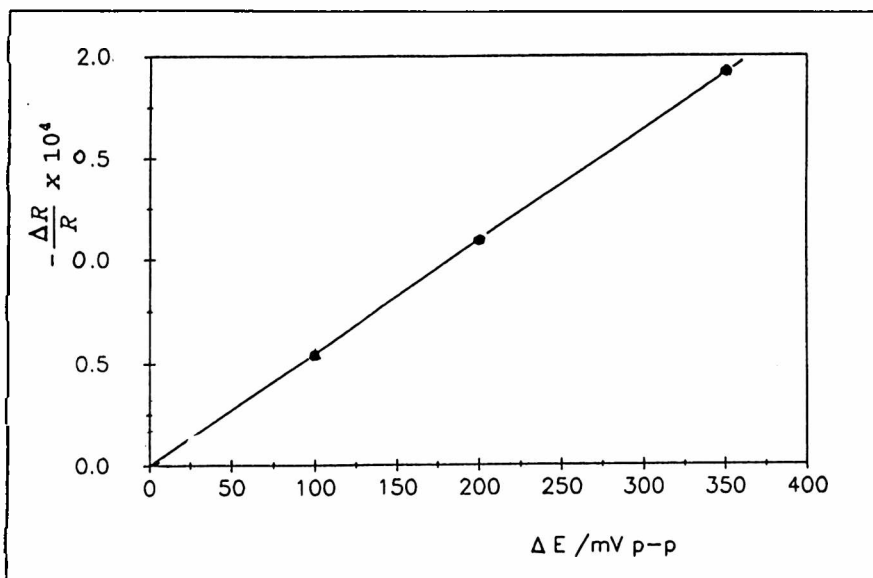


FIGURA 5.4: $\Delta R/R$ vs. ΔE , Pt/S/ $\theta_{NB} \approx 1$, pot.: 0,0 V, energía: 1,78 eV., pol.p, ángulo de incidencia: 59°.

Los espectros de reflectancia modulada tomados a un potencial central de 0,0 V con distintas amplitudes de modulación, ΔE (FIGURA 5.3), dan cuenta de una dependencia lineal de $-\frac{\Delta R}{R}$ con ΔE para la banda de 1,78 eV, este resultado se muestra en la FIGURA 5.4. Puede concluirse, además, que no tienen lugar reacciones electroquímicas en el rango de potencial comprendido entre +0,2 V y -0,2 V, de otra manera se observaría una desviación de esta linealidad¹⁴.

De acuerdo a la ecuación 5.2, el origen de la banda que aparece 1,78 eV es el efecto electrocrómico, con dos posibles contribuciones para el estado adsorbido: corrimiento de banda y cambios en el coeficiente de extinción por efecto del campo eléctrico presente en la interfase (sección 3.6). Los momentos dipolares del estado excitado y del estado fundamental se encuentran en el plano de la molécula y apuntan en la dirección y' en la FIGURA 5.5a, la diferencia entre los mismos es $-3,133 D^j$. La

¹⁴ P.H. Schmidt y W.J. Plieth, J.Electroanal.Chem., 201 (1986) 163.

condición necesaria para que se observe corrimiento de banda es que el vector diferencia entre estos momentos sea distinto de cero y, al menos una componente, se encuentre en la dirección del campo eléctrico presente en la interfase (sección 3.6.1). La banda de 1,78 eV no presenta forma de derivada, por lo tanto el efecto de corrimiento de banda está ausente. A partir de la ecuación 3.34, si se supone que el cambio en la polarizabilidad puede despreciarse, se llega a la siguiente expresión para la diferencia de energía entre los estados inicial y final de la transición electrónica en presencia del campo \vec{F} :

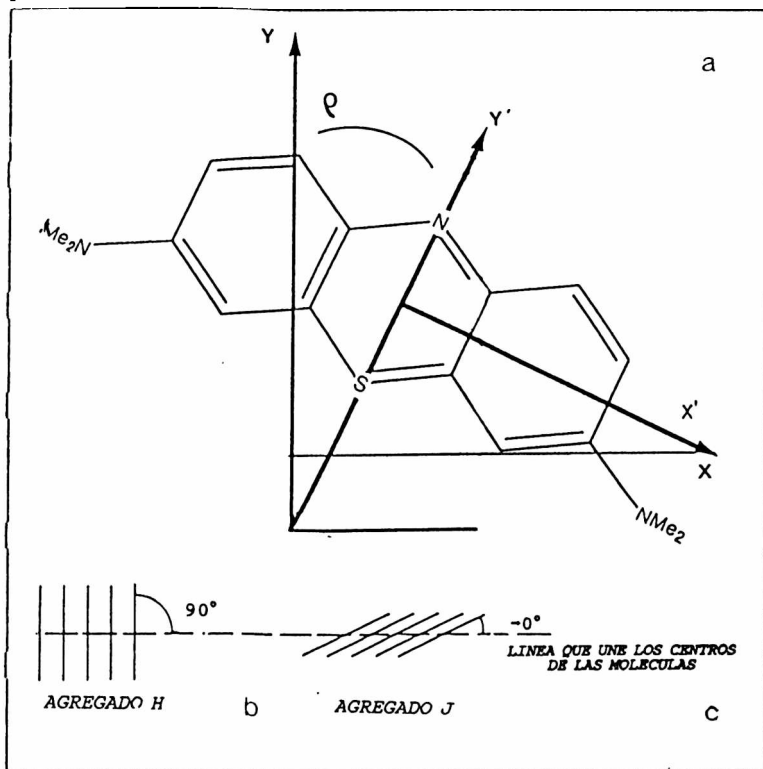


FIGURA 5.5a- Orientación del MB⁺. x: superficie del electrodo, y': dirección del momento dipolar, x': dirección del momento de transición. b y c- Configuración de los agregados H y J.

5.3

$$\Delta U_{\vec{F}} - \Delta U_{\vec{F}=0} = - |(\bar{\mu}_f - \bar{\mu}_i)| \langle \cos \psi \rangle |\vec{F}|$$

donde ψ es el ángulo entre el vector diferencia $(\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_f)$ y el campo \vec{F} , por lo tanto la molécula debería encontrarse adsorbida con su plano en dirección paralela a la superficie. Esto se contrapone a resultados que se discuten más adelante. Para que se observe un cambio en el coeficiente de extinción al modular el campo eléctrico presente en la interfase, el momento de transición, o una de sus componentes, debe estar alineado simultáneamente con el campo eléctrico presente en la interfase y con el vector eléctrico de la

luz ¹⁵. El vector del momento de transición se encuentra en el plano de la molécula de MB^+ y apunta en la dirección x' (FIGURA 5.5a). El campo eléctrico siempre es perpendicular a la superficie y, como esta banda se observa tanto con luz de polarización p como con luz de polarización s, se concluye que la molécula debe estar orientada de tal manera que su plano forma un cierto ángulo ρ intermedio entre 0° y 90° respecto de la normal a la superficie, como se muestra en la FIGURA 5.5a. Como la respuesta óptica varía en forma lineal con la amplitud de la modulación (FIGURA 5.4), se puede concluir que la banda de 1,78 eV tiene su origen en un cambio en el coeficiente de extinción al situarse la molécula en un campo eléctrico.

Los agregados H se caracterizan por poseer un ordenamiento en el que los momentos de transición de la moléculas que los constituyen forman un ángulo cercano a 90° con el eje que une los centros de las mismas¹² (FIGURA 5.5b). Con estos colorantes catiónicos también existe la posibilidad de que se formen agregados J en los que el ángulo mencionado tiende a 0° (FIGURA 5.5c) y que absorben a menores energías que el monómero¹². Por lo tanto, un ordenamiento similar al de la FIGURA 5.5b sería el observado para los agregados adsorbidos sobre Pt/S.

5.4.2-Espectros en la región de doble capa para $\theta \approx 0.2$

En los espectros de reflectancia registrados para bajos cubrimientos de MB^+ no se observa la modulación de la conversión de dímeros a agregados H que se observó para el caso $\theta \approx 1$ (FIGURA 5.3). Sólo aparece la banda asignada al monómero (FIGURA 5.6) con menor intensidad que la observada para altos cubrimientos. Este resultado se obtuvo tanto con luz de polarización s como p, por lo tanto, al igual que para cubrimientos de saturación, la molécula está orientada a un cierto ángulo, ρ respecto de la normal a la superficie, intermedio entre 0 y 90 .

5.4.3-Modulación de la reacción $MB^+ \leftrightarrow MBH$

Estos espectros, a diferencia de los que se presentaron en las FIGURAS 5.3 y 5.6, fueron adquiridos usando el analizador multicanal óptico descrito en la sección 3.2.2.2. Primero, se adquieren 100 espectros a $-0,5$ V, que se promedian para aumentar la relación señal-ruido; a este promedio se lo toma como blanco. Luego, se modula el potencial entre $-0,15$ V y $-0,5$ V y se registran, también, 100 espectros a cada potencial, que se promedian. A la diferencia entre los espectros promediados a cada

¹⁵ W.J. Plieth, G.Grunschinske y H.J. Hensel, Ber.Bunsenges Phys.Chem., 82 (1978) 615.

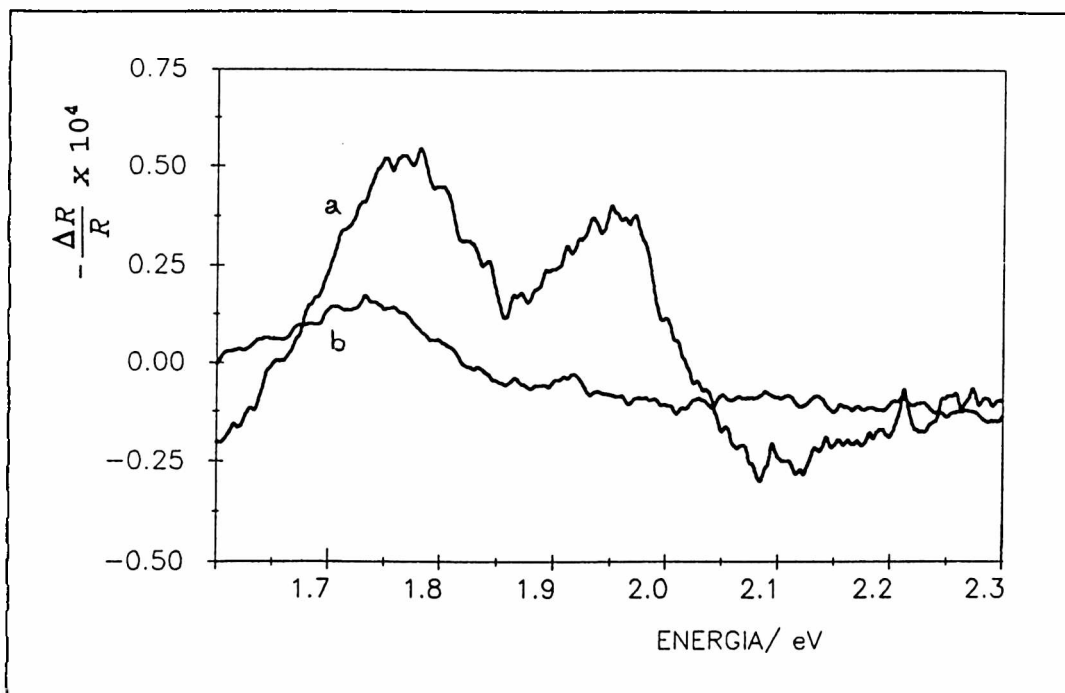


FIGURA 5.6: Espectros de $\Delta R/R$ en la región de doble capa. a- $\theta \approx 1$ y b- $\theta \approx 0,2$. Frecuencia=11Hz, Amplitud=100 mV_{p-p}, Pol.p.

uno de los límites del rango de modulación se la divide por el blanco para normalizarla. El tiempo que toma adquirir cada espectro es de 0,03 seg.

El espectro de reflectancia del electrodo de Pt modificado por una monocapa de azufre no presenta bandas, cuando se modula el potencial entre -0,15 V y -0,5 V, en el rango comprendido entre desde 1,5 eV y 3,5 eV. El producto de la reducción por dos electrones de MB^+ es la especie neutra MBH (ecuación 5.1). En el espectro de reflectancia modulada correspondiente a Pt/S/ MB^+ , con $\theta_{MB^+} \approx 1$ (FIGURA 5.7a) sólo se observan las bandas del monómero y el dímero. La especie MBH no absorbe radiación en el rango espectral del visible¹⁶, por lo tanto la FIGURA 5.7a corresponde al espectro de las especies adsorbidas a -0,15 V, límite positivo de la modulación.

No ha sido posible detectar la presencia del intermediario MBH^+ , producto de la reducción del MB^+ por un electrón, que absorbe alrededor de 880 nm¹⁶ probablemente debido a que la vida media de esta especie sobre el electrodo es corta comparada con la escala de tiempo de las experiencias realizadas.

¹⁶ R. Bonneau, J. Faure y J. Joussot-Dubien, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.,72 (1968) 263.

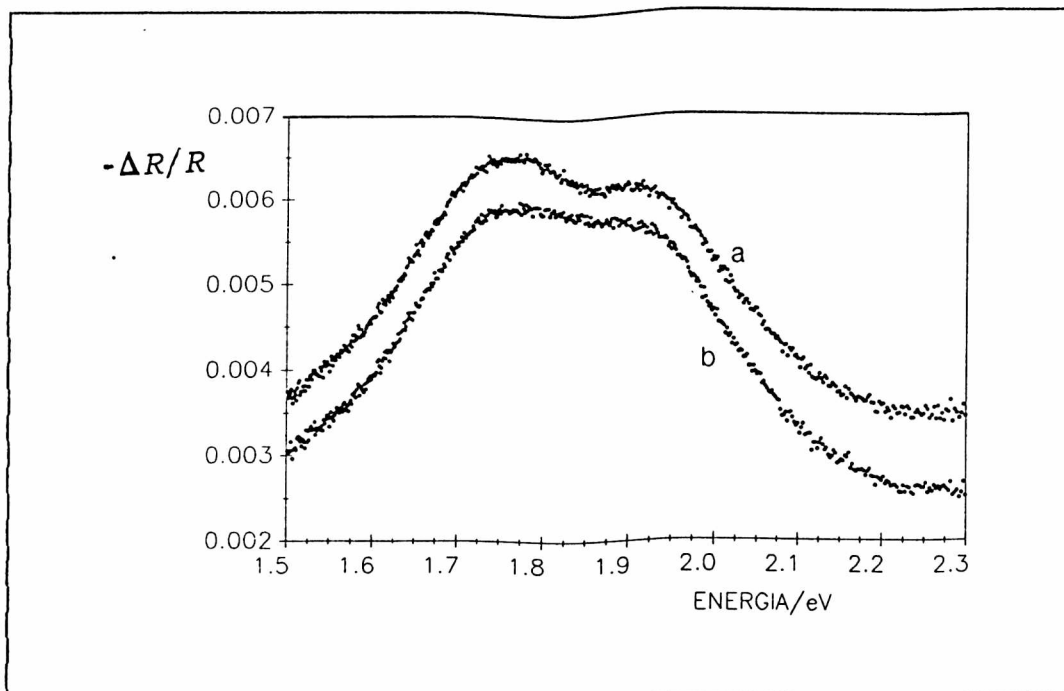


FIGURA 5.7: Espectros de $\Delta R/R$, tomados en el rango de potencial $-1,5V - -0,5V$, pol.p. a- primer espectro, b-espectro tomado luego de modular durante 5 minutos en el mismo rango.

Los heteroátomos de azufre y nitrógeno pasan de una hibridización sp^2 , plana, en las especies catiónicas a sp^3 , tetraédrica, en las especies leuco; ello modifica la configuración espacial de las moléculas, dificultando la interacción que las mantiene atraídas y provocando la disociación de los agregados; esto explicaría la desaparición de la banda H en el espectro de la FIGURA 5.7a con la modulación entre $-0,15$ y $-0,5$ V. Sin embargo aún es posible, bajo estas condiciones, detectar la presencia de dímeros adsorbidos a $-0,15$ V. Si se modula durante un tiempo prolongado en este rango de potencial, la intensidad de ambas bandas decrece (FIGURA 5.7b).

5.5- Conclusiones

En la región de doble capa, para $\theta_{MB^+} \approx 1$, se detecta la presencia de monómeros, dímeros y agregados H, estos últimos, formados por un mayor número de moléculas de MB^+ , aparecen en el límite negativo del rango de modulación. Los enlaces de estas especies al electrodo de Pt modificado por S se produce a través de una unión S (adátomo)-S (heteroátomo). Usando luz polarizada se encuentra que la orientación de las especies adsorbidas es tal que los planos de las moléculas forman un cierto ángulo intermedio entre 0° y 90° respecto de la normal a la superficie. Los agregados H, que

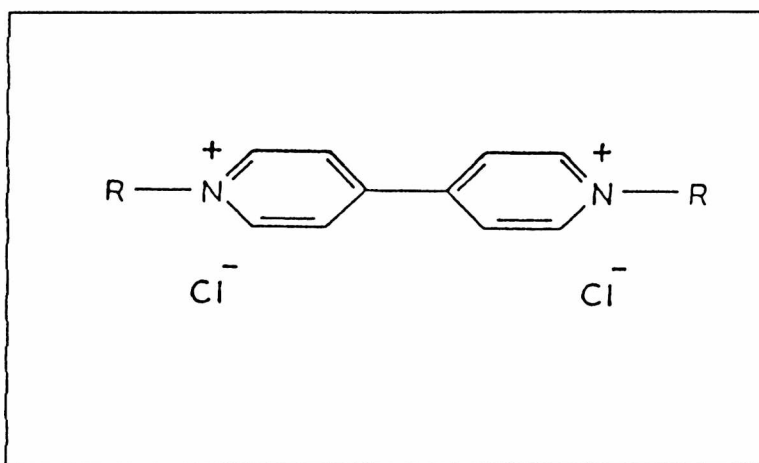
absorben radiación de mayores energías que el dímero, se caracterizan por poseer un ordenamiento en el que los momentos de transición forman un ángulo cercano a 90° con el eje que une los centros de las moléculas que los forman. Cuando la densidad superficial es baja ($\theta \approx 0.2$), las especies no se encuentran a la distancia adecuada para que tenga lugar la agregación, por lo que sólo se observa la banda correspondiente al monómero.

Las especies leuco, *MBH*, poseen una configuración espacial que no es plana, ello explica la disociación de agregados cuando se modula el potencial la zona de la cupla. Por otra parte el *MBH* puede desorberse y pasar a la solución; esto explica el decrecimiento en las cargas observadas bajo los picos de voltamperometría cíclica y la disminución de las intensidades de las bandas que se observan en los espectros de reflectancia, luego de modular el potencial en la zona de la cupla durante un cierto tiempo.

6-ADSORCIÓN DE METILVIOLOGENO (MV^{2+}) SOBRE UNA PELÍCULA DE MERCURIO

6.1- Introducción

Se estudiaron las reacciones electroquímicas del catión metilviologeno (MV^{2+} , 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio) sobre un depósito de Hg sobre platino. Con medidas de voltamperometría cíclica, se caracterizaron los distintos procesos de transferencia de carga; por medio de medidas de reflectancia con resolución temporal y con modulación del potencial, se identificaron los productos de las reacciones electroquímicas y químicas y se estudiaron sus propiedades ópticas en el estado adsorbido.



Molécula de cloruro de metilviologeno
(R= -CH₃)

6.2- Parte experimental

Como electrodo de trabajo se utilizó un depósito de Hg sobre Pt, de espesor conocido y uniforme, preparado de acuerdo a la técnica desarrollada por A. Bewick y J. Robinson¹. El sustrato, un disco

¹ A. Bewick y J. Robinson, J. Electroanal. Chem., 71 (1976) 131.

de Pt encapsulado en vidrio de tal manera que sólo la parte frontal está expuesta, se pulió mecánicamente con alúmina de tamaño de partícula decreciente hasta 0,05 μm . Se lo sumergió en un baño de ultrasonido para eliminar la alúmina y luego en NO_3H concentrado. Las capas de óxido que pudieran formarse se eliminaron haciendo desprender H_2 en NO_3H 0,1 M. El Hg se depositó desde una solución preparada disolviendo Hg muy puro en NO_3H diluido, de tal manera de obtener una solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ aproximadamente 0,1 M. Controlando la corriente y el tiempo de deposición se obtuvo una película de 2 μm de espesor. Espesores mayores que 4 μm dan lugar a superficies móviles, con efectos de modulación mecánica de la reflectividad, y con espesores menores que 1 μm se obtienen respuestas ópticas del Pt base¹. Posteriormente se hizo desprender H_2 en NO_3H 0,1 M, con lo que se logró una película brillante y uniforme. El electrodo se lavó con agua Milli-Q y se trasladó a una celda que contenía NaF 0,1 M, donde se lo polarizó a -1,0 V durante 30 minutos. Luego de este tratamiento el comportamiento óptico y electroquímico de la superficie de Hg fue reproducible durante varias horas. Este electrodo fue usado en una configuración con una chapa de Pt como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (E.C.S).

Las concentraciones de cloruro de metil viologeno (MVCl_2 , cloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio, Sigma) utilizadas están comprendidas entre $5,0 \times 10^{-5}$ M y $2,0 \times 10^{-3}$ M. Como electrolitos soporte se utilizaron soluciones 0,1M de NaI e NaF. Todas estas soluciones fueron preparadas con reactivos Merck p.a y agua Milli-Q; previamente a la introducción de la sustancia orgánica se las desoxigenó rigurosamente con una corriente de N_2 purificado para evitar la reacción del radical catión $\text{MV}^{\cdot+}$ con O_2 ²

Todas las medidas se realizaron a 25°C.

6.3- Resultados y discusión

Se hicieron medidas de voltamperometría cíclica y de corriente alterna con concentraciones de MV^{2+} en solución comprendidas entre $5,0 \times 10^{-5}$ y $2,0 \times 10^{-3}$ M, en presencia de NaI y NaF como electrolitos soporte. Las medidas de reflectancia UV-V in-situ que se realizaron, tanto para identificar productos de reacción como para determinar el ordenamiento de las distintas especies sobre la superficie, comprendieron:

- espectros $\frac{\Delta R}{R}$ vs. λ luego de aplicar un pulso de potencial entre los límites de los distintos procesos de transferencia de carga que tienen lugar sobre la superficie de Hg, en el rango comprendido entre -0,4 V y -1,35 V.

² C.L. Bird y A.T. Kuhn, Chem.Soc.Rev., 10 (1981) 49.

- espectros $\frac{\Delta R}{R}$ vs. λ mientras se barre lentamente el potencial.

- medidas de reflectividad diferencial vs. potencial ($\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E}$ vs. E), a una longitud de onda fija, con luz polarizada en dirección paralela (luz p) y perpendicular (luz s) al plano de incidencia.

6.3.1-Medidas electroquímicas

6.3.1.1-Capacidad del electrodo de trabajo.

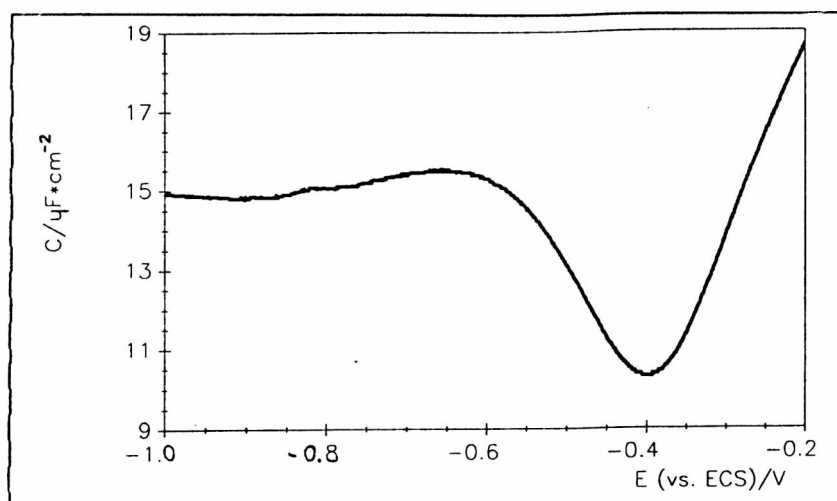


FIGURA 6.1: Capacidad diferencial vs. potencial, Pt/Hg/NaF 0,01 M, frecuencia= 120Hz, amplitud= 2,8 mVef.

La curva de capacidad diferencial en función del potencial para el electrodo de trabajo en contacto con una solución de NaF 0,01 M muestra que la interfase Hg/solución electrolítica presenta un comportamiento idealmente polarizable y similar a las respectivas curvas de capacidad que se obtienen para un electrodo de Hg masivo (FIGURA 6.1).

6.3.1.2-Medidas de voltamperometría cíclica y de corriente alterna

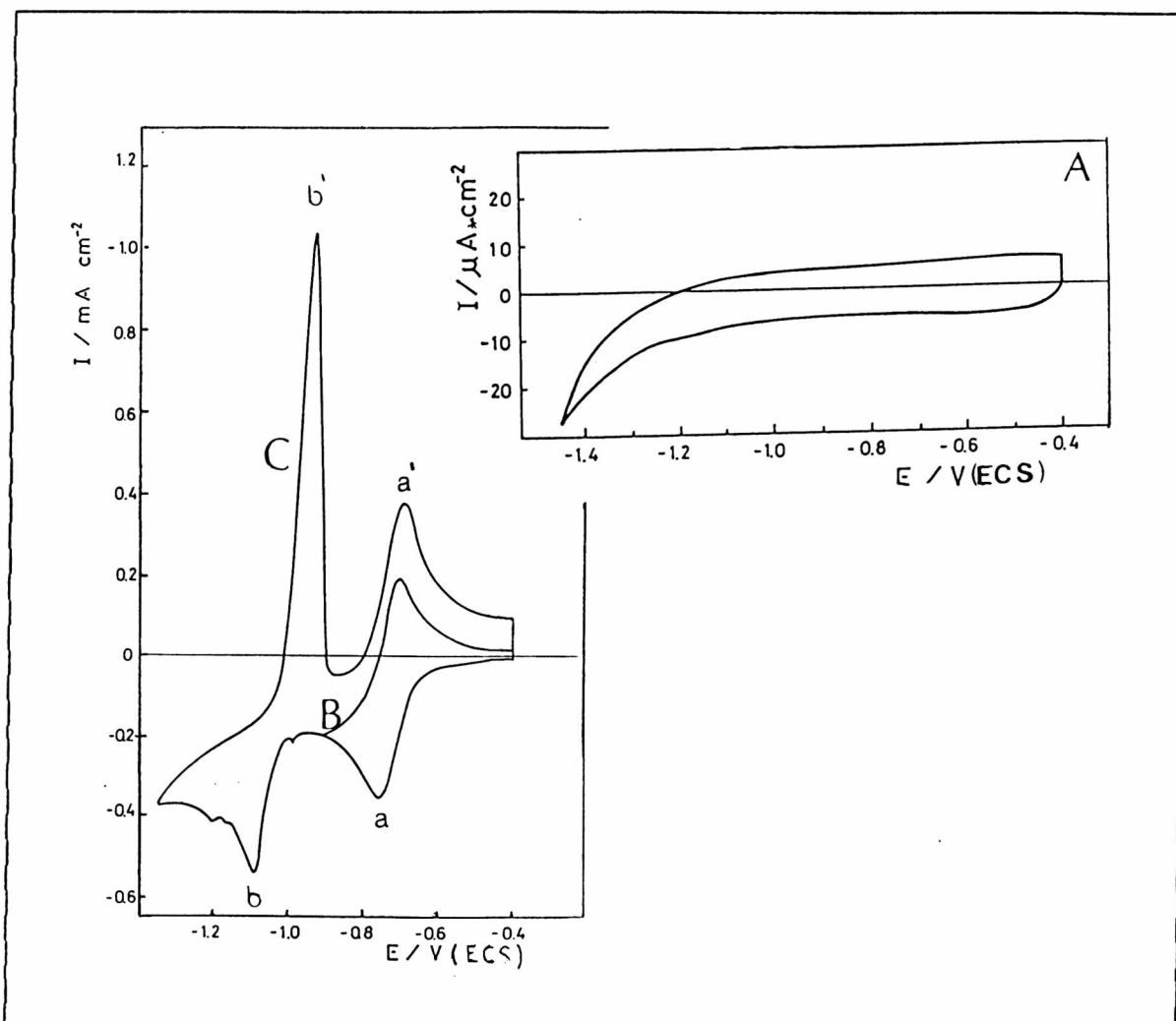
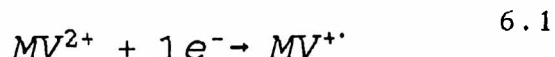


FIGURA 6.2: A- Voltamperograma cíclico Pt/Hg/NaF 0.1 M, $v=10$ mV/seg, B y C- idem A con $[MV^{2+}] = 1,4 \times 10^{-3} M$, $v=100$ mV/seg y dos límites catódicos distintos: $-0,9V$ y $-1,35V$, respectivamente.

i) Hg/ MV^{2+} /NaF 0,1M

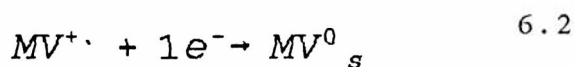
La respuesta voltamperométrica del electrodo de trabajo en presencia de NaF 0,1 M como electrolito soporte presenta una zona de doble capa en el rango de potencial comprendido entre $-0,4$ V y

-1,2 V (FIGURA 6.2-A). En la FIGURAS 6.2-B y 6.2-C se muestran los voltamperogramas para una concentración de MV^{2+} igual a $1,4 \times 10^{-3}$ M, con dos límites catódicos distintos. En primer lugar, se barrió el potencial entre -0,4 V y -0,9 V (B) para estudiar el comportamiento de los picos a y a' sin la interferencia de los procesos que ocurren a potenciales mas negativos. a (-0,75 V), se asigna a la reacción:



; a' corresponde al proceso de oxidación del MV^{+} para dar MV^{2+} . Se estudió el comportamiento del pico a en el rango de velocidades de barrido del potencial (v) comprendido entre 5 mV/seg y 350 mV/seg. La densidad de corriente en el máximo del pico a, I_{p_a} , en función de $v^{1/2}$ presenta un comportamiento lineal; esto se muestra en la FIGURA 6.3 para tres concentraciones de MV^{2+} en solución. Se encontró que las relaciones entre las pendientes de las rectas que se presentan en la FIGURA 6.3 son iguales a las respectivas relaciones de concentraciones de MV^{2+} en solución. Por otra parte, $I_{p_a}/I_{p_{a'}}=1$ y la diferencia entre los potenciales del máximo anódico y del máximo catódico, respectivamente, es $\Delta E_p = 59$ mV. Estos resultados indican que el proceso descrito por la ecuación 1 es reversible y que se encuentra controlado por la difusión del MV^{2+} hacia la superficie del electrodo³.

Se aumentó luego el límite catódico hasta -1,35 V para estudiar el comportamiento de los procesos designados por b y b' en el voltamperograma de la FIGURA 6.2-C. El proceso b, que ocurre a -1,1 V, se asigna a la reducción del radical catión MV^{+} para dar la especie neutra² MV^0 :



, b' corresponde a la oxidación de MV^0 a MV^{+} . Como los potenciales formales de los procesos de reducción 6.1 y

³ A.J. Bard y L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley (1980).

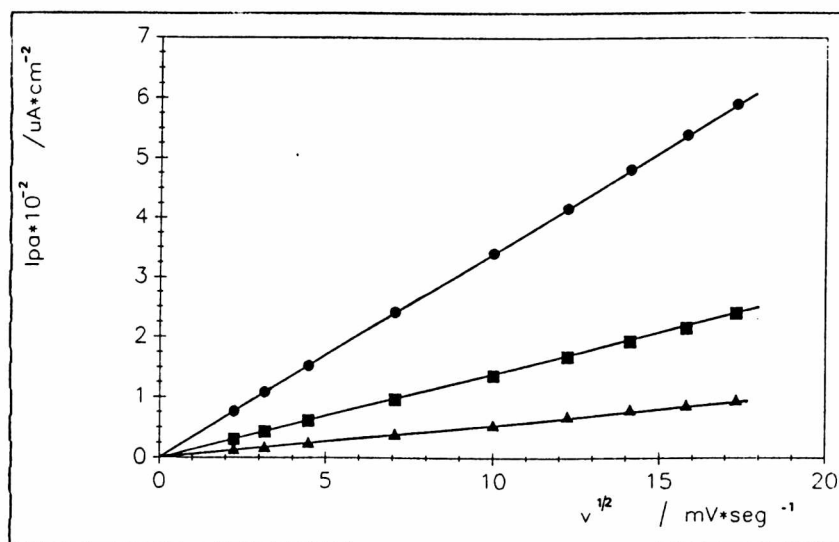
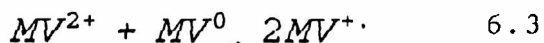


FIGURA 6.3: Densidad de corriente en el máximo a del voltamperograma vs. $v^{1/2}$. $[MV^{2+}] = 2,2 \times 10^{-4} M$ (▲), $5,4 \times 10^{-4} M$ (■) y $1,4 \times 10^{-3} M$ (●).

6.2 se encuentran separados $-0,35$ V, la reacción de conproporciónación:



se encuentra termodinámicamente favorecida⁴. La constante de equilibrio de conproporciónación para las especies en solución acuosa, calculada a partir de los potenciales reversibles de los dos pasos de reducción, es mayor que 10^5 .

Como al potencial del proceso a la concentración de MV^0 es prácticamente nula, puede desprejarse el efecto de la reacción 6.3 en el rango comprendido entre el límite anódico y $-0,9$ V.

Los radicales catiónicos de los viologenos que tienen sustituyentes alquílicos de cadena corta son solubles en soluciones acuosas, en cambio las correspondientes especies neutras son muy

⁴ E. Steckhan y T. Kuwana, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78 (1974) 253.

poco solubles en estas soluciones y forman depósitos sobre la superficie del electrodo⁴.

Las cargas se calcularon por integración de las áreas bajo los picos a, a', b y b' del voltamperograma cíclico de la FIGURA 6.2-C, descontando la carga de la doble capa del voltamperograma del blanco. Los valores relativos de cargas bajo los distintos picos son los esperados teniendo en cuenta la reacción 6.3 (TABLA 6.1).

Q_a	$Q_{a'}$	Q_b	$Q_{b'}$
510	626	2015	600

TABLA 6.1: Cargas calculadas a partir del área bajo los picos del voltamperograma de la FIGURA 6.2-C en $\mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$, $[\text{MV}^{2+}] = 1,4 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{NaF}] = 0,1 \text{M}$, $v = 100 \text{mV}/\text{seg}$.

ii) $\text{Hg}/\text{MV}^{2+}/\text{NaI} \ 0,1\text{M}$

Para investigar el efecto de los aniones sobre las propiedades electroquímicas de los depósitos que se forman sobre la superficie del electrodo de Hg, se hicieron medidas de voltamperometría cíclica usando concentraciones 0,1 M de INa como electrolito soporte. Los resultados se presentan en la FIGURA 6.4 para una concentración $1,4 \times 10^{-3} \text{M}$ de MV^{2+} . Las cargas calculadas por integración de las áreas bajo los picos del voltamperograma cíclico son del mismo orden que las que se obtienen en presencia F^- , teniendo en cuenta que el error en la determinación de cargas por este método es del orden del 10%. En la FIGURA 6.4 se observan dos picos agudos (e y e') a potenciales más positivos que el pico a, que no aparecen en la FIGURA 6.2-C. Estos picos son característicos de procesos que involucran especies adsorbidas; el ancho de los mismos a la mitad de su altura es mucho menor que $90,6/n \text{mV}$, donde n es el número de electrones que se transfieren en la reacción, valor predicho teóricamente para el caso en que no existe interacción adsorbato-adsorbato⁵; los valores de 10 mV que se observan en el voltamperograma de la FIGURA 6.4 se explican por una fuerte atracción entre las especies adsorbidas⁵. El corrimiento hacia potenciales positivos de e y e', respecto de a y a', se explica por la estabilización del estado reducido adsorbido respecto de las especies en solución⁶.

Picos similares fueron observados en voltamperogramas cíclicos

⁵ E. Laviron, J.Electroanal.Chem., 63 (1975) 245.

⁶ R.H. Wopshall e I. Shain, Anal.Chem., 39 (1967) 1514.

para distintas especies adsorbidas sobre Hg^{7,8,9} y, en particular, para heptilviologeno (HV^{2+}) en presencia de SO_4K_2 ¹⁰. Estos picos fueron asignados condensaciones bidimensionales dentro de los depósitos que se forman. Como e y e' no se observaron cuando el electrolito soporte es NaF, el proceso involucra al anión I^- , dando lugar a la formación de especies $(MV^+ \cdot I^-)_{ads}$. Al potencial del pico e se observa una caída en la componente en cuadratura del voltamperograma de corriente alterna (FIGURA 6.5), por lo tanto el proceso puede asignarse a una condensación bidimensional del depósito del par $(MV^+ \cdot I^-)_{ads}$ debido a la fuerte atracción adsorbato-adsorbato. La formación de este par iónico sobre la superficie puede explicarse por la capacidad del anión I^- de adsorberse específicamente al potencial al que comienza a generarse el radical catión. Esto se demuestra mas adelante con medidas de reflectividad diferencial.

Algunos autores explican la estabilización de la película adsorbida del radical catión por la atracción entre adsorbatos, que aumenta con la longitud de la cadena lateral de carbonos¹⁰. Comparando los resultados obtenidos en presencia NaI y NaF (FIGURAS 6.4 y 6.2-C, respectivamente) es posible asegurar que el anión I^- también favorece la atracción entre la especies $(MV^+ \cdot I^-)$.

En la FIGURA 6.4 se observan dos picos agudos a $-0,86$ V, designados por f y f' que no han sido observados en presencia de otros aniones. Por medidas de reflectancia que se presentan en la sección 6.3.2.3, se comprobó que a este potencial es prácticamente nula la cantidad de MV^0 formada y que la especie predominante en la interfase es el radical catión. Este proceso se observa con mayor intensidad en la componente en cuadratura que en la fase del voltamperograma de corriente alterna (FIGURA 6.5). De estos resultados puede concluirse que se trata de un proceso capacitivo que se origina en un cambio dentro de la película de $(MV^+ \cdot I^-)_{ads}$. Esto se discute en la sección 6.3.2.5, a partir de medidas de reflectividad diferencial en las que se emplea luz polarizada.

En el voltamperograma de corriente alterna de la FIGURA 6.5 se observan procesos capacitivos en el rango de potencial donde tiene lugar la formación de MV^0 ; estos picos también se observaron en la componente en cuadratura registrada en presencia de F^- , aunque

⁷ C. Benucci y B.R. Scharifker, J.Electroanal.Chem., 190 (1985) 199.

⁸ E. Gómez, C. Muller y E. Vallés, J. Electroanal. Chem., 215 (1986) 345.

⁹ L.M. Peter, J.D. Reid y B.R. Scharifker, J.Electroanal.Chem., 119 (1981) 73.

¹⁰ F. Kitamura, T. Ohsaka y K. Tokuda, J.Electroanal.Chem., 347 (1993) 371.

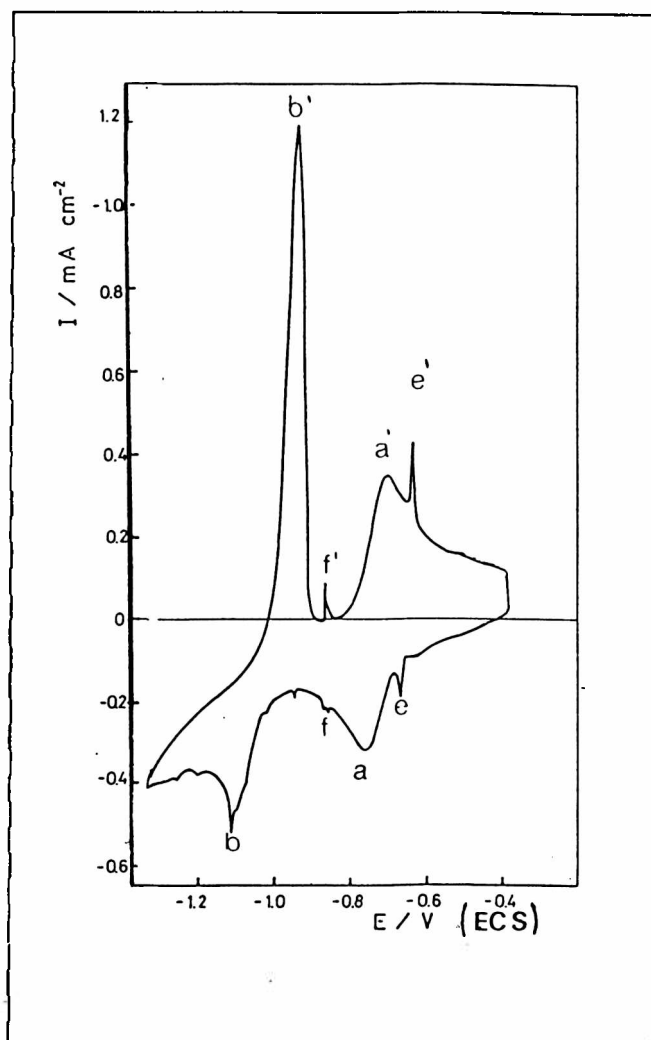


FIGURA 6.4: Voltamperograma cíclico Pt/Hg/NaI 0,1 M/ $[MV^{2+}] = 1,4 \times 10^{-3} M$, $v = 100 \text{ mV/seg.}$

con menor intensidad (no se muestra). Los mismos aparecen en los voltamperogramas cíclicos de la FIGURAS 6.2-C y 6.4, donde dependen del límite catódico y de la velocidad de barrido del potencial, y se asignan a reordenamientos dentro del depósito de MV^0 ^{11,12}.

¹¹ B. Scharifker y C. Wehrmann, J.Electroanal.Chem., 185 (1985) 93.

¹² J. Bruinink, C.G.A. Kregting y J.J. Ponjee, J.Electroanal.Chem., 124 (1977) 1854.

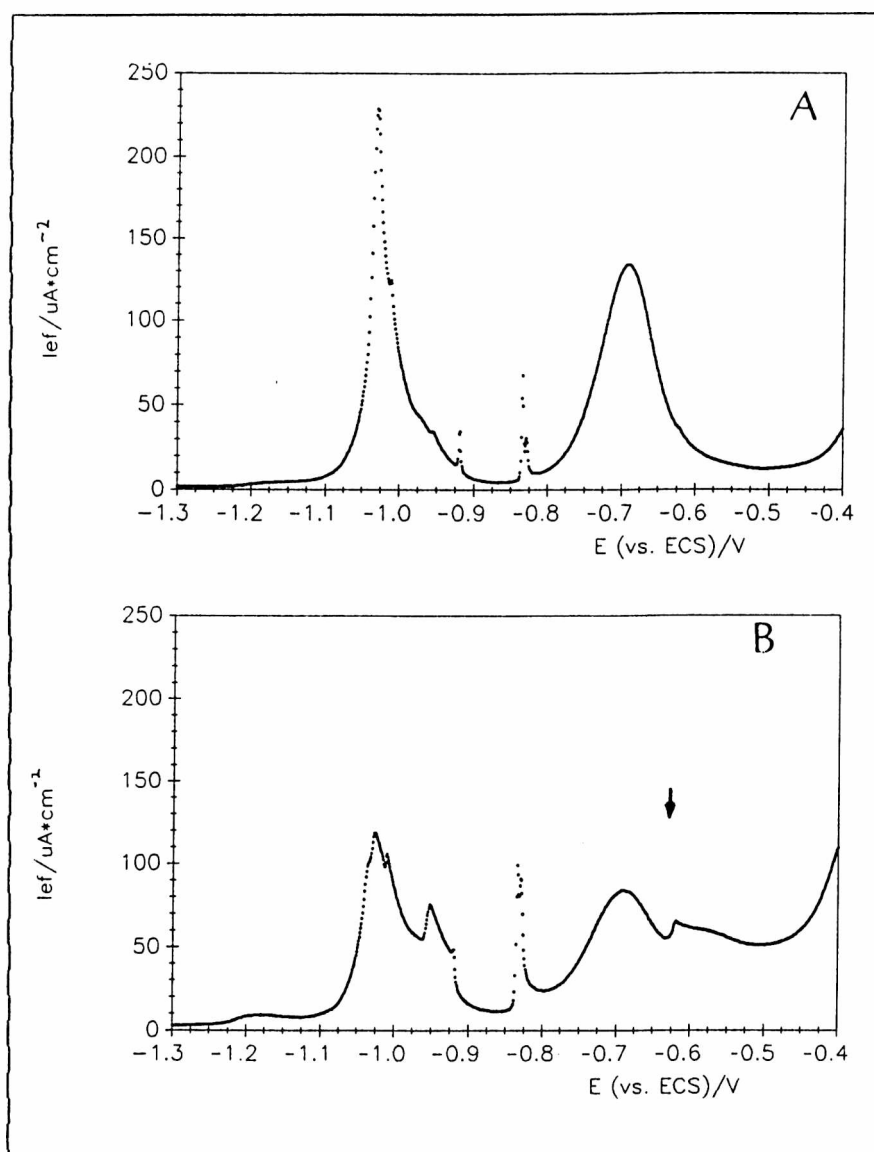


FIGURA 6.5: Voltamperograma de corriente alterna Hg/NaI 0,1 M/
 $[MV^{2+}] = 1,4 \times 10^{-3} M$, frecuencia: 11 Hz, amplitud de la modulación 1,6
 mV_{p-p}.
 A-Componente en fase.
 B-Componente en cuadratura.

6.3.2-Medidas ópticas

6.3.2.1-Propiedades ópticas del electrodo de trabajo

Para caracterizar ópticamente al depósito de Hg sobre Pt que se utilizó como electrodo de trabajo, se hicieron medidas de $\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E}$ en

función de E , en presencia de NaI y NaF como electrolitos soporte. Estas medidas se llevaron a cabo de la siguiente manera: mientras se barría lentamente el potencial ($v \sim 2 \text{ mV/seg}$) se superpuso al electrodo de trabajo una señal sinusoidal de 50 mV de amplitud, al tiempo que se hizo incidir luz de una longitud de onda fija con un ángulo de 59° . Se registraron,

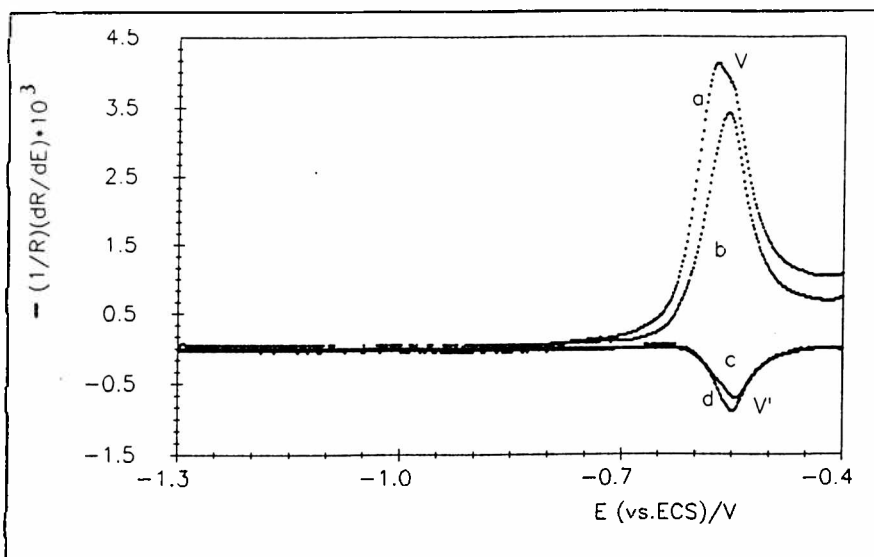


FIGURA 6.6: Reflectividad diferencial vs. E , Pt/Hg/ NaI 0,1M, pol.p, $v = 2,2 \text{ mV/seg}$, $f = 11 \text{ Hz}$, amplitud = 50 mV .
 V : (a) $\lambda = 425 \text{ nm}$, fase, (b) $\lambda = 600 \text{ nm}$, fase.
 V' : (c) $\lambda = 600 \text{ nm}$, cuadratura, (d) $\lambda = 425 \text{ nm}$, cuadratura.

entonces, los cambios en la intensidad de la luz reflejada como consecuencia de la modulación en las propiedades ópticas de la interfase. Estos cambios en la intensidad reflejada se detectaron usando un detector sincrónico (DS) que, como se describió en la sección 1.31, rescata del ruido sólo la parte de la respuesta que se encuentra en fase (o en cuadratura) con una señal de referencia que se tomó del mismo oscilador usado para superponer la modulación al electrodo de trabajo. Estos cambios en R fueron demodulados por el DS y registrados (sección 3.2).

A partir del análisis de la componente de la señal óptica en cuadratura con la señal de modulación es posible obtener información sobre los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfase¹³. Para estudiar procesos capacitivos, como por ejemplo la deposición de una película superficial, o los cambios de orientación de especies adsorbidas dentro de ésta como función del potencial, debe analizarse la correspondiente componente en fase de la señal óptica.

La superficie del electrodo de trabajo, preparado de acuerdo a la técnica descrita en la sección 6.2, no presenta el efecto de modulación mecánica de la reflectividad observado en superficies

¹³ ver, por ejemplo: C. Hinnen, C. Nguyen Van Huong, A. Rousseau y J.P. Dalbera, J.Electroanal. Chem., 95 (1979) 131.

móviles ¹⁴. Las propiedades ópticas del electrodo de Hg en presencia de aniones F⁻, que se adsorben débilmente sobre este metal, fue estudiada previamente por A. Bewick y J. Robinson¹. En estas condiciones, la señal óptica se origina en el efecto de electroreflectancia del metal; como este efecto es proporcional a σ^M (sección 3.4), la curva de reflectividad diferencial en función del potencial ($\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E}$ vs. E) tiene una forma similar a la curva de capacidad diferencial vs. potencial para la misma concentración de electrolito soporte.

Las curvas de $\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E}$ vs. E, registradas en presencia de I⁻, se muestran en la FIGURA 6.6; en las mismas, el signo negativo de la componente en fase con la señal de modulación y el signo positivo de la componente en cuadratura indican disminución de la reflectividad de la superficie a medida que el potencial se hace más positivo. La adsorción de Cl⁻ e I⁻ sobre un depósito de Hg sobre Pt fue estudiada previamente por S. Gottesfeld y B. Conway ¹⁴ por medio de medidas de reflectancia UV-V. La adsorción de aniones cambia la reflectancia de la interfase, al cambiar la densidad electrónica superficial. Cuando se barre el potencial desde -1,3 V, en dirección positiva, hasta -0,4 V (FIGURA 6.6), la acumulación inicial del anión I⁻ (bajos Γ) provoca una disminución de la reflectancia a partir de -0,76 V, que se advierte en la componente en fase solamente, lo que indica que el proceso es puramente capacitivo. En este rango, la velocidad de crecimiento de la reflectancia con el potencial es baja. A -0,6 V la respuesta en cuadratura crece y se hace positiva como consecuencia de la formación de un enlace semi-covalente, con transferencia de carga parcial entre el anión y la superficie metálica; esta capa adsorbida absorbe luz¹⁴ por lo que la reflectancia disminuye rápidamente a medida que el potencial se hace más positivo. A partir de -0,55 V, la velocidad de disminución de la reflectancia decrece; hasta que, alrededor de -0,25 V, tiene lugar la formación de una fase absorbente de ioduro mercúrico (no se muestra en la FIGURA 6.6).

6.3.2.2- Espectros de las especies orgánicas en solución.

El MV^{2+} en H₂O absorbe en la región del UV a $\lambda=257$ nm, mientras que el $MV^{\cdot+}$ en el mismo solvente presenta dos transiciones principales en la región del visible a $\lambda = 396$ nm y

¹⁴ S. Gottesfeld y B. Conway, J.Chem.Soc.Faraday I, 70 (1974) 1793.

$\lambda=606$ nm, respectivamente¹⁵. En solución de etanol estas bandas tienen sus máximos en 397 nm y 609 nm, respectivamente. A concentraciones mayores que $1,0 \times 10^{-4}$ M el espectro del MV^{+} en H_2O cambia, dando cuenta de la formación del dímero $(MV^{+})_2$. Los cambios en el espectro que dan cuenta de la dimerización comprenden, principalmente: la aparición de una banda de menor intensidad a $\lambda=870$ nm y el corrimiento de los dos máximos principales hacia menores longitudes de onda¹⁶.

El MV^0 en solución de etanol presenta un máximo de absorción alrededor de 395 nm, la ausencia de absorción a 609 nm permite diferenciar a esta especie del radical catión¹⁵.

6.3.2.3- Espectros de $\frac{\Delta R}{R}$ vs. λ adquiridos aplicando pulsos de potencial

Se adquieren espectros completos de la interfase Hg/MV^{2+} /solución electrolítica utilizando el analizador multicanal óptico descrito en la sección 3.2.2.2. En primer lugar, se toman espectros 50 espectros a un potencial inicial E_1 y se promedian entre sí para aumentar la relación señal- ruido, obteniéndose un espectro que se denomina R_1 ; luego de aplicar un pulso, se adquieren otros 50 espectros a un potencial final E_2 que también se promedian, este promedio se denomina R_2 . La diferencia entre los dos promedios, $\Delta R=R_2-R_1$, se normaliza dividiéndola por R_1 . El tiempo que toma adquirir cada espectro es de 30 mseg. A su vez, en el límite catódico se toman tres series consecutivas de estos espectros. En las FIGURAS 6.7 y 6.8 se presentan, respectivamente, el último espectro de cada serie, que corresponden a un tiempo de permanencia del potencial de 4,5 seg en el límite catódico.

i) Espectros en presencia de NaF 0,1 M como electrolito soporte

En la FIGURA 6.7-A se muestra el comportamiento óptico de la interfase al aplicar un pulso desde $E_1=-0,4$ V hasta $E_2=-0,85$ V, en ausencia de MV^{2+} , este espectro no presenta bandas en el rango comprendido entre 300 nm y 900 nm. En la FIGURA 6.7-B se presenta un espectro de la interfase $Hg/MV^{2+}/NaF$ 0,1 M adquirido aplicando un pulso desde $E_1=-0,4$ V, donde sólo está presente la especie

¹⁵ T. Watanabe y K. Honda, J.Phys.Chem., 86 (1982) 2617.

¹⁶ E.M. Kosower y J.L. Cotter, J.Am.Chem.Soc., 86 (1964) 5524.



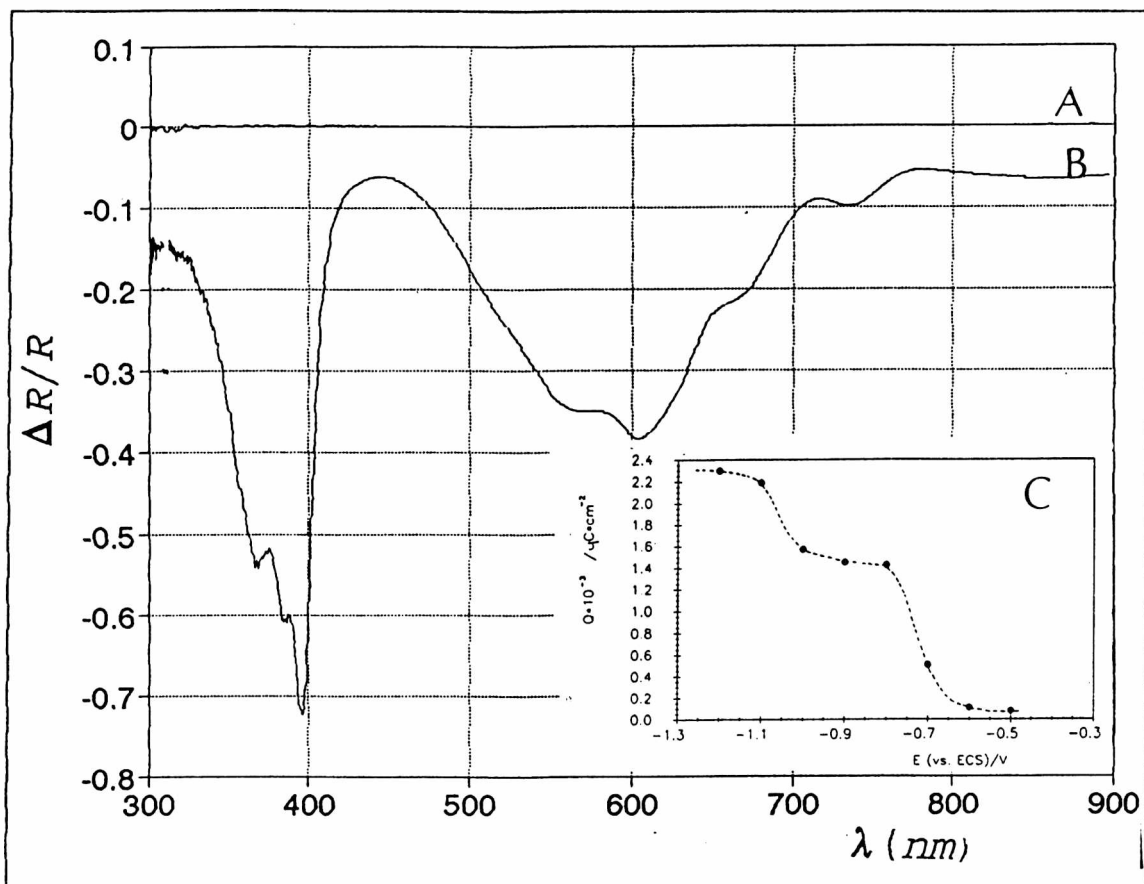


FIGURA 6.7: A-Espectro $\Delta R/R$ vs. λ (nm), Hg/NaF 0,1M, pol. p, $E_1 = -0,4V \rightarrow E_2 = -0,85V$. B-Idem A con $[MV^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3} M$. C-Q vs.E, calculado por integración de I vs.t.

incolora MV^{2+} , hasta $E_2 = -0,85 V$, donde tiene lugar la formación de MV^+ . Por comparación del espectro de la FIGURA 6.7-B con los espectros en solución acuosa¹⁵, se confirma la formación del radical catión MV^+ en este rango de potencial. Cuando se amplía el límite catódico del pulso hasta $E_2 = -1,2 V$, de tal manera de incluir al proceso de formación del sólido MV^0 , se obtienen los espectros de las FIGURAS 6.8-A y 6.8-B, adquiridos en ausencia y en presencia de MV^{2+} en solución, respectivamente. Se observa una banda alrededor de 425 nm, superpuesta al espectro del MV^+ , también presente a $-1,2 V$ debido a la reacción de conproporción. Esta banda se encuentra desplazada hacia el rojo respecto de la banda característica del MV^0 (395 nm, en solución de etanol)¹⁵.

En la FIGURA 6.7-C se presentan los valores de las cargas en función del potencial calculadas por integración de los transitorios I vs. t adquiridos por medio de la técnica de pulsos potencioestáticos (sección 1.5.3) para la misma concentración de MV^{2+} en solución que la empleada en las medidas ópticas de la

FIGURA 6.7-B y una duración de cada pulso de 4,5 seg. Estas cargas son del mismo orden que las que se obtienen por integración de las áreas bajo las curvas de los voltamperogramas cíclicos para tiempos comparables.

ii) Espectros en presencia de NaI 0,1 M como electrolito soporte

Los espectros obtenidos en presencia de NaI 0,1 M como electrolito soporte, luego de aplicar un pulso de potencial desde $E_1 = -0,4$ V hasta $E_2 = -0,85$ V,

dan cuenta de la formación de MV^+ en el límite negativo del pulso. Sin embargo, los máximos de absorción no se encuentran bien definidos porque la disminución en la reflectividad de la interfase debida a la formación del radical catión, se superpone a un aumento en la reflectividad en $-0,85$ V, respecto a $-0,4$ V, por la desorción del anión I^- . Cuando $E_2 = -1,2$ V se observa una banda en $\lambda = 425$ nm, similar a la que se obtiene en presencia de NaF 0,1M (FIGURA 6.8-B). En estas medidas, también se encuentran superpuestos la absorción de luz en $-1,2$ V y el aumento en la reflectividad debido a la desorción del anión I^- , por lo que las propiedades ópticas de los depósitos que se forman en presencia I^- se estudian por medidas de reflectividad diferencial que emplean luz polarizada y que se presentan en la sección 6.3.2.5.

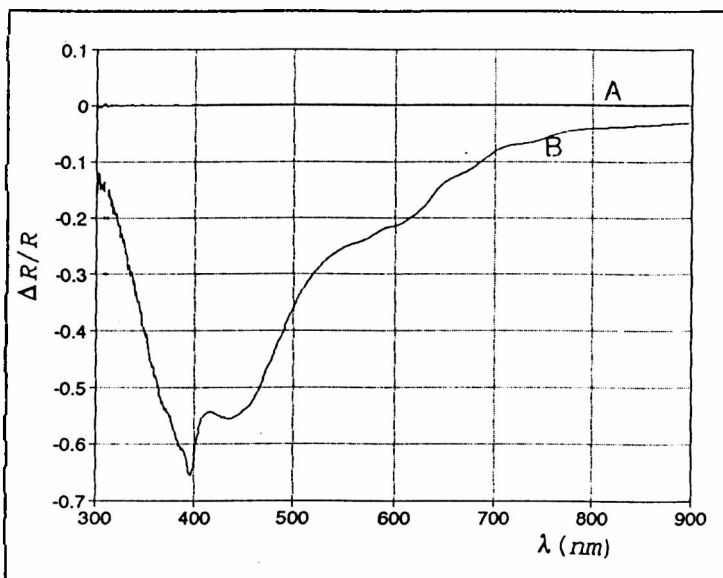


FIGURA 6.8: A- Espectro $\Delta R/R$ vs. λ (nm), Hg/NaF 0,1M, polarización p, $E_1 = -0,4$ V \rightarrow $E_2 = -1,3$ V. B- Idem A con $[MV^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3}$ M.

6.3.2.4- Espectros de $\frac{\Delta R}{R}$ vs. λ adquiridos mientras se barre el potencial.

Mientras se barre el potencial desde $-0,45$ V en dirección negativa, a una velocidad de 5 mV/seg, se registran espectros cada 100 mV utilizando el Analizador Multicanal Óptico descrito en 3.2.2.2. A cada potencial se toman 100 espectros, separados entre sí por un intervalo de tiempo de 30 mseg y luego se los promedia para aumentar la relación señal-ruido. A estos espectros se les resta el del blanco, tomado a $-0,45$ V, y al resultado se lo divide por este mismo blanco, para normalizarlos. En el intervalo de

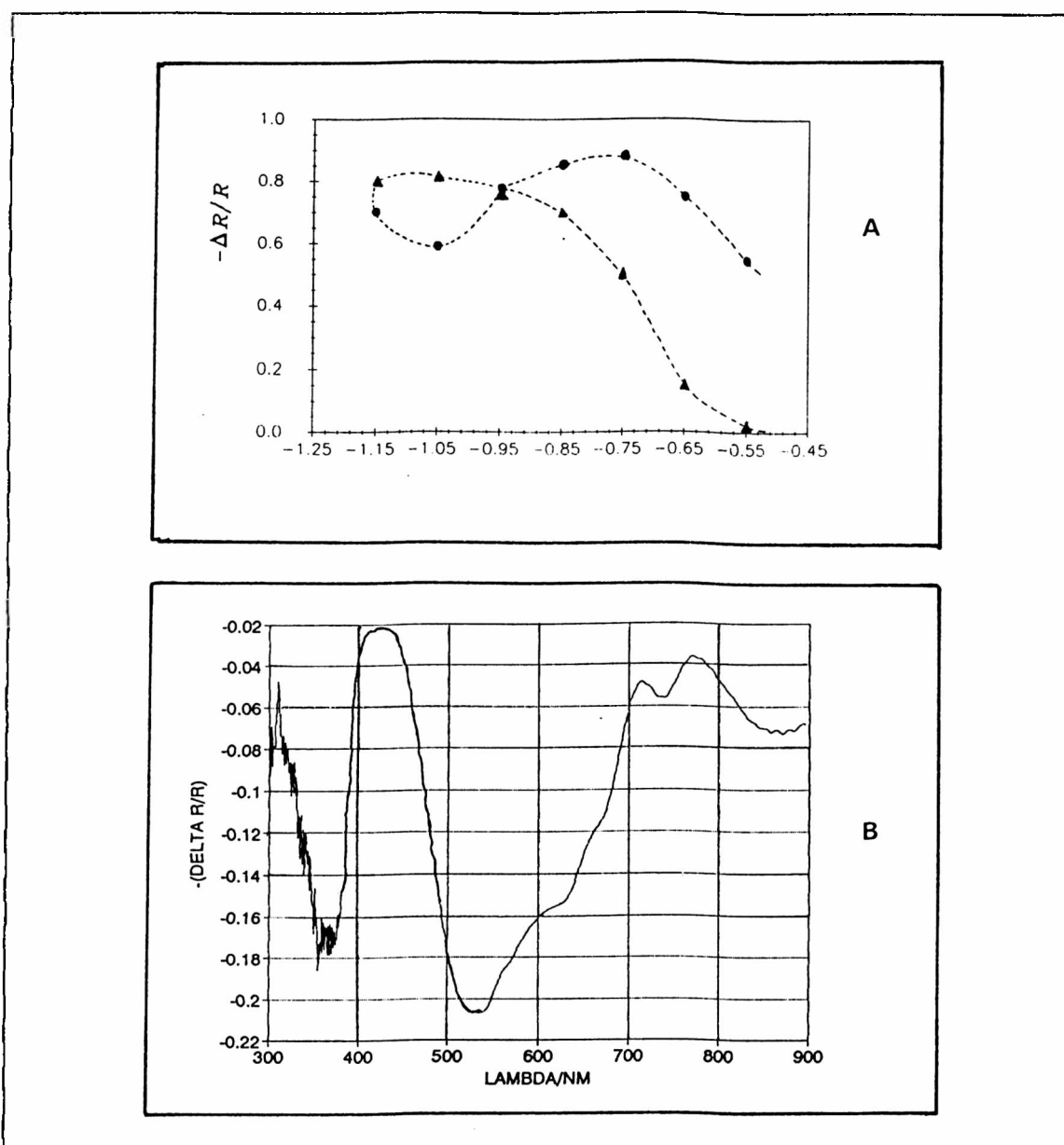


FIGURA 6.9:A- $-\Delta R/R$ vs. E , $\lambda = 600$ nm, $[MV^{2+}] = 1,4 \times 10^{-3}$ M, NaF 0,1 M, barrido catódico, barrido anódico. B-Diferencia entre los espectros adquiridos a $-0,75$ V en el barrido catódico y anódico, respectivamente.

tiempo comprendido entre el primer y el último espectro el potencial se corrió 15 mV, por lo tanto esta técnica de medida permitirá resolver procesos que ocurran con una separación mayor que este corrimiento.

Como se mencionó anteriormente, con $\lambda = 600$ nm es posible seguir el cambio en la reflectividad debido a la formación de MV^+ como función del potencial, ya que esta banda permite diferenciar al espectro del radical catión del de la especie neutra.

Los resultados se presentan en la FIGURA 6.9-A. Durante el barrido catódico la intensidad de la banda crece desde -0,45 V hasta alcanzar el límite -1,2 V. Este crecimiento se debe, entre -0,45 V y -0,85 V, a la reacción $MV^{2+} + 1e^- \rightarrow MV^{\cdot+}$. Entre -0,85 y -1,2 V tiene lugar la reacción de reducción a MV^0 . Como en una primera etapa tiene lugar la acumulación de radical catión dentro del camino óptico, la absorción a 600 nm no decrece hasta que esta especie no comienza a difundir fuera del mismo, alcanzando el estado estacionario en el comienzo del barrido anódico, donde la intensidad absorbida a dicha longitud de onda decrece. Esta difusión de $MV^{\cdot+}$ fuera del camino óptico se observa a simple vista. A -0,95 V el MV^0 formado durante el barrido catódico comienza a oxidarse a $MV^{\cdot+}$; por lo tanto la concentración de esta última especie crece nuevamente hasta alcanzar un máximo alrededor de -0,75 V. A partir de aquí la concentración $MV^{\cdot+}$ comienza a disminuir a medida que el potencial se acerca a -0,45 V, por la reacción $MV^{\cdot+} \rightarrow MV^{2+} + 1e^-$; sin embargo, debido a la presencia de $MV^{\cdot+}$ generado por conproporciónación, la intensidad de la banda en el barrido anódico es mayor que en el catódico a estos potenciales. Estos resultados concuerdan con los obtenidos a partir de medidas de voltamperometría cíclica, en las que se observa que la densidad de corriente en el máximo a' crece cuando crece se amplía el límite catódico desde -0,85 hasta -1.2 V (FIGURAS 6.2 B y C).

Cuando el radical catión alcanza su concentración máxima, para $[MV^{2+}] = 1,4 \times 10^{-3} M$, se observan en el espectro una banda de baja intensidad alrededor de 870 nm y un corrimiento hacia menores longitudes de onda de las bandas que aparecen en el espectro de la especie monomérica. Se calcula digitalmente la diferencia entre los espectros tomados a -0,75 V durante el barrido catódico y el barrido anódico respectivamente, con el fin de separar la contribución del monómero, el resultado, que se presenta en la FIGURA 6.9-B, da cuenta de la aparición del dímero alrededor de -0,75 V durante el barrido anódico. Esta dimerización ocurre en la solución adyacente al electrodo de trabajo debido a la elevada concentración que alcanzan las especies $MV^{\cdot+}$. Una conclusión general de estudios realizados por varios autores sobre un gran número sales de bipyridinio, utilizando además diferentes aniones, es que el agua promueve esta asociación del radical catión más que cualquier otro solvente².

Es probable que la reoxidación del dímero $(MV^{\cdot+})_2$ a MV^{2+} ocurra a potenciales muy cercanos a los de la especie monomérica, por lo que no es posible distinguir un pico separado en el voltamperograma de la FIGURA 6.2-C.

6.3.2.5- Medidas de reflectividad diferencial vs. potencial

Estas medidas se llevan a cabo a dos longitudes de onda fijas:

$-\lambda = 600 \text{ nm}$, para estudiar los distintos procesos en los que interviene el MV^{2+} .

$-\lambda = 425 \text{ nm}$, que permite estudiar las propiedades del depósito de MV^0 , detectado a partir de los espectros que se presentan en 6.3.2.3.

Todos los barridos de potencial van desde $-0,4 \text{ V}$, en dirección negativa, hasta $-1,3 \text{ V}$, a una velocidad de $2,2 \text{ mV/seg}$.

En el caso en que la respuesta óptica dependa del estado de polarización de la luz es posible asegurar que el proceso está ocurriendo sobre la superficie del electrodo y no en la solución.

i) $\text{Hg}/ MV^{2+}/\text{NaF } 0,1 \text{ M} - \lambda = 600 \text{ nm}$

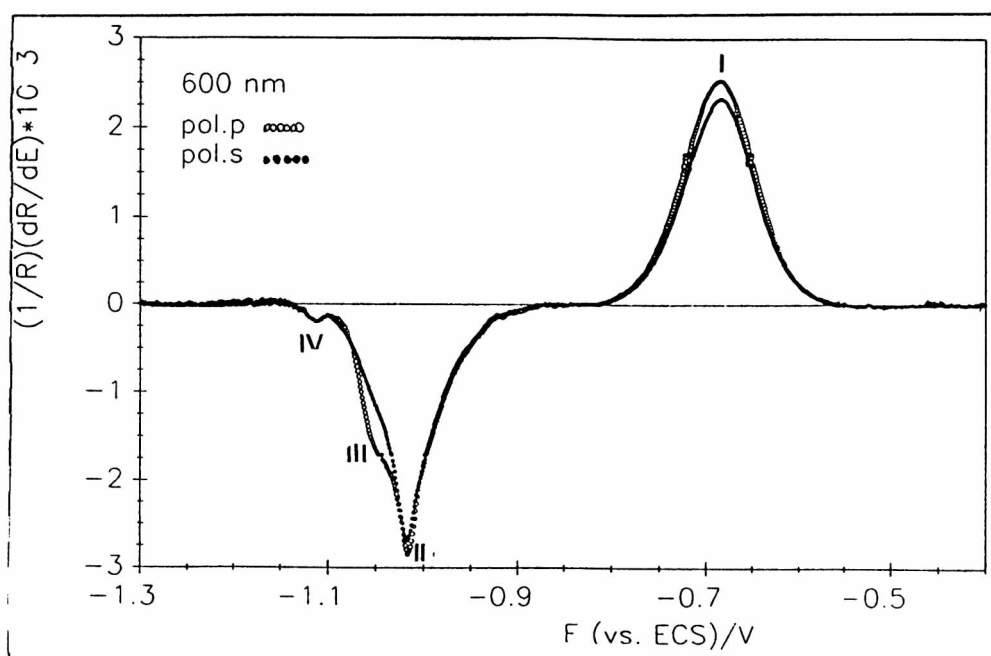


FIGURA 6.10: Reflectividad diferencial vs. E, Pt/Hg/NaF $0,1\text{M}$, $[MV^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda = 600 \text{ nm}$, fase, $f = 11 \text{ Hz}$, amplitud $= 50 \text{ mV}_{p-p}$, $v = 2,2 \text{ mV/seg}$.

En la FIGURA 6.10 se presentan las componentes en fase con la señal de modulación, obtenidas con luz polarizada en dirección paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia respectivamente y $\lambda = 600 \text{ nm}$. El signo positivo en estas respuestas indica que la reflectividad disminuye a medida que el potencial se hace más negativo. En el comienzo del barrido catódico, la reflectividad decrece a medida que el potencial se hace más negativo hasta alcanzar un mínimo a $-0,7 \text{ V}$ (pico I) debido a la reacción $MV^{2+} + 1e^- \rightarrow MV^+$. A partir de allí la señal comienza a cambiar

de signo, lo que indica que la reflectividad a 600 nm crece nuevamente a medida que el potencial se acerca a $-1,3$ V, como es de esperar para la modulación del proceso $MV^{2+} + 1e^- \rightarrow MV^+$, alrededor de $-1,0$ V (pico II). A $-1,05$ V y $-1,12$ V se observan dos picos en la componente en fase (III y IV, respectivamente), que tienen mayor intensidad para luz p que para luz s y que dan cuenta de cambios en el ordenamiento del depósito de MV^0 formado a potenciales mas positivos; los mismos se encuentran mejor definidos para $\lambda=425$ nm (FIGURA 6.11). Estos reordenamientos se observaron en el voltamperograma cíclico de la FIGURA 6.2-C.

ii) Hg/ MV^{2+} /NaF 0,1 M - $\lambda=425$ nm

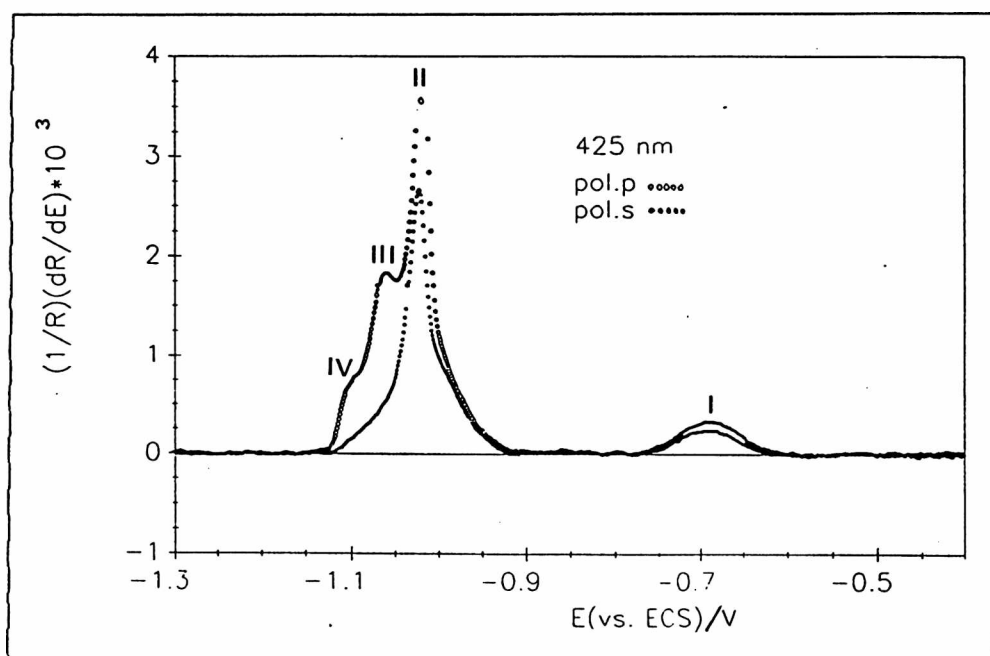


FIGURA 6.11: Reflectividad diferencial vs. E, Pt/Hg/NaF 0,1M, $[MV^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3}$ M, $\lambda=425$ nm, fase, $f=11$ Hz, amplitud $= 50$ mV_{p-p}, $v=2,2$ mV/seg.

Las respuestas en fase con la señal de modulación, adquiridas con luz de polarización p y s respectivamente y $\lambda=425$ nm, se presentan en la FIGURA 6.11. En el comienzo del barrido catódico la reflectividad decrece a medida que el potencial se hace mas negativo debido a la reacción $MV^{2+} + 1e^- \rightarrow MV^+$ (pico I). La intensidad de la señal óptica en I es baja debido a que el máximo de absorción del MV^+ se encuentra en 400 nm, siendo al absorción de esta especie baja a 425 nm (FIGURA 6.7-B). La señal mantiene el signo

cuando se modula la reacción $MV^{2+} + 1e^- \rightarrow MV^+$ (pico II), esto indica que la misma tiene su origen en la absorción de radiación por parte del MV^0 . La dependencia de las intensidades de la respuesta en fase en los picos III y IV con el estado de polarización de la luz, indica que se trata de procesos que ocurren sobre la superficie del electrodo; como se mencionó en el punto i, los mismos corresponden a cambios en el ordenamiento del MV^0 formado en I.

iii) Hg/ MV^{2+} /NaI 0,1 M - $\lambda=425$ nm y $\lambda=600$ nm

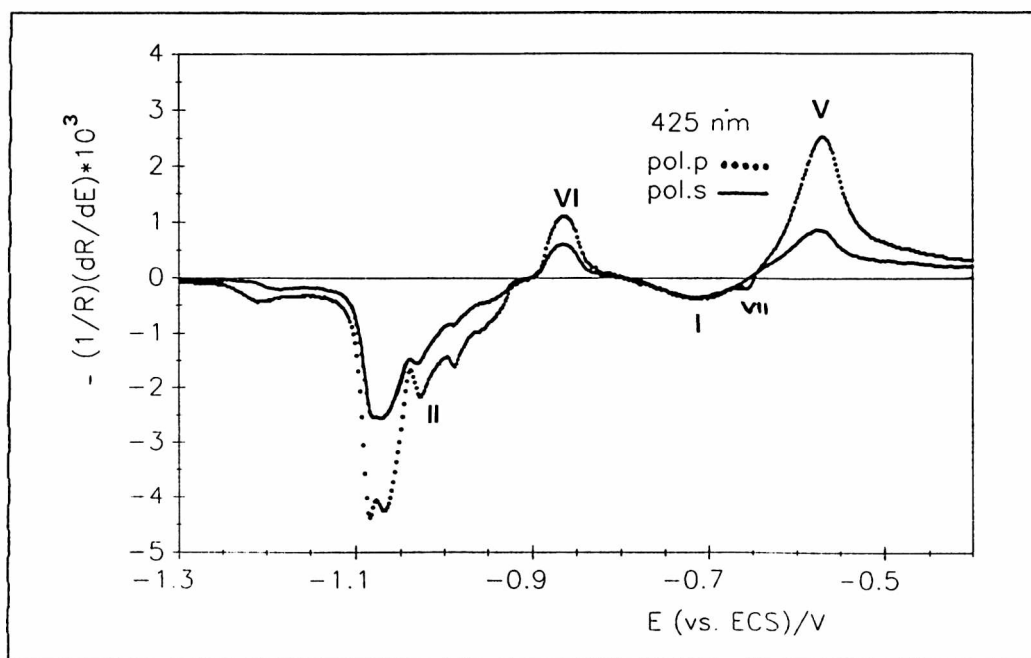


FIGURA 6.12: Reflectividad diferencial vs. E, Pt/Hg/NaI 0,1M, $[MV^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3} M$, $\lambda = 425$ nm, fase, $f = 11$ Hz, amplitud = $50 mV_{p-p}$, $v = 2,2$ mV/seg.

Estas medidas se llevaron a cabo con el fin de estudiar el efecto del anión del electrolito soporte sobre las propiedades de los depósitos que se forman sobre la superficie de Hg. En los reflectogramas, a diferencia de las medidas ópticas en las que se emplean pulsos de potencial, es posible separar la contribución del proceso de adsorción-desorción del anión I^- (picos V y V' en la FIGURA 6.6) del cambio en la reflectividad de la superficie debido a la formación de MV^+ y MV^0 . Si se comparan las intensidades del pico V en FIGURAS 6.12 y 6.13 con las del blanco (FIGURA 6.6) se encuentra que el cambio en la reflectividad debido a la adsorción del anión I^- decrece en presencia de MV^{2+} , esto puede explicarse

por la coadsorción del radical $MV^{\cdot+}$ y el anión I^- en ese rango de potencial.

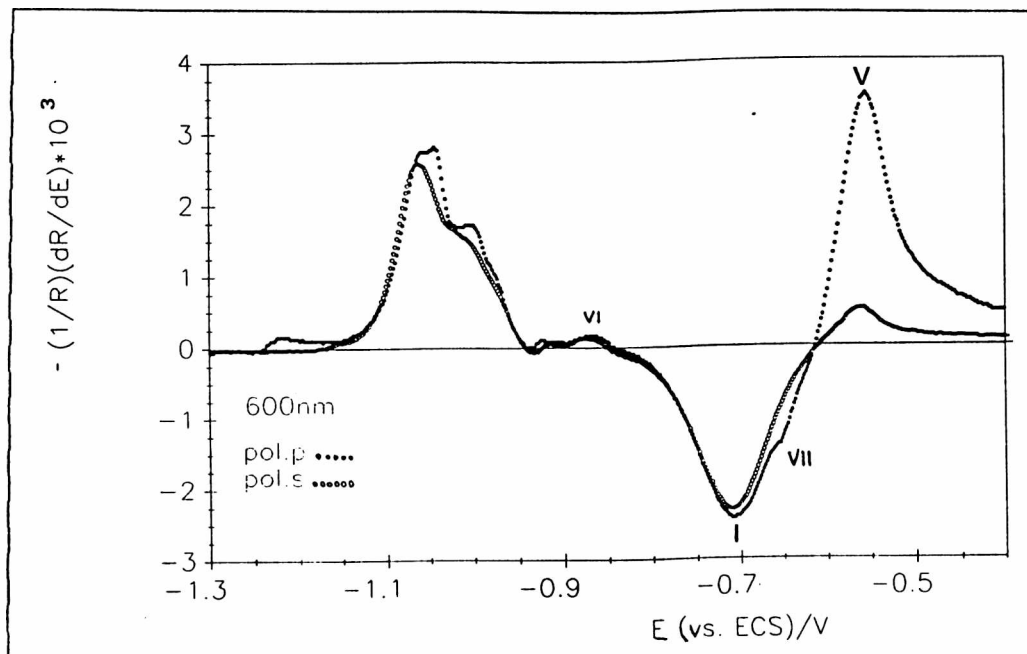


FIGURA 6.13; Reflectividad diferencial vs. E, Pt/Hg/NaI 0,1M, $[MV^{\cdot+}] = 1,5 \times 10^{-3} M$, $\lambda = 600 \text{ nm}$, fase, $f = 11 \text{ Hz}$, amplitud = 50 mV_{p-p} , $v = 2,2 \text{ mV/seg}$.

En la FIGURA 6.12 se presentan las componentes en fase con la señal de modulación para $\lambda = 425 \text{ nm}$, polarización p y s, respectivamente. A $-0,65 \text{ V}$ la señal se hace positiva, indicando que la reflectividad disminuye a medida que el potencial se hace mas negativo, por la formación de $MV^{\cdot+}$. Para ambas λ , se observa un hombro sobre I (pico VII en las FIGURAS 6.12 y 6.13) vinculado a los picos e y e' de la FIGURA 6.4, que fueron asignados a una condensación bidimensional de la película de $(MV^{\cdot+} \cdot I^-)_{ads}$.

Alrededor de $-0,8 \text{ V}$ la componente en fase cambia de signo nuevamente y alcanza un máximo alrededor de $-0,86 \text{ V}$ (pico VI). El signo negativo indica que se está produciendo un aumento de la reflectividad para 425 nm a medida que el potencial se hace mas negativo; este aumento también se observa para $\lambda = 600 \text{ nm}$ (FIGURA 6.13), aunque el pico es menos intenso. Por otra parte, la dependencia de la señal con el estado de polarización de la luz indica que el proceso ocurre sobre la superficie. Como este pico se observa sólo en la componente en fase, se origina en un proceso capacitivo, que puede asignarse a la dimerización del $(MV^{\cdot+} \cdot I^-)$ sobre la superficie del electrodo cuando la concentración del monómero es elevada y a medida que el potencial se hace mas negativo. El aumento de la reflectividad para las dos longitudes de onda se explica por el corrimiento de las bandas características

del monómero hacia mayores energías con la dimerización; como la absorción dímero a 600 nm es elevada, el aumento en la reflectividad para esta longitud de onda es mucho menor que para 425 nm. Este proceso está relacionado a los picos f y f' del voltamperograma cíclico de la FIGURA 6.4. La formación de dímeros en la superficie puede explicarse por la atracción entre las especies $(MV^+ \cdot I^-)_{ads}$ adsorbidas, favorecida por la presencia del anión I^- .

6.4- Conclusiones:

En presencia de NaF como electrolito soporte el proceso $MV^{2+} + 1e^- \rightarrow MV^+$, que presenta un máximo de corriente a -0,75 V en el barrido catódico del voltamperograma cíclico, se encuentra controlado por difusión. La formación del radical catión MV^+ alrededor de ese potencial se comprueba por medio de espectros de reflectancia adquiridos aplicando un pulso desde $E_1 = -0,4$ V, donde sólo está presente la especie incolora MV^{2+} , hasta $E_2 = -0,85$ V. Estos espectros presentan las dos bandas características del MV^+ en solución, con máximos a $\lambda = 400$ nm y $\lambda = 600$ nm, respectivamente. Entre -0,95 V y -1,3 V tiene lugar la formación del depósito de MV^0 , que tiene un máximo de absorción a $\lambda = 425$ nm, tanto en presencia de NaI como de NaF. Este máximo se encuentra desplazado hacia mayores λ respecto del máximo característico de $\lambda = 395$ nm del MV^0 , probablemente debido a la interacción de esta especie con la superficie de Hg.

Se comprueba la presencia de la reacción $MV^0 + MV^{2+} \rightarrow 2MV^+$ por medio de espectros de reflectancia adquiridos mientras se barre lentamente el potencial. Cuando el radical catión alcanza su concentración máxima, alrededor de -0,75 V en el barrido anódico, es posible observar en el espectro la formación de dímeros $(MV^+)_2$ en solución, tanto en presencia de NaI como de NaF. Estos dímeros presentan una banda característica a $\lambda = 870$ nm y un desplazamiento hacia menores longitudes de onda de las dos bandas del monómero. Es probable que la oxidación del dímero a MV^{2+} ocurra a potenciales muy cercanos a los de la especie monomérica, por lo que no es posible distinguir un pico en el voltamperograma cíclico.

En presencia de NaI se observa en el voltamperograma cíclico un pico, a un potencial más positivo que el correspondiente al proceso de reducción $MV^{2+} + 1e^- \rightarrow MV^+$ controlado por difusión, que no se observa en presencia de F^- y se asigna a una condensación bidimensional del depósito del par $(MV^+ \cdot I^-)_{ads}$. La estabilidad del depósito de $(MV^+ \cdot I^-)_{ads}$, se explica por la atracción adsorbato-adsorbato, favorecida por el anión I^- . También, la atracción entre especies $(MV^+ \cdot I^-)_{ads}$ explica la dimerización de las mismas sobre la superficie del electrodo alrededor de -0,86 V, observada a partir de medidas de reflectancia que emplean luz polarizada.

7- CONCLUSIONES FINALES

La adsorción de moléculas orgánicas sobre electrodos metálicos ha sido estudiada por métodos ópticos in-situ complementados por técnicas electroquímicas convencionales.

La molécula de fenol no absorbe radiación en el rango espectral del visible, por lo tanto sus propiedades en el estado adsorbido sobre Au se estudiaron a través de los cambios en el espectro de electroreflectancia de este metal. Cuando la superficie se encuentra cargada negativamente, la molécula se adsorbe con el plano de su anillo aromático en dirección paralela a la misma e interacciona a través de los electrones π . Esta interacción es débil, ya que no llega a distorsionar al espectro de electroreflectancia del Au, sólo provoca un aumento de la densidad de carga superficial. Cuando la carga superficial se hace positiva, tiene lugar un cambio de orientación gradual del adsorbato a una posición en la que el plano del anillo aromático se encuentra perpendicular a la superficie e interacciona con la misma a través de uno de los pares libres del oxígeno. Se observó que, cuando el pH crece, se forma un enlace covalente en el cual el adsorbato se encuentra como ión fenóxido; este enlace provoca una fuerte distorsión de la respuesta óptica del sustrato. El ajuste de los valores de cubrimiento a una isoterma de Frumkin dió como resultado una constante de interacción negativa, que indica repulsión entre las especies adsorbidas.

La fuerza y la especificidad del enlace adsorbato-sustrato pueden aumentarse utilizando electrodos modificados, donde la unión de los adsorbatos a la superficie se da, en general, con una orientación preferencial. En el caso del catión azul de metileno, la interacción con electrodos de Pt (sin azufre) puede darse tanto a través del anillo aromático (en posición horizontal sobre la superficie) como de las cadenas laterales. Sobre el electrodo de Pt modificado por una monocapa de adátomos de azufre, se produce un

enlace S(adátomo)-S(heteroátomo) que determina que la orientación del adsorbato se de con el anillo aromático formando un ángulo, con respecto a la normal a la superficie, mayor que 0° y menor que 90° . Las bandas que se observaron en los espectros de este sistema en la zona de doble capa se originan en el efecto electrocrómico o en la modulación del cubrimiento de las especies absorbentes (dímeros \rightarrow agregados H).

El campo eléctrico de la doble capa puede provocar cambios en los coeficientes de extinción y en las energías de absorción de las especies adsorbidas (efecto electrocrómico). Estos cambios son debidos a la influencia de este campo sobre los momentos de transición y sobre los momentos dipolares de estos adsorbatos, respectivamente. Para el caso de azul de metileno adsorbido sobre Pt-S, en el rango de potenciales de doble capa, se observó un cambio con el potencial del coeficiente de extinción en el estado adsorbido. Este cambio permitió determinar la orientación de las especies con respecto a la superficie. La orientación coplanar de los anillos π , cuando el cubrimiento relativo es cercano a uno, permite a las moléculas dimerizarse y, también, formar agregados constituidos por varias moléculas (agregados H). Los dímeros y agregados no se observaron a bajos cubrimientos relativos y ello se explica por la baja densidad de especies adsorbidas. Cuando se moduló el potencial en la zona donde la molécula de azul de metileno se reduce a su forma leuco, se observó la disociación de los agregados debido a que esta forma reducida posee una configuración espacial que no es plana.

En su mayor parte, los estudios hasta aquí descriptos se llevaron a cabo en la zona de doble capa (con excepción del correspondiente a la reducción del azul de metileno a su forma leuco), donde no existen reacciones redox de las especies adsorbidas. Con el fin de identificar los productos de reacción y conocer el ordenamiento de los mismos en la interfase bajo distintas condiciones experimentales, se estudiaron las propiedades del catión metilviologeno (MV^{2+}) sobre una película de mercurio depositada

sobre Pt. Este electrodo permitió llevar a cabo medidas de reflectancia modulada que no son posibles sobre electrodos de gota de Hg, en los que el movimiento de la superficie produce cambios no deseados en la reflectividad. Los espectros observados tienen su origen en la absorción de radiación por parte de especies, generadas química o electroquímicamente, que se encuentran adsorbidas o en la solución adyacente a la superficie. Se observó que el comportamiento de este sistema es muy sensible a la naturaleza del anión del electrolito soporte y, por esto, se estudiaron las propiedades electroquímicas y ópticas en presencia de aniones I^- y F^- . Se eligieron estos dos aniones debido a que el F^- se adsorbe muy débilmente sobre Hg, mientras que el I^- lo hace en forma específica. Se comprobó, por medio de espectros de reflectancia in-situ la reducción del MV^{2+} al radical catión $MV^{\cdot+}$; este proceso se encuentra controlado por la difusión del reactivo hacia la superficie del electrodo. También, se registró el espectro de la especie neutra MV^0 en el estado adsorbido, generada por reducción del $MV^{\cdot+}$. Este espectro presenta su máximo de absorción a 425 nm, desplazado hacia mayores longitudes de onda respecto del máximo observado por otros autores para la especie en solución. Esto se explica por la interacción con el sustrato de Hg. En presencia de aniones I^- tiene lugar la deposición del par iónico ($MV^{\cdot+} \cdot I^-$). Cuando la concentración superficial del par iónico es máxima, se observó su dimerización sobre la superficie, que se explica por la atracción adsorbato-adsorbato. Además, se comprobó la dimerización del $MV^{\cdot+}$ en solución, cuando esta especie alcanza su máxima concentración, en presencia de ambos aniones. Es probable que la oxidación de este dímero a MV^{2+} ocurra a potenciales muy cercanos a los del monómero, por lo que se observó un solo pico en el voltamperograma cíclico.