

**ADSORCION ESPECIFICA DE LA TIUREA SOBRE EL ELECTRODO DE MERCURIO
EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE KF 1 MOLAR**

Ricardo M. Souto

Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna

38204 La Laguna, Tenerife, España.

ABSTRACT

The adsorption of thiourea at mercury from 1 M KF solutions was studied by means of double-layer capacity measurements. The surface excesses were derived and fitted to the Frumkin isotherm at constant charge density σ_m . The virial interaction parameter A is found to be independent of σ_m , and the free energy of adsorption to be a quadratic function of σ_m .

RESUMEN

Se ha estudiado la adsorción de la tiourea sobre el electrodo de gota de mercurio a partir de disoluciones acuosas 1 M en KF por realización de medidas de capacidad de la doble capa. Se han obtenido los excesos superficiales, ajustándose a la isoterma de Frumkin para valores constantes de la densidad de carga eléctrica σ_m ; en este caso se encuentra que el parámetro de interacción A es independiente de σ_m , mientras que la energía libre de adsorción es una función cuadrática de σ_m .

Palabras clave: Adsorción, tiourea, mercurio, congruencia de las isotermas, KF, isoterma de Frumkin, método de la presión superficial.

(I) INTRODUCCION

La adsorción de compuestos orgánicos sobre electrodos de mercurio atrae la atención de cualquiera que esté interesado en la comprensión de un gran número de procesos electródicos, así como de la estructura de la doble capa eléctrica. Al presente existen numerosos estudios dedicados a esta cuestión desde los primeros trabajos de Gouy [1,2], la mayoría de los cuales han sido revisados por Damaskin y colaboradores [3,4].

La tiourea (TU) es un adsorbato de gran interés para emplearse como modelo para la comprobación de las teorías de la doble capa debido a su fuerte adsorción, exhibiendo un comportamiento muy semejante al de los iones haluro a pesar de tratarse de una sustancia neutra. Su adsorción sobre electrodos de mercurio ha sido estudiada por varios autores [5-8], habiéndose analizado ésta generalmente en función de la densidad de carga sobre el electrodo.

Debido a su efecto catalítico sobre varias reacciones electródicas, se hizo un estudio cuantitativo del efecto que ejerce la tiourea sobre la reducción del cadmio(II) en el electrodo de mercurio a partir de disoluciones de KF 1 molar [13]. Al no disponerse de datos de excesos superficiales Γ_{TU} de tiourea para este electrolito base, los datos necesarios se dedujeron a partir de la literatura utilizando los estudios de la adsorción de la TU realizados a partir de disoluciones de NaF 0.1 M [5,6] y de KNO_3 0.1 M [8], suponiéndose que las isotermas para estos sistemas se aplicarían también en KF 1 M cuando se consideraran a la misma densidad de carga σ_m . Este estudio de la adsorción de la tiourea se ha realizado con vistas a justificar

dicha suposición, o en su defecto, para obtener los valores correctos de Γ_{TU} .

(II) EXPERIMENTAL

Las experiencias se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos termostata a 25.0 ± 0.1 °C. El electrodo de trabajo fue un electrodo de gota de mercurio (DME) hecho con un capilar estirado, empleándose un lecho de mercurio como contraelectrodo y un electrodo de calomelanos saturado con cloruro sódico (SSCE) como electrodo de referencia, el cual estaba conectado a la celda a través de un puente salino conteniendo la misma disolución que ésta. En el texto todos los potenciales estarán referidos al SSCE.

Las disoluciones se prepararon con agua bidestilada, la primera vez a partir de una disolución alcalina de KMnO_4 y seguidamente a partir del agua resultante sin ninguna adición. Las disoluciones se prepararon según la relación de composiciones: tiourea x mM + KF 1 M, para los siguientes valores de x: 0, 0.1, 0.2, 0.35, 0.5, 1, 5, 10, 20 and 50. El oxígeno se eliminó de las disoluciones al hacer burbujear a su través una corriente de gas argón.

Los valores de la capacidad de la doble capa del electrodo de gota de mercurio en estas disoluciones se obtuvieron a partir de medidas de impedancias realizadas con un Analizador de Redes automático [14]. La impedancia de la celda electroquímica, para cada concentración de tiourea, se registró a 16 frecuencias en el intervalo entre 80 Hz y 10 kHz, mientras que el potencial aplicado se varió entre -200 y -1500 mV. Todos los datos se tomaron a 4 s desde el nacimiento de la gota.



(III) RESULTADOS Y DISCUSION

(III.1) Curvas capacidad diferencial/potencial

Las capacidades de la doble capa se registraron a 16 frecuencias como función del potencial aplicado. En la Figura 1 se muestra su trazado característico a la frecuencia intermedia de 1020 Hz. La adsorción específica de las moléculas de tiourea resulta en un aumento del valor de la capacidad para $E \geq -1.40$ V. El suave hombro característico de la disolución de KF 1 M es enmascarado gradualmente por el efecto de la tiourea adsorbida, originándose una aguda prominencia a potenciales más negativos que el de carga cero E_{pzc} en las disoluciones conteniendo las concentraciones más altas de tiourea. No existe evidencia de la desorción de esta sustancia en la zona de cargas positivas, mientras que es a potenciales más negativos que -1.40 V, que las curvas se superponen con la del electrolito de base puro, indicando la desorción completa de la TU a todas las concentraciones ensayadas.

A continuación se investigó la dependencia de los valores de la capacidad con la frecuencia de la señal empleada para su medida, encontrándose que esta dependencia es del tipo mostrado por sistemas electroquímicos cuya adsorción sobre el electrodo está controlada cinéticamente por la difusión de la especie hacia el electrodo, siendo la dependencia de C_d lineal con respecto a $\omega^{1/2}$ a frecuencias bajas [8]. De esta forma, extrapolando gráficamente los datos a frecuencia cero, se pudieron obtener las "capacidades diferenciales termodinámicas" como función del potencial aplicado E.

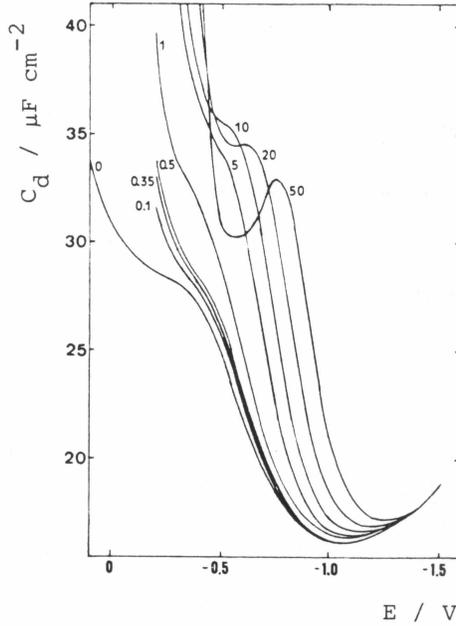


Figura 1 - Capacidad diferencial de la doble capa eléctrica para un electrodo de gota de mercurio en mezclas acuosas de TU + KF 1 M determinada a 1020 Hz y 25 °C. Las concentraciones de tiourea se indican en mmol/l.

(III.2) Potenciales de carga cero

Los restantes parámetros termodinámicos del sistema pudieron obtenerse por integración de las "capacidades termodinámicas" resultantes, integración realizada a partir de $E = -1.45$ V, usando el valor $\sigma_m = -18.8 \mu\text{C cm}^{-2}$ como primera constante de integración, mientras que el valor de la segunda constante, $\gamma = 32.43 \mu\text{J cm}^{-2}$ para el máximo electrocapilar, se seleccionó de la literatura [15]. La validez del este procedimiento se comprobó al comparar los valores del potencial de carga cero E_{pzc} obtenidos de esta forma con aquellos

Tabla I

Coordenadas del máximo electrocapilar para disoluciones de TU en KF 1M

$c_{TU} /$ mM	$E_{pzc} /$ V vs SSCE (electrodo de flujo)	$E_{pzc} /$ V vs SSCE (integración reversa)	$\gamma_{max} /$ $\mu J cm^{-2}$ (integración reversa)
0	-0.429	-0.429	42.61
0.1	-0.434	-0.432	42.59
0.2	-0.438	-0.438	42.58
0.35	-0.444	-0.447	42.54
0.5	-0.447	-0.450	42.52
1	-0.468	-0.470	42.46
5	-0.519	-0.523	42.15
10	-0.555	-0.557	41.97
20	-0.597	-0.601	41.63
50	-0.648	-0.648	41.10

valores obtenidos directamente por medida con un electrodo de flujo de mercurio [16]. Los resultados, tabulados en la Tabla I, coinciden entre 1 y 4 mV.

(III.3) Excesos superficiales de tiourea

Los excesos superficiales Γ_{TU} , determinados a densidad de carga constante, se determinaron por el método termodinámico de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Gamma_1 = - \frac{1}{R T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \ln c_{TU}} \right)_{\sigma_m} \quad (1)$$

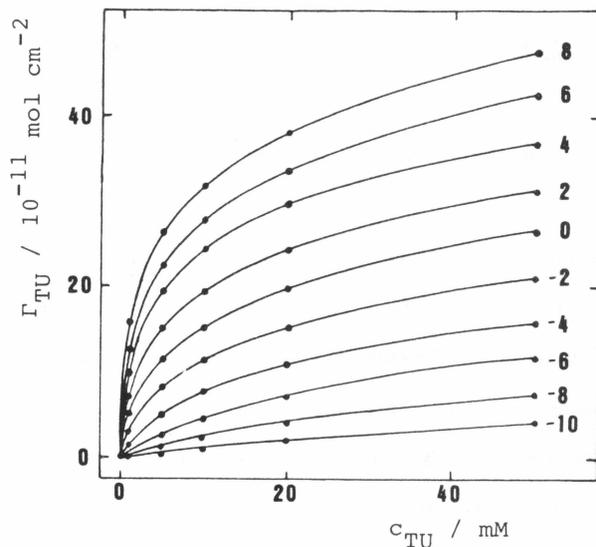


Figura 2 - Excesos superficiales de TU, adsorbidos a partir de disoluciones de KF 1 M, en función de la densidad de carga eléctrica. Se indica la concentración de tiourea en mmol/l.

donde c_1 es la concentración de TU y ξ es la función de Parsons definida como [17]

$$\xi = \gamma + \sigma_m E \quad (2)$$

A continuación se representaron los valores de ξ frente a $\ln c_{TU}$ para valores constantes de σ_m . Estas gráficas se diferenciaron tras haberlas ajustado a un polinomio en función de $\ln c_{TU}$, obteniéndose los valores de Γ_{TU} , como indica la ecuación (1). Los resultados se muestran en la Figura 2 como una gráfica de Γ_{TU} frente a la concentración de tiourea. En todo el intervalo de cargas considerado no se observa ningún máximo en los excesos superficiales de TU.

Las curvas de la Fig. 2 pueden ser descritas por la isoterma de Frumkin, ésto es, cumplen la relación:

$$\beta c_{TU} = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(A\theta) \quad (3)$$

donde $\theta = \Gamma_{TU} / \Gamma_m$ es la fracción de recubrimiento superficial, con $\Gamma_m = 70 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ [18]; A es el coeficiente de interacción lateral, y β es el coeficiente de adsorción. Con vistas a la obtención de estos parámetros se representaron, a distintos valores de σ_m , los datos obtenidos en la forma $\ln [\theta / (1 - \theta)] - \ln c_{TU}$ frente a θ , resultando en un valor para el parámetro A = 7.0, independiente de σ_m , mientras que los valores de $\ln \beta$ cumplen la relación empírica:

$$\ln \beta = 11.61 + 0.338 \sigma_m - 0.0066 (\sigma_m)^2 + 0.0001 (\sigma_m)^3 \quad (4)$$

para $+8 \geq \sigma_m \geq -10 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ (β viene expresada en $\text{mol}^{-1} \text{ cm}^3$).

(III.4) Método de la presión superficial

La diferenciación de ξ con respecto a $\ln c_{TU}$ puede evitarse si se emplea el Método de la Presión Superficial [17]. Este método se basa en la suposición de que el criterio de congruencia se cumple con respecto a una de las variables eléctricas que describen el estado eléctrico de la interfase electrodo/disolución. Se considera que la isoterma es congruente con respecto a la variable eléctrica escogida si es posible superponer las curvas de la presión superficial frente a $\ln c_{TU}$ con solo desplazar unas sobre otras paralelamente al eje horizontal de tal forma que se obtenga con todas ellas una "curva

composición". La magnitud del desplazamiento $g(X)$ requerido para superponer las curvas de presión superficial sobre una cualquiera de ellas determinada a un valor de X tomado como referencia, está relacionada con la energía libre de adsorción, resultando ser igual a:

$$g(X) = - \frac{1}{R T} [\Delta G_1^0(X) - \Delta G_1^0(X^0)] \quad (5)$$

$$= \ln \beta(X) - \ln \beta(X^0)$$

Por ello se ha investigado a continuación el método de la presión superficial analizando las isothermas a potencial aplicado constante E , y a densidad de carga constante σ_m .

a) Análisis a potencial constante:

Los valores de γ se convierten en valores de presión superficial a potencial constante al tomarse:

$$\Pi = (\gamma^b - \gamma)_E \quad (6)$$

donde el superíndice "b" indica la cantidad correspondiente a la disolución electrolítica de base con $a_{TU} = 0$. En la Figura 3 se presentan los valores así obtenidos de Π frente a $\ln c_{TU}$ para valores constantes del potencial aplicado. Se encontró además que estas curvas pueden superponerse en una sola al desplazarlas horizontalmente (véase la Figura 4), por lo que podría concluirse que la isoterma de adsorción de la tiourea determinada a partir de disoluciones de KF 1 M es congruente con respecto al potencial aplicado E . Tomando arbitrariamente como referencia el potencial $E = -0.55$ V, la magnitud

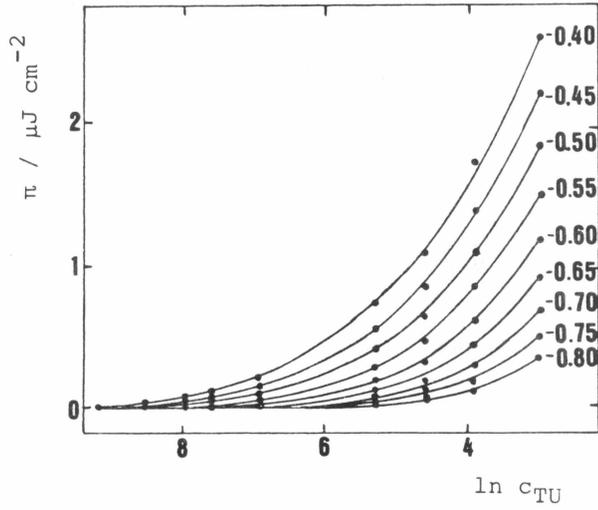
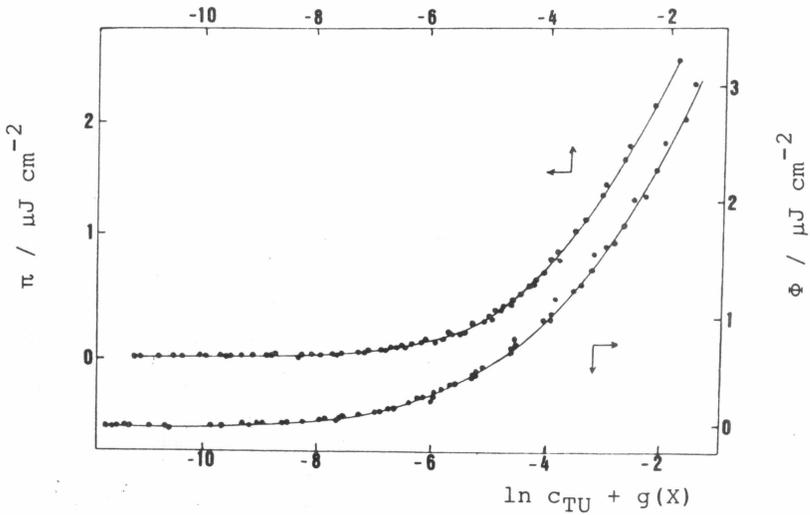


Figura 3 - Dependencia de la presión superficial con la concentración de tiourea para algunos valores indicados de E (expresados en V respecto al SSCE).

Figura 4 - Curva composición obtenida por desplazamiento de las curvas de las Figuras 3 y 5 según el eje horizontal.



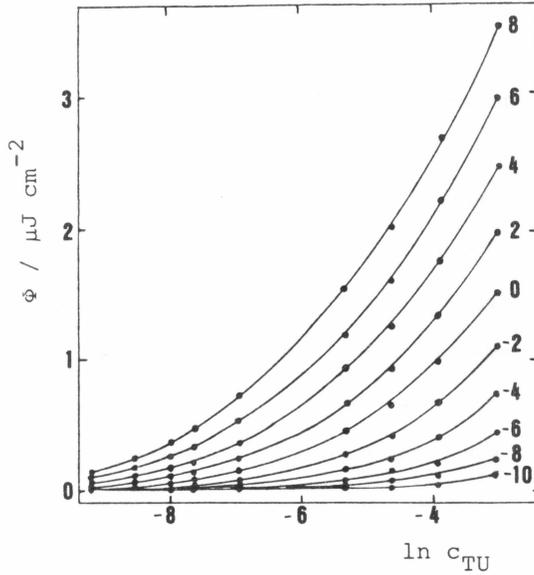


Figura 5 - Dependencia de la presión superficial absoluta con la concentración de tiourea a algunos valores de σ_m dados (en $\mu\text{C cm}^{-2}$).

del desplazamiento para cada valor dado de E nos da directamente los valores de $\ln [\beta(E) / \beta(E=-0.55)]$. Se encontró que la dependencia de $\ln \beta$ con el potencial obedece la relación empírica:

$$\ln \beta = 16.741 + 13.554 E + 4.084 E^2 \quad (7)$$

para valores de E en el intervalo $-0.35 \geq E \geq -0.80$ V.

b) Análisis a densidad de carga constante:

En este caso es la función Φ la que se calcula a partir de los datos experimentales, función que viene definida por:

$$\Phi = \xi^b - \xi = (\gamma^b - \gamma) \sigma_m + \sigma_m (E^b - E) \sigma_m \quad (8)$$

y que está representada en la Figura 5 frente a $\ln c_{TU}$ para valores constantes de σ_m . Estas curvas también se pueden superponer sobre la obtenida a densidad de carga cero al desplazarlas horizontalmente, lo cual significaría que la isoterma de adsorción de la tiourea también es congruente con la densidad de carga eléctrica σ_m . La magnitud del desplazamiento para cada valor dado de σ_m da directamente los valores de $\ln [\beta(\sigma_m) / \beta(\sigma_m=0)]$. La dependencia del desplazamiento $g(\sigma_m)$ con σ_m está de acuerdo con la relación empírica dada por la ecuación (4), como se observa en la Figura 6.

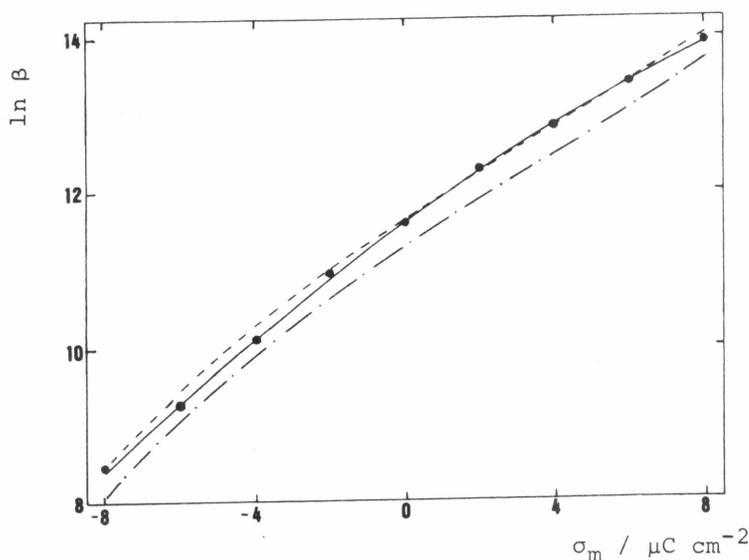


Figura 6 - Representaciones de $\ln \beta(\sigma_m) = \Delta G^0(\sigma_m) / R T$ frente a σ_m . (●), KF 1 M, resultados a partir de los desplazamientos de las curvas de presión superficial absoluta: Las líneas se calcularon a partir de los polinomios: (—), KF 1 M, ecuación (4) del presente trabajo; (---), KNO_3 0.1 M, ecuación (8a) de ref. [13]; y (-.-.-), NaF 0.1 M, ecuación((8b) de ref. [13].

(III.5) Comparación con los datos obtenidos para otros electrolitos de base:

La comparación de los presentes resultados con los existentes en la literatura determinados en disoluciones de otros electrolitos de base: NaF 0.1 M [5,6] y KNO_3 0.1 M, muestra el buen acuerdo que existe entre ellos, con independencia del electrolito de base, cuando se comparan al mismo valor de σ_m , obteniéndose en todos los casos una dependencia del coeficiente de adsorción β con la densidad de carga electródica como la dada por la ecuación (4) para los datos obtenidos en KF 1 M, como también se puede observar en la Figura 6.

Finalmente, se puede concluir también que la aproximación realizada anteriormente [13] de considerar equivalentes los datos de la adsorción de la tiourea cuando se tomaran al mismo valor de σ_m , con independencia del electrolito de fondo, es válida, pudiendo confirmarse los resultados obtenidos entonces para la catálisis por la tiourea de la reacción electródica Cd(II)/Cd(Hg)

REFERENCIAS

1. Gouy, G.; Ann. Phys. Chem., **8**, (8) 291 (1906).
2. Gouy, G.; Ann. Phys. Chem., **9**, (8) 75 (1906).
3. Damaskin, B.B.; en "*Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*" (editado por B.B. Damaskin, O.A. Petrii y V.V. Batrakov), Plenum Press, Nueva York, 1971.
4. Damaskin, B.B.; y Kazarinov, V.E.; en "*Comprehensive Treatise Of Electrochemistry*", Vol. 1, (editado por J.O'M. Bockris, B.E. Conway y E. Yeager), Plenum Press, Nueva York, 1980.
5. Schapink, F.W.; Oudeman, M.; Leu, K.W.; y Helle, J.N.; Trans. Faraday Soc., **56**, 415 (1960).
6. Parsons, R.; Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **261**, 79 (1961).
7. Case, B.; y Anson, F.C.; J. Phys. Chem., **71**, 402 (1967).
8. Parsons, R.; y Symons, P.C.; Trans. Faraday Soc., **64**, 1077 (1968).
9. Tur'yan, Ya.I.; y Ruvinskii, O.E.; J. Electroanal. Chem., **23**, 61 (1969).
10. Meurée, N.; y Gierst, L.; Collect. Czech. Chem. Commun., **36**, 389 (1971).
11. Sykut, K.; Saba, K.; Maczewska, B.; y Dalmata, G.; J. Electroanal. Chem., **178**, 295 (1984).
12. Ikeda, O.; Watanabe, K.; Taniguchi, Y.; y Tamura, H.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 3363 (1984).
13. Souto, R.M.; Sluyters-Rehbach, M.; y Sluyters, J.H.; J. Electroanal. Chem., **301**, 33 (1986).
14. Bongenaar, C.P.M.; Sluyters-Rehbach, M.; y Sluyters, J.H.; J. Electroanal. Chem., **109**, 23 (1980).
15. Payne, R.; Trans. Faraday Soc., **64**, 1638 (1968).
16. Souto, R.M.; González, S.; y Arévalo, A.; J. Electroanal. Chem., **216**, 273 (1987).
17. Parsons, R.; Trans. Faraday Soc., **51**, 1518 (1955).
18. Mackor, E.L.; Rec. Trav. Chim., **70**, 747 (1951).

Recibido: 12 de Agosto de 1991