



A ÁGUA EM INTERFACES ELECTRIFICADAS

A existência de solvente interfacial com propriedades eventualmente distintas das suas propriedades em solução é discutida com base na dependência no excesso superficial de carga da entropia de formação e nas características de adsorção de compostos epímeros.

Um dos aspectos essenciais na compreensão da cinética de reacções de eléctrodo e das propriedades da dupla camada é o conhecimento da distribuição dos diversos componentes da solução electrolítica, no espaço e no tempo, na vizinhança da superfície do eléctrodo. De relevante significado é a estrutura do componente mais abundante, i.e. o solvente, na interfase eléctrodo-solução, onde a mediação da superfície é afectada pelo estado eléctrico, caracterizado pelos valores das variáveis electroquímicas tais como a carga ou potencial.

Várias estratégias têm sido desenvolvidas para obter informações sobre o solvente na camada interfacial que, por ordem crescente de dificuldade, se podem agrupar, de acordo com Rangarajan em [1]:

a) Determinação de propriedades médias respeitantes ao solvente, nomeadamente o valor da diferença de potencial devida aos dipolos, a distribuição de potencial electrostático, a entropia de formação da interfase e a correlação entre algumas destas propriedades e a natureza e estrutura do metal e do solvente.

b) Propriedades estruturais, em particular a natureza da ligação química na interfase.

c) Propriedades moleculares entre as quais se incluem a energia de ligação solvente-superfície, o momento dipolar e a polarizabilidade efectivas.

Vários têm sido os procedimentos pelos quais se têm feito observações de propriedades médias do solvente em interfases electroquímicas, nomeadamente quando aquele é a água. De um modo geral podem identificar-se dois campos experimentais: um relacionado com a determinação de coeficientes de temperatura de propriedades interfaciais [2], o outro utilizando os diferentes aspectos de adsorção orgânica para inferir propriedades do solvente interfacial [3-4-5].

Os coeficientes de temperatura da tensão interfacial, γ , da capacidade diferencial da dupla camada, C , e do potencial de carga zero, pcz , permitem descrever o efeito do campo eléctrico sobre a distribuição orientacional dos dipolos de água e desse modo con-

cluír sobre a existência de orientações preferenciais a diferentes valores da carga eléctrica acumulada. De igual modo, e na ausência de adsorção específica, o coeficiente de temperatura do potencial de carga nula permite postular a existência de interacções específicas dos dipolos de água com o material do eléctrodo, não dependentes da carga eléctrica [6]. É possível mostrar-se que a entropia de formação da interfase pode ser calculada utilizando coeficientes de temperatura da tensão interfacial [7-8] ou da capacidade diferencial da dupla camada [8-9], através de:

$$S^*_{\sigma} - S^*_{\sigma=0} = - \int_{\sigma=0}^{\sigma} \left(\int_{\sigma=0}^{\sigma} (\partial(1/C)/\partial T)_{m,\sigma} d\sigma + (\partial(\Delta\Phi_S^{Hg})/\partial T)_{\sigma=0} \right) d\sigma$$

em que $\left(\frac{d\Delta\Phi_S^{Hg}}{dT}\right)_{\sigma=0}$ é o coeficiente de temperatura da diferença de potencial Galvani através da interfase quando $\sigma=0$, isto é, no pcz. Na ausência de adsorção específica iónica e de adsorção orgânica (por exemplo soluções aquosas de NaF [7]) a entropia de formação da interfase depende de um modo quase parabólico da densidade de carga eléctrica acumulada (fig. 1). Os aspectos mais importantes deste resultado são a existência de um máximo de entropia de formação S^* , para

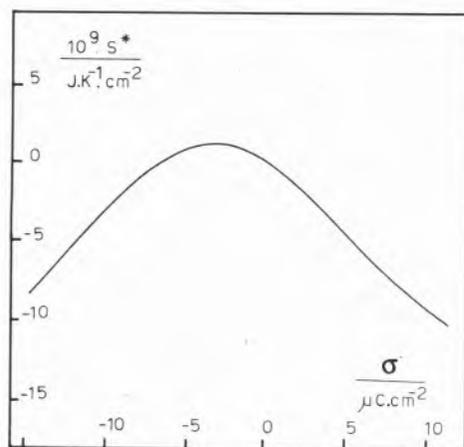


Figura 1

Entropia de formação, S^* , da interfase Hg/ solução aquosa de NaF

valores negativos de σ ($\cong -4\mu\text{C cm}^{-2}$) e o acentuado decréscimo de entropia observado quando se aumenta a densidade de carga, positiva ou negativa. A explicação proposta [8-9] consiste em admitir que na presença de campos eléctricos elevados as moléculas de água se encontram orientadas na interfase, com os dipolos alinhados com o campo eléctrico. A passagem da orientação dominante quando a carga é positiva para a orientação oposta quando a carga do eléctrodo é negativa ocorre com a diminuição da intensidade do campo aplicado, permitindo que um maior

número de moléculas de água possam ter diferentes orientações na interfase, o que, logicamente, faz aumentar a entropia de formação. Na total ausência de campo eléctrico, isto é, para $E_{\sigma=0}$, verifica-se que S^* não é máximo, sendo tal extremo observado somente para um valor negativo de carga. Estes dois factos sugerem que a $E_{\sigma=0}$ existe uma orientação preferencial das moléculas de água, resultante de uma interacção específica com o metal, cuja anulação requer uma quantidade de energia extra. O facto dessa energia ser fornecida por uma densidade de carga negativa sugere que a orientação preferencial das moléculas de água corresponde a uma posição do dipolo de tal modo que o seu pólo negativo fica adjacente ao metal. A água interfacial terá assim uma estrutura mais próxima da água na solução, algures entre -4 e $0\mu\text{C cm}^{-2}$ já que é conhecido que para a formação de ligações de H, presentes na água, é necessária uma distribuição apropriada das moléculas. Este modelo de distribuição de moléculas de água na interfase Hg/solução, proposto com base na análise da dependência da entropia de formação, na ausência de adsorção, foi também verificado quando existiam espécies adsorvidas na interfase. As figuras 2, 3 e 4 mostram, respectivamente, a influência da adsorção de iões

cloreto [10] de tiourea [11] e ureia [12] na dependência da entropia de formação com a carga eléctrica. A presença na interfase de qualquer daquelas espécies não altera significativamente os aspectos gerais da influência da carga eléctrica na entropia de formação. De salientar é, somente, o deslocamento do valor da carga correspondente ao máximo de

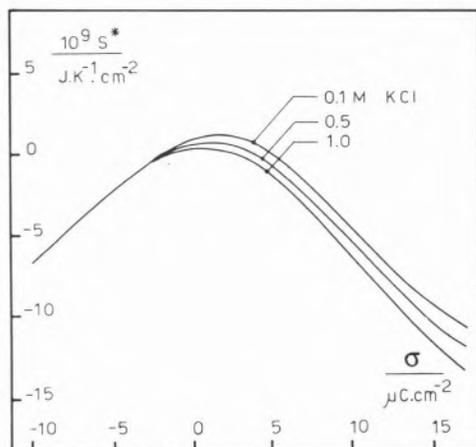


Figura 2

Influência da concentração de íões cloreto na entropia de formação da interfase Hg/ solução aquosa de KCl

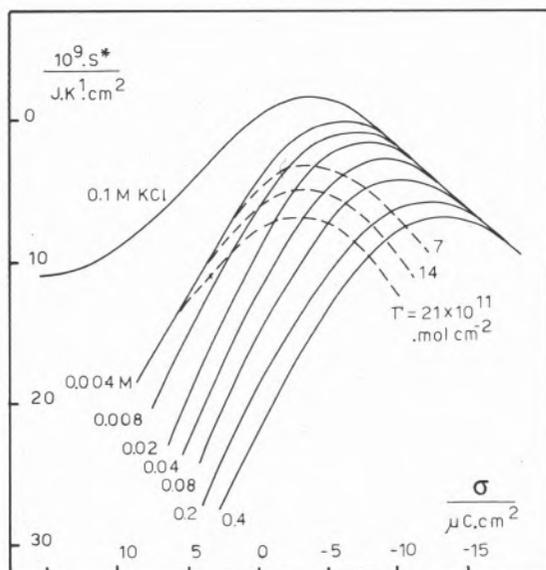


Figura 3

Entropia de formação da interfase Hg/ solução aquosa de tiourea e KCl 0.1M

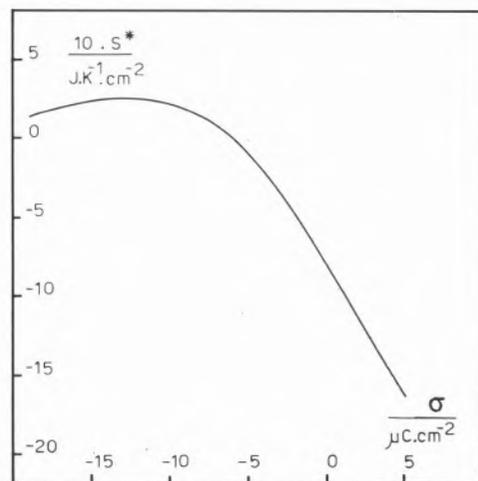


Figura 4

Entropia de formação da interfase Hg/ solução aquosa de ureia e NaCl 1M

entropia e a diminuição de S^* com o aumento da quantidade adsorvida na interfase. A diminuição de S^* observada para soluções mais concentradas, p. ex. em tiourea, é consequência do valor negativo da entropia de adsorção desse composto ($\cong -50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [10] que, ao adsorver, fica com uma orientação mais ou menos constante na interfase, resultante da interação entre o grupo $>C=S$ e o Hg. Todavia, tal deslocamento do máximo não é devido a uma alteração do comportamento das moléculas de água, como se pode observar quando se analisa a dependência de S^* em σ , mantendo constante a quantidade de espécie adsorvida. As linhas a tracejado na figura 3 mostram que, quando a quantidade de tiourea adsorvida é constante, o comportamento de S^* é idêntico ao observado na ausência de substância orgânica, com um máximo ao mesmo valor de densidade de carga, isto é, a $-4 \mu\text{C cm}^{-2}$.

O valor do coeficiente de temperatura do potencial de carga zero pode ser considerado como suporte experimental do modelo proposto em que se admite a existência de orientações preferenciais dos dipolos da água resultantes, não só do campo eléctrico aplicado, mas também da existência de interações específicas da molécula de água com o

metal. O coeficiente de temperatura de $\Delta\Phi_s^M$ está relacionado com o coeficiente de temperatura do potencial originado pela distribuição de dipolos das moléculas de solvente através de [3]:

$$\left(\frac{d\Delta\Phi_s^M}{dT}\right)_{\sigma=0} = \frac{dE_{\sigma=0}}{dT} + \frac{dE^{\text{Ref}}}{dT} = \frac{d\Phi'}{dT} + \left(\frac{dg_{\text{dip}}}{dT}\right)_{\sigma=0} \quad [2]$$

em que $\frac{d\Phi'}{dT}$ é o coeficiente de temperatura do trabalho de extracção electroquímico dos electrões do metal, $\frac{dE^{\text{Ref}}}{dT}$ é o coeficiente de

temperatura do eléctrodo de referência utilizado numa célula isotérmica, g_{dip} é o potencial criado pela distribuição dos dipolos, $\Delta\Phi_s^M$ é o denominado potencial Galvani de interfase. Na hipótese, altamente provável, de que o coeficiente de temperatura do trabalho de extracção seja muito pequeno comparado com o outro termo da eq [2], o sinal de $\frac{d(\Delta\Phi_s^M)}{dT}$

resulta do sinal de (dg_{dip}/dT) estando, portanto, relacionado essencialmente com a queda de potencial devida a dipolos preferencialmente orientados. Admitindo que o principal efeito de um aumento de temperatura é aumentar o grau de desordem na distribuição de dipolos na interfase, um valor positivo de $\frac{d(\Delta\Phi_s^M)}{dT}$

indica que na ausência de campo eléctrico e de adsorção específica, g_{dip} se torna mais positivo, isto é, um maior número de moléculas de água adquire orientações que não são as correspondentes a ter o átomo de oxigénio mais perto do metal. Na última coluna da tabela 1 indica-se o valor do coeficiente de temperatura do potencial Galvani para a interfase Hg/solução aquosa o qual é positivo. Tal significa que existe uma orientação preferencial das moléculas de água em que o pólo negativo do dipolo se encontra junto do eléctrodo quando $\sigma=0$.

A influência da natureza e estrutura do metal sobre as propriedades do solvente tem recebido recente atenção [13-17] e na tabela 1 tam-

Tabela 1

Valores do coeficiente de temperatura do potencial de carga zero para diferentes eléctrodos monocristalinos de ouro em contacto com soluções de HClO_4

	Au(111)	Au(100)	Au(110)	Au(210)	Hg
HClO_4/mM	10	10	12.5	10	NaF
$dE_{\sigma=0}/dT$ mVK^{-1}	$2,3 \pm 0,1^{13,14}$	$1,0 \pm 0,1^{17}$	$0,8 \pm 0,1^{16}$	$0,5 \pm 0,1^{15}$	$0,57 \pm 0,1$

bém se encontram os valores dos coeficientes de temperatura do potencial Galvani para as interfaces formadas no contacto Au (monocristalino)/solução aquosa [15-16]. Todos os valores, obtidos através da dependência na temperatura do potencial do mínimo de capacidade em soluções diluídas de HClO_4 , fig. 5, são positivos, o que indica que na ausência de

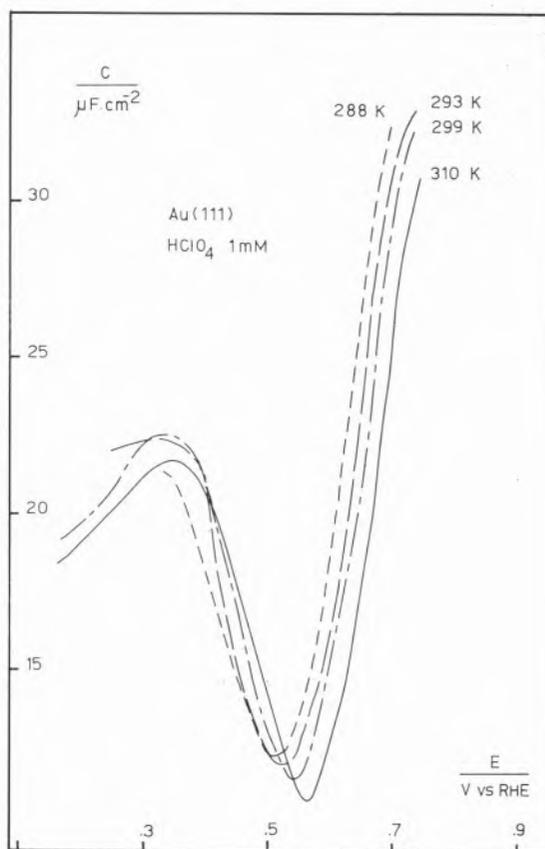


Figura 5

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Au(111)/solução aquosa de HClO_4

campo eléctrico a interacção das moléculas de água com o Au é idêntica à verificada com o Hg [6], isto é, existe também uma interacção não electrostática da água com o ouro. Verifica-se ainda uma dependência dessa interacção com a estrutura cristalográfica da superfície do metal, pois que o coeficiente de temperatura do potencial Galvani varia entre arranjos atómicos mais densos (111) e arranjos menos densos (100).

A influência da natureza e estrutura do metal na entropia de formação é evidenciada na figura 6, em que se representa a entropia de formação da interfase Au (210)/sol. aq. [15]. A dependência de S^* em σ não é tão caracteristicamente parabólica, mas sugere a existência de um máximo para valores de σ mais negativos que $-4\mu\text{C cm}^{-2}$ o que traduz uma interacção das moléculas de água com o ouro mais forte que com o mercúrio, tal como é sugerido pelos valores dos coeficientes de temperatura do potencial Galvani.

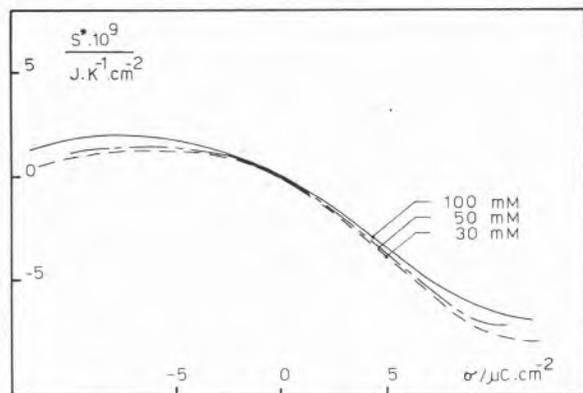


Figura 6

Entropia de formação da interfase Au(210)/ solução aquosa de HClO_4

A outra linha de observação das propriedades da água interfacial tem sido o estudo da adsorção de moléculas orgânicas, já que tal processo representa a simples substituição das moléculas de água adjacentes do eléctrodo por moléculas do soluto orgânico. Vários são os processos segundo os quais o estudo da adsorção orgânica permite estabelecer rela-

ções com as propriedades do solvente, nomeadamente a medição das variações de pcz com a quantidade de substância orgânica adsorvida [3], a descrição da interfase como uma solução cujas propriedades são correlacionadas com as propriedades da solução inicial [18] e a comparação das características de adsorção na interfase metal/solução com a adsorção na interfase ar/solução [4]. Este aspecto foi utilizado por Frumkin [19] para dividir os compostos orgânicos em dois grandes grupos: um, englobando a quase totalidade dos compostos orgânicos e cujo comportamento na interfase ar/solução era idêntico ao seu comportamento na interfase metal/solução para $E_{\sigma=0}$, e um outro grupo, contendo a sacarose, a ureia, a tioureia, o ácido tartárico e mais recentemente a glicina, que tem comportamentos opostos nas duas interfaces referidas, isto é, baixam a tensão interfacial no máximo electrocapilar do Hg e fazem subir a tensão superficial das respectivas soluções. As razões propostas para este comportamento atípico são:

- i) a existência de interacções específicas desses compostos com o Hg, tal como se verifica no caso da tioureia e, em menor escala, com a ureia, ou
- ii) a existência de uma estrutura da água na interfase Hg/solução diferente da existente na interfase ar/solução, a qual desempenha um papel importante na adsorção de alguns compostos, parecendo não exercer qualquer influência noutros.

Parsons e Peat [5], após o estudo da adsorção de alguns açúcares em Hg, concluíram que as variações observadas nas características de adsorção desses compostos poderiam ser devidas a interacções com a estrutura do solvente interfacial, tal como havia sido inicialmente proposto por Frumkin, e que justificariam as diferenças observadas para a adsorção de, por exemplo, a sacarose e a xilose.

Para aprofundar este tema iniciou-se o estudo sistemático da adsorção, em Hg, de poliois epímeros, cuja única diferença estrutural reside numa posição da cadeia, tal como se

mostra na figura 7, onde estão representadas as estruturas do manitol, sorbitol e dulcitol. O manitol difere do sorbitol no carbono 2, e o dulcitol difere do sorbitol no carbono 4. Apesar da semelhança estrutural estes compostos interactuam diferentemente com a água, quando em solução, em resultado do qual apresentam consideráveis diferenças de solubilidade.

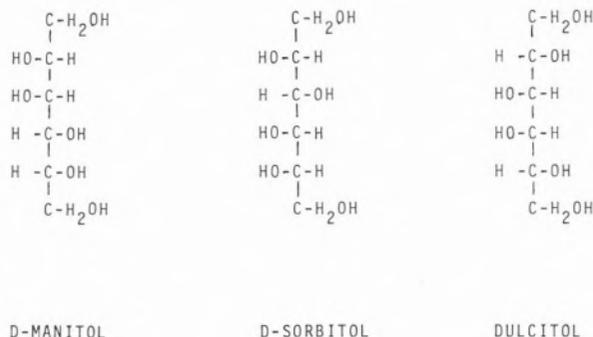


Figura 7

Estrutura do Manitol, Sorbitol and Dulcitol

As figuras 8, 9 e 10 apresentam as curvas de capacidade diferencial-potencial das interfaces formadas no contacto das soluções de manitol, sorbitol e dulcitol com Hg, para diferentes concentrações de soluto. Basicamente, as curvas para o manitol e o sorbitol são idênticas às obtidas por Peat and Shannon [20], no estudo preliminar que efectuaram. Todavia, os resultados representados nas figuras correspondem a um intervalo de potencial mais largo provavelmente devido a utilização de NaCl como electrólito de suporte. A competição da adsorção dos iões cloreto parece não ser significativa já que as curvas obtidas são idênticas às obtidas por Peat et al. usando como electrólito de suporte NaF. A extensão do intervalo de potencial estudado revela que as curvas para o manitol e dulcitol são praticamente coincidentes com as do electrólito de suporte, para valores bastante negativos do potencial, enquanto que para as soluções de sorbitol, para os mesmos valores de potencial, se observa uma subida da capacidade desenvolvendo-se num pico

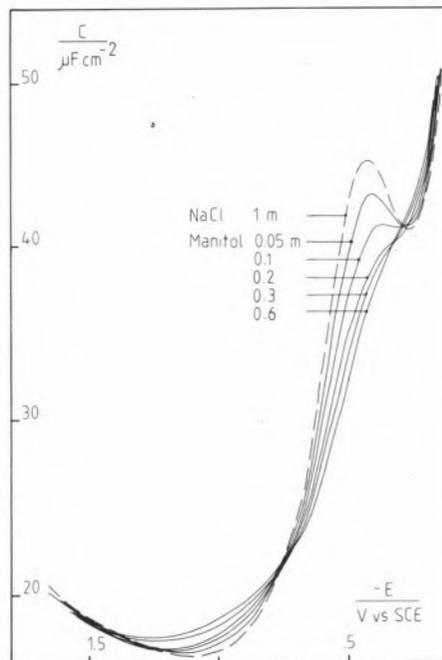


Figura 8

Capacidade diferencial da interface Hg/Manitol em NaCl 1M

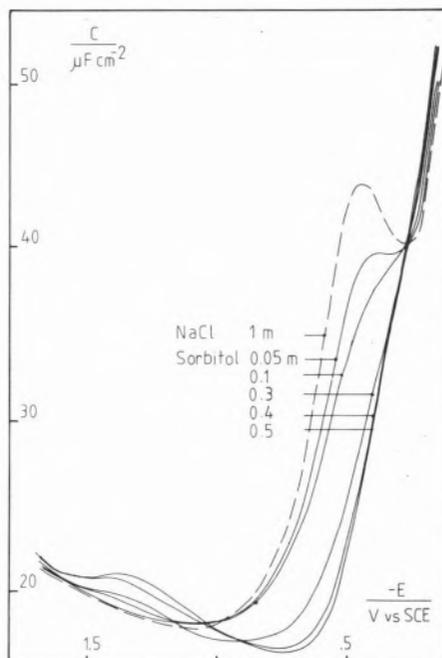


Figura 9

Capacidade diferencial da interface Hg/Sorbitol em NaCl 1M

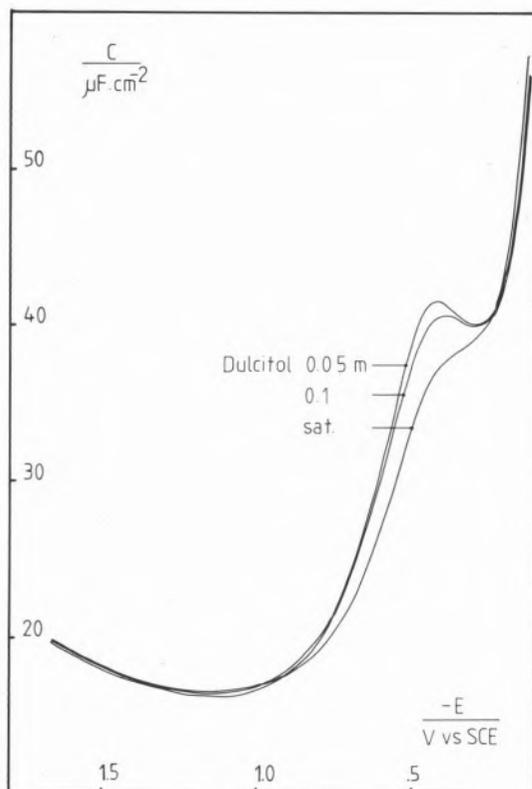


Figura 10

Capacidade diferencial da interface Hg/Dulcitol em NaCl 1M

arredondado, mais notado nas soluções mais concentradas.

A análise termodinâmica dos resultados encontra-se em progresso e, de momento, apenas se podem estabelecer relações qualitativas entre as características de adsorção dos três compostos estudados, nomeadamente:

a) As curvas de capacidade para o manitol e dulcitol são similares às obtidas para a ureia [21], não apresentando os aspectos "orgânicos" típicos, particularmente a existência de picos de adsorção e desadsorção.

b) Verifica-se, para os três compostos, que a capacidade para $E\sigma=0$ diminui com o aumento da concentração, sendo mais acentuada a diminuição no caso do sorbitol.

c) Manitol e dulcitol, epímeros do sorbitol, têm curvas de capacidade, praticamente idênticas à mesma concentração, mas significativamente diferentes das observadas para o sorbitol.

d) A baixas concentrações, 0,05 M, a comparação das curvas de capacidade para os três

compostos, fig. 11, sugere que o sorbitol adsorve mais fortemente que o manitol e este mais que o dulcitol, ordem que contraria a das respectivas solubilidades.

Acrescente-se, que para além dos cuidados habituais tidos com a pureza das soluções, utilizando compostos recristalizados de outros de qualidade "para fins bioquímicos", averiguou-se qual o efeito que cada um tinha sobre o outro através da capacidade diferencial da mistura. Os resultados obtidos e indicados na fig. 11, permitem concluir que a presença de

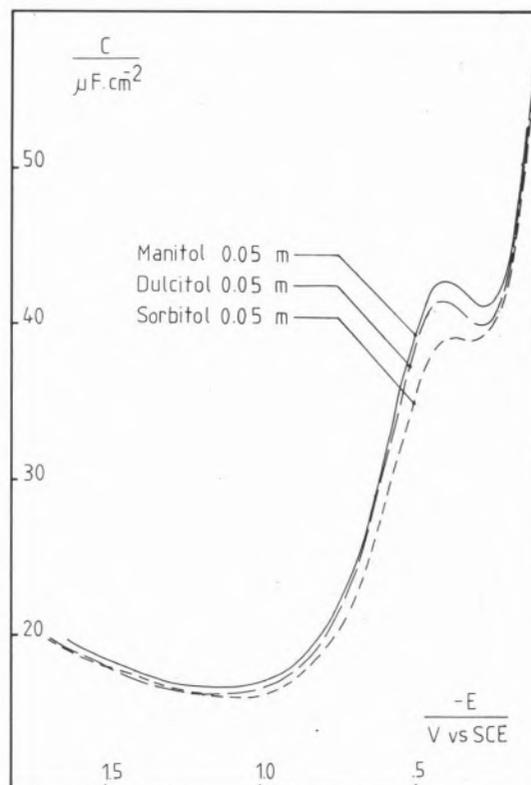


Figura 11

Comparação das curvas de Capacidade Diferencial em soluções de igual concentração em cada um dos compostos manitol, sorbitol and dulcitol

sorbitol em soluções de cada um dos outros isómeros é evidenciada por alterações sensíveis nas curvas de capacidade, reflectindo as características das curvas obtidas em soluções com sorbitol puro. Assim, os resultados obtidos para o manitol e dulcitol indicam que as respectivas soluções não estavam contamina-

das em sorbitol. A presença de contaminações de manitol ou dulcitol nas soluções de sorbitol não é detectável nas curvas de capacidade diferencial.

Estudou-se também o efeito de variações de temperatura sobre a capacidade diferencial e os resultados obtidos, figs. 12, 13 e 14, são qualitativamente idênticos aos observados para outros compostos orgânicos, por exemplo, a ureia. Podem identificar-se dois domínios de potencial, separados por um ponto isobético, onde os coeficientes de temperatura têm sinais opostos, se bem que a grandeza desses coeficientes varie de solução para solução e de composto para composto. Tal sugere a existência de contribuições diferentes de cada um dos componentes na interfase para a entropia de formação.

Em conclusão poder-se-á dizer, nesta fase de análise e interpretação dos resultados, que as importantes variações observadas no comportamento de adsorção do sorbitol e dos seus

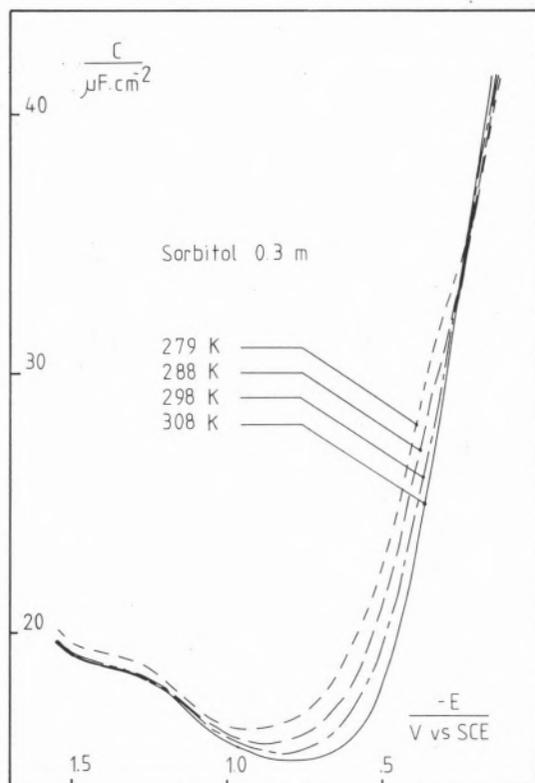


Figura 12

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Hg/ Sorbitol 0.3 M em NaCl 1M

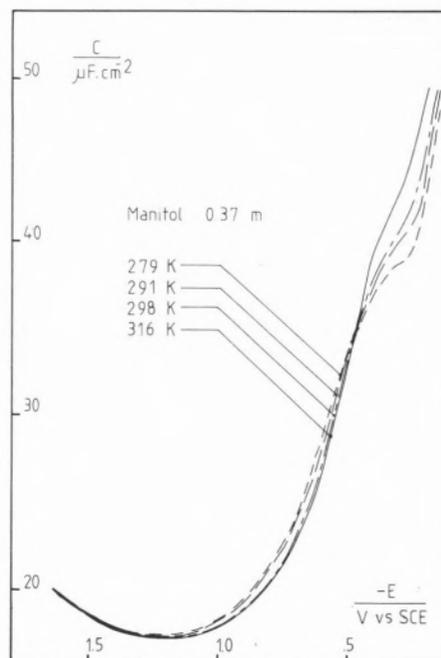


Figura 13

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Hg/ Sorbitol 0.3 M em NaCl 1M

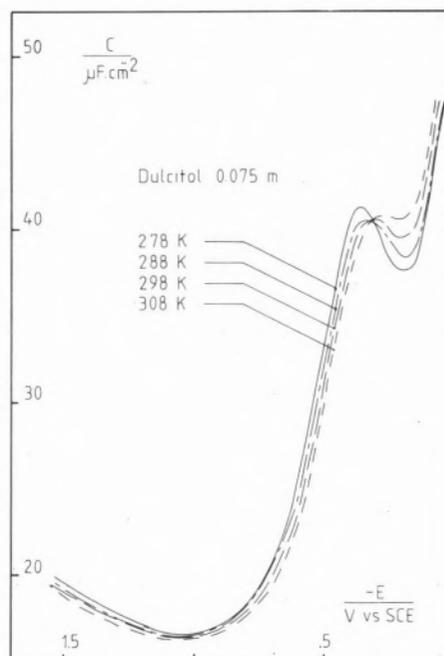


Figura 14

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Hg/ Dulcitol 0.075 M em NaCl 1M

estereoisómeros, manitol e dulcitol, podem ser devidas à existência de pequenas diferenças de estrutura da água interfacial. Não é todavia de excluir a possibilidade de tais variações serem o resultado de efeitos de solvatação em solução ou da existência de interações específicas com o metal. A análise termodinâmica em curso poderá permitir clarificar o problema que é bastante relevante, mesmo do ponto de vista aplicado, já que estes compostos são usados frequentemente em bioquímica com fins totalmente distintos.

(Recebido, 15 Outubro 1987)

REFERENCES

- [1] S. K. RANGARAJAN, "Specialist Reports on Electrochemistry", vol. 7, *The Chemical Society*, 1980, p203.
- [2] M. A. HABIB in "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. J.O.M; BOCKRIS and B. E. CONWAY, Plenum Press, N.Y., 1977, vol. 12, p131.
- [3] S. TRASATTI in "Trends in Interfacial Electrochemistry", ed. A. F. Silva, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986, p25.
- [4] R. PARSONS and R. PEAT, "J. Research Inst. for Catalysis", Hokkaido University, Japan, **28**(3), 321 (1980).
- [5] R. BENNES, *J. Electroanal. Chem.*, **105**, 85 (1979).
- [6] J. E. B. RANGLES, K. S. WHITELEY, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1509 (1956).
- [7] J. A. HARRISON, J. E. B. RANGLES, D. J. SCHIFFRIN, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 359 (1973).
- [8] H. D. HURWITZ and C. V. D'ALKAINE, *J. Electroanal. Chem.*, **42**, 77 (1973).
- [9] G. J. HILLS and S. HSIEH, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 289 (1975).
- [10] A. F. SILVA, PhD Thesis, Southampton, England, 1981.
- [11] G. J. HILLS and F. SILVA, *Can. J. Chem.*, **59**, 1853 (1981).
- [12] F. SILVA, unpublished results.
- [13] A. HAMELIN, R. PARSONS and F. SILVA, Abstracts of the ISE, Erlangen, W. Germa, 1984.
- [14] A. HAMELIN, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 303 (1986).
- [15] A. HAMELIN, L. STOICOVICIU and F. SILVA, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 107 (1987).
- [16] A. HAMELIN, L. STOICOVICIU and F. SILVA, *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 283 (1987).
- [17] F. SILVA, M. J. SOTTOMAYOR and A. HAMELIN, Abstracts of the International Conference on "Structure and Dynamics of the Solid/Electrolyte Interface", Berlin, 1986.
- [18] D. MOHILNER, H. NAKADOMARI and P. MOHILNER, *J. Phys. Chem.*, **81**, 244 (1977).
- [19] A. N. FRUMKIN, *Ergebniss Exakt. Naturwiss.*, **7**, 564 (1928).
- [20] R. PEAT and S. SHANNON, *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 229 (1983).
- [21] F. SILVA and R. M. BARBOSA, *Porugaliae Electrochimica Acta*, **4**, 49 (1986).

ABSTRACT

The existence of an interfacial solvent with properties different from those in the bulk solution is discussed using the dependence on the interfacial charge density of the entropy of formation of the interphase and on the adsorption behaviour of isomer organic compounds.