

CALCUL DE L'ENERGIÀ D'ACTIVACIO
DEL PROCES DE REDUCCIO DEL CROM(III) A CROM(II)
SOBRE L'ELECTRODE DE GOTES DE MERCURI.

per

J. Miró i J. M. Costa

Publicat a Anales de la Sección de Ciencias del Colegio
Universitario de Gerona, Any III, nº 3, abril 1978.

CALCUL DE L'ENERGIA D'ACTIVACIO
DEL PROCES DE REDUCCIO DEL CROM(III) A CROM(II)
SOBRE L'ELECTRODE DE GOTES DE MERCURI

per J. Miró* i J.M. Costa

Departament de Química Física
Universitat Autònoma de Barcelona
Bellaterra, Espanya.

RESUM: L'estudi de la reducció polarogràfica del crom(III) a crom(II) sobre l'elèctrode de gotes de mercuri ha permès de calcular un valor per a l'energia d'activació de l'esmentat procés, que és de 39 kJ mol^{-1} .

RESUMEN: El estudio de la reducción polarográfica del cromo(III) a cromo(II) en medio acuoso ácido ha permitido obtener un valor para la energía de activación del proceso citado, resultando igual a 39 kJ mol^{-1} .

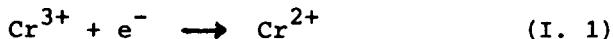
CALCULATION OF THE ACTIVATION ENERGY FOR THE REDUCTION OF CHROMIUM(III) TO CHROMIUM(II) AT THE DROPPING MERCURY ELECTRODE: SUMMARY: The polarographic reduction of Chromium(III) to Chromium(II) is studied at different temperatures for obtaining the corresponding value of the activation energy. The result is 39 kJ mol^{-1} .

* Adreça actual: Col·legi Universitari de Girona, P. Hospital 6 Girona.

I. INTRODUCCIO

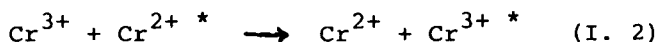
Els polarogrames de les dissolucions aquoses de nitrat de crom(III) en medi àcid, en presència de perclorat de sodi com electròlit suport i de gelatina com supressor de màxims, mostren dues ones polarogràfiques irreversibles, les quals corresponen respectivament a les reduccions sobre l'elèctrode de gotes de mercuri de les espècies iòniques crom(III) i crom(II). La reducció polarogràfica del crom(III) a crom(II) té lloc la primera i presenta un potencial d'ona mitja de $-0,91$ V respecte de l'elèctrode de calomelans saturat (vs E.C.S.), mentre que la reducció polarogràfica del crom(II) a crom es caracteritza per un potencial d'ona mitja de $-1,47$ V vs E.C.S., constituint la segona ona del polarograma (1).

La reacció de reducció polarogràfica del crom(III) a crom(II) és una reacció d'elèctrode de la classe formada per aquelles reaccions en les quals ambdues espècies ioniques, l'oxidada i la reduïda, segons la teoria de Frumkin, romanen en el cantó de la dissolució en la interfàcies, és a dir, en el pla exterior de Helmholtz, o més enllà, de manera que l'elèctron ha de travessar la capa interior durant la reducció (2,3). Hom havia remarcat que la reducció del crom(III) sobre l'elèctrode de gotes de mercuri comportava dos mecanismes (4,5): en primer lloc, quan comença la reducció del crom(III), la concentració de crom(II) en la capa de difusió és menyspreable i es proposava per a la reducció del crom(III) en la interfàcies un mecanisme de transferència d'elèctrons des de l'elèctrode cap a l'ion crom(III) en dissolució, segons l'equació

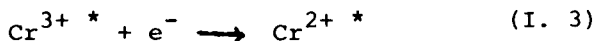


en el qual probablement actua una molècula d'aigua com grup

pont en el complexe activat (4). La constant de velocitat es específica d'aquest procés ha estat valorada en $4,66 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (4). Però quan són assolits potencials més negatius que el potencial d'ona mitja, llavors augmenta la relació entre les concentracions de Cr^{2+} i Cr^{3+} fins que tot el crom(III) present en la interfàcies sigui reduït; aleshores, és el crom(II) present en la interfàcies qui serveix d'agent de transferència d'elèctrons entre el crom(III) que arriba procedent del si de la dissolució i l'elèctrode de gotes de mercuri, segons



on * indica l'espècie present en la interfàcies. Es ara el crom(III) de la interfàcies qui, tot guanyant un elèctron, esdevé crom(II), la qual cosa s'escau abans de difondre's el crom(II) format en (I. 2) o mentre té lloc l'intercanvi d'elèctrons entre el crom(II) i el crom(III); l'esmentada reducció del crom(III) es pot representar com



La constant de velocitat d'aquest procés en el qual el crom(II) fa d'agent de transferència s'ha calculat igual a $1,217 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (5).

Hom ha calculat els valors de les funcions termodinàmiques per a tots dos processos. Per a la transferència d'elèctrons entre el crom(III) i l'elèctrode: $\Delta H = 145,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 7,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) i $\Delta G = 143 \text{ kJ mol}^{-1}$ (6). Per a l'intercanvi d'elèctrons entre el crom(II) i el crom(III): $\Delta H = 113 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -34 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) i $\Delta G = 123 \text{ kJ mol}^{-1}$ (6). Aquests valors suggereixen l'existència de dos mecanismes en el procés. Endemés, s'ha determinat que els processos d'adsorció i de desorció dels ions en la superfície de l'elèctrode no intervenen en el mecanisme de reducció (6). S'ha observat també una variació dels valors de ΔG i de ΔS amb la tem-

peratura, presentant-se un màxim entre 40 °C i 50 °C per a les dues funcions, el qual suggeria un canvi en l'estructura de l'aigua de la dissolució (7).

Ens proposem calcular el valor de l'energia d'activació del procés de transferència d'elèctrons en la reducció del crom(III) a crom(II). Aquest càlcul pot realitzar-se a partir dels paràmetres polarogràfics (8), encara que les mesures desenvolupades de reacció mitjançant la polarografia comporta errors importants (9).

El valor del potencial d'ona mitja, $U_{1/2}$, en una ona polarogràfica està relacionat amb les velocitats de transferència d'elèctrons i de difusió. En el cas de la velocitat de transferència d'elèctrons, la seva expressió quantitativa conté una constant de velocitat que és funció, entre d'altres variables, del potencial de l'elèctrode. Per a un potencial d'elèctrode determinat, podem escriure l'esmentada constant com

$$k_e = A \exp(-E^*/RT) \quad (\text{I. 4})$$

on A és el factor de freqüència cinètic, E^* l'energia d'activació per al potencial de treball, T la temperatura en kelvins i R la constant dels gasos ideals.

Per a un procés polarogràfic irreversible, el corrent a qualsevol punt de l'ona polarogràfica, i , i el corrent de difusió, i_d , estan relacionats amb el temps de gota, el coeficient de difusió i la constant de velocitat. Donat que hom pot escriure el coeficient de difusió en funció de la temperatura tot servint-se de l'energia d'activació de la difusió, E_D , la relació entre i i i_d esdevé, després d'haver inclòs els efectes del procés d'oxidació,

$$\log \frac{i}{i_d - i} = \log A' - \frac{E^* - 1/2 E_D}{2,3 RT} \quad (\text{I. 5})$$

on A' recull els termes independents de la temperatura, entre els quals s'hi inclou el temps de vida de la gota, ja que es considera menyspreable la seva variació amb la temperatura (10).

La introducció en l'equació d'Ilkovic de la variació del coeficient de difusió amb temperatura condueix a

$$\log i_d = \log B - \frac{1/2 E_D}{2,3 RT} \quad (\text{I. 6})$$

on B recull termes que depenen del flux de mercuri, del temps de gota, del nombre d'elèctrons intercanviat en el procés de reducció, de la concentració de l'espècie que es redueix i de la difusió.

La relació entre els potencials d'elèctrode i l'energia de difusió, finalment, esdevé de la forma

$$\frac{\alpha (U_{1/2} - E^\circ) nF}{2,3 RT} = \log A'_0 - \frac{E^* - 1/2 E_D}{2,3 RT} \quad (\text{I. 7})$$

on α és el coeficient de transferència, E° el potencial normal que serveix de referència, n és el nombre d'elèctrons que intervenen en la reducció, F la constant de Faraday i A'_0 el factor de freqüència per a la constant cinètica al potencial normal.

Emprant les relacions exposades, hom serà capaç de calcular l'energia d'activació del procés de transferència d'elèctrons en la reducció sobre l'elèctrode de gotes de mercuri. Aquest tipus de càlcul pot utilitzar-se per a l'estudi dels mecanismes d'activació i dels canvis estructurals durant el procés electròdic. Si els processos són complicats, l'energia d'activació s'ha de relacionar amb el potencial normal de l'etapa determinant del procés; per tant, els càlculs podrien fornir resultats errívols.

L'equació (I. 4) no té validesa general, encara que hom pugui emprar-la amb encert en moltes ocasions. No obstant, la relació $\log i/(i_d - i) = f(T)$ pot ésser no linial, la qual cosa suggeriria que el procés electròdic és complicat, de

manera que podrien influir en la velocitat de transferència electrònica d'altres reaccions en la dissolució o en la interfàcies.

I I P A R T E X P E R I M E N T A L

El nitrat de crom(III) era reactiu pur, de la casa Carlo Erba. Les dissolucions polarografiades es preparaven a partir d'una dissolució mare 0,5 M.

L'electròlit suport era preparat a partir d'una dissolució mare de perclorat de sodi 0,5 M, obtinguda per reacció d'una dissolució d'hidròxid de sodi 1 M amb una dissolució d'àcid perclòric 1 M, ambdós productes de la casa Probus, qualitat reactiu. El pH de la dissolució resultant s'ajustava posteriorment al valor 7. L'àcid perclòric servia també per ajustar el pH de les dissolucions polarografiades.

El supresor de màxims era gelatina, tipus reactiu per a l'anàlisi, de la casa Schuchardt. Hom partia de dissolucions al 0,1 %, preparades poc abans d'iniciar cada estudi de la dissolució a polarografiar.

Les dissolucions es preparaven diluint amb aigua bidestil·lada, obtinguda a partir d'aigua desionitzada.

El polarògraf utilitzat era un aparell Radiometer, model Po4, acoblat a un dipòsit de mercuri d'alçada regulable i a un elèctrode de calomelans, que servia d'elèctrode de referència. La cel·la polarogràfica era de forma cilíndrica i es connectava a l'elèctrode de calomelans mitjançant un pont salí que contenia una dissolució saturada de clorur de potassi. La cel·la polarogràfica i el vas que contenia l'elèctrode de calomelans es submergien en un bany termostatat que mantenia la temperatura constant dins d'un marge de $\pm 0,1$ °C.

L'oxigen de la dissolució polarografiada era expulsat mitjançant el pas d'un corrent de nitrogen purificat prèviament a l'obtenció dels polarogrames.

Hom ha utilitzat també un conductímetre Radiometer, model CDM 2d, i un pHmetre Radiometer, model 22r.

I I I R E S U L T A T S I

D I S C U S S I O

Hom ha estudiat el comportament polarogràfic de dissolucions aquoses de nitrat de crom(III) 0,005 M, que contenen perclorat de sodi 0,1 M com electròlit suport i gelatina, un 0,005 %, a fi i efecte de suprimir el màxim que presentava la primera ona polarogràfica. El pH de les dissolucions s'ajustava a 3,2 usant àcid perclòric. Les ones polarogràfiques, a la temperatura de treball de 25 °C, s'obtenien al voltant dels valors del potencial d'ona mitja de la literatura per a la primera ona polarogràfica, és a dir, a -0,91 V vs E.C.S. L'esmentada primera ona correspon a la reducció del Crom(III) a crom (II) sobre l'elèctrode de gotes de mercuri. Però, els valors del potencial d'ona mitja de la segona ona polarogràfica es presentaven desplaçats devers valors més positius que els de la literatura, és a dir, a -1,14 V vs E.C.S. La segona ona correspon a la reducció sobre l'elèctrode de gotes de mercuri del crom(II) a crom(0).

L'aplicació de la relació entre els potencials de quart i de tres quarts d'ona i els corrents de difusió, descrita a 25 °C per

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{0,0564}{n} \quad (\text{III. 1})$$

ha donat un nombre d'elèctrons de 0,66 per a la primera ona i de 2,16 per a la segona.

Hem centrat el nostre estudi en la primera ona polarogràfica, car presentava característiques més adients que la segona per a l'aplicació de la teoria del càlcul de l'energia d'ac-

tivació exposada anteriorment. Hom comprovà que aquesta primera ona era una ona polarogràfica controlada per un procés de difusió tot estudiant la variació del corrent de difusió amb l'alçada del dipòsit de mercuri.

A fi de calcular l'energia d'activació del procés de reducció del crom(III) a crom(II) sobre l'elèctrode de gotes de mercuri, hom ha polarografiat l'esmentada dissolució a diferents temperatures. A la temperatura de 25 °C, la intensitat de difusió de l'ona estudiada era de 12,2 µA i el potencial d'ona mitja de -0.910 V vs E.C.S.. La intensitat de difusió augmentava amb la temperatura, essent de 13,9 µA a 30 °C, 13,9 µA a 35 °C, 15,1 µA a 40 °C, i 16,0 µA a 45 °C. El potencial d'ona mitja, en canvi, esdevenia més positiu quan la temperatura augmentava, essent de -0,906 V vs E.C.S. a 30 °C, -0,900 V vs E.C.S. a 35 °C, -0,898 V vs E.C.S. a 40 °C i -0,893 V vs E.C.S. a 45 °C.

La representació dels valors de $\log i/(i_d-i)$ davant de $1/T$, que hom pot veure en les figures 1 i 2 per a valors anteriors i posteriors, respectivament, al potencial d'ona mitja, té la forma d'una línia recta. Observem que les pendents són diferents en cada una de les figures, malgrat tractar-se de la mateixa ona polarogràfica, la qual cosa estaria relacionada amb l'aparició del procés d'intercanvi d'electrons a potencials més negatius que el d'ona mitja, com ja senyalavem en la introducció. Per tant, estudiarem únicament una part de l'ona, on el procés de reducció sigui senzill.

Com el procés de reducció estudiat no és un procés reversible, calcularem el valor del coeficient de transferència d'una manera simple a partir de l'equació

$$E = - \frac{2,3 RT}{\alpha n F} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (\text{III. 2})$$

per representació gràfica dels valors dels potencials de l'ona

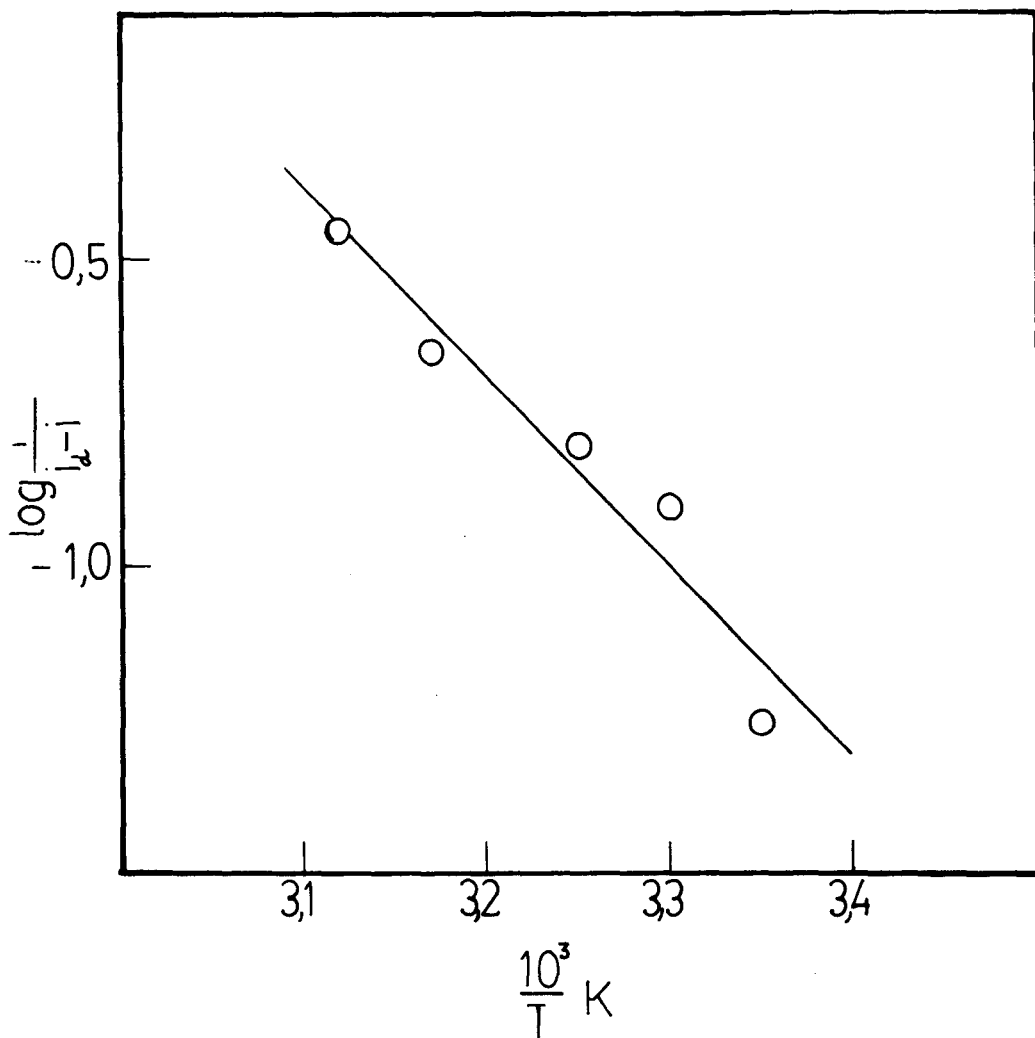


Figura 1. Variació de $\log \frac{i}{i_d}$ amb $1/T$ per a valors del potencial anteriors al potencial d'ona mitja. Coeficient de determinació, $r^2 = 0,93$.

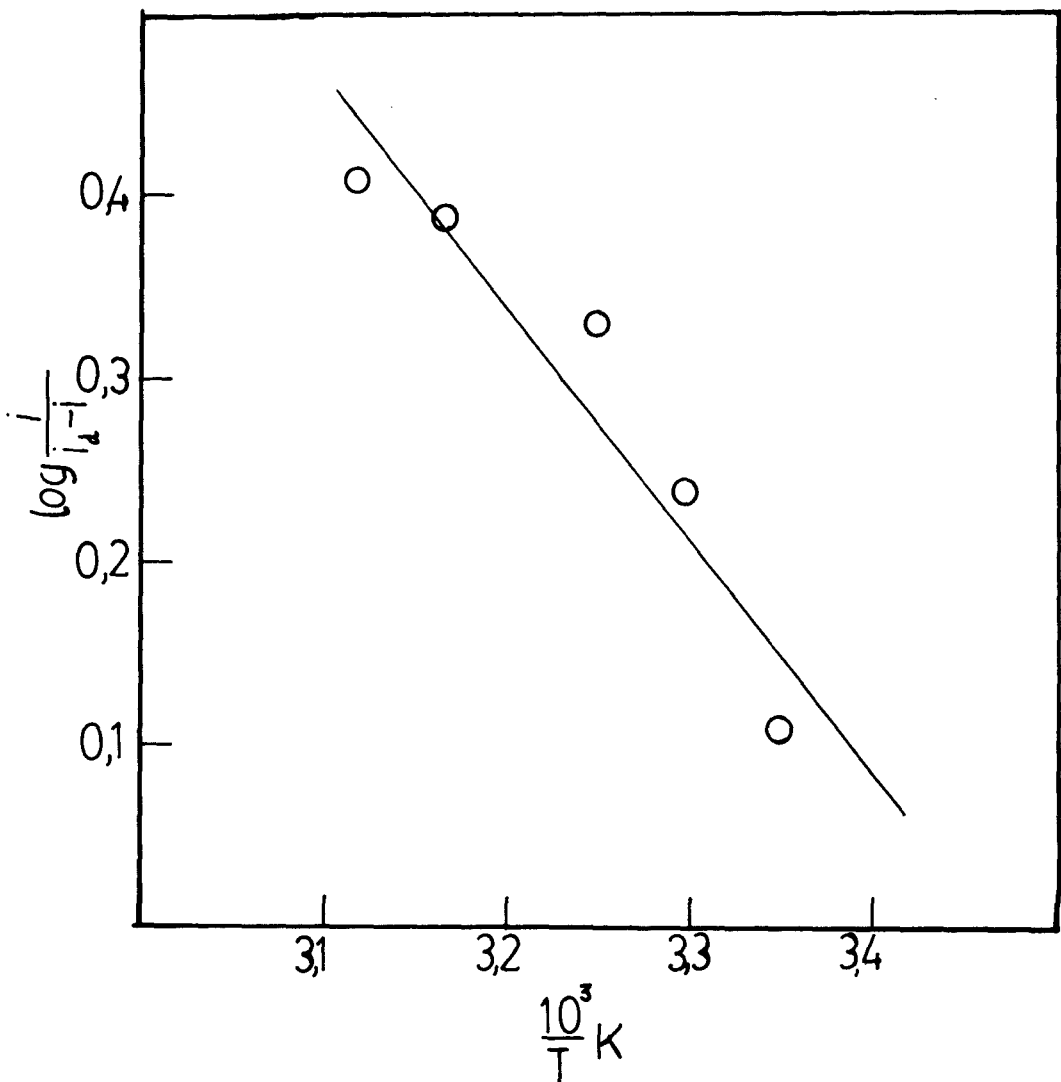


Figura 2. Variació de $\log \frac{i}{i_d - i}$ amb $1/T$ per a valors del potencial posteriors al potencial d'ona mitja. $r = 0,90$.

polarogràfica en funció de $\log i/(i_d - i)$, la qual cosa s'ha fet en la figura 3 per a cada una de les diferents temperatures de treball. Els valors del coeficient de transferència calculats són de 0,66 a 25 °C, 0,67 a 30 °C, 0,61 a 35 °C, 0,62 a 40 °C, i 0,63 a 45 °C. Prenem, per tant, un valor de α igual a 0,64 $\pm 0,03$. D'altres autors han trobat per a aquest procés valors que variaven entre 0,55 i 0,6 (9) i valors de l'ordre de 0,58 (11). Aquest valor el considerarem independent del potencial de l'elèctrode (9,12).

Efectuem a continuació el calcul de l'energia de difusió, basat en l'equació (I. 6), necessari per a establir correctament el valor de l'energia d'activació de la reducció. El calcul el realitzem a partir de l'estudi de la representació de la figura 4. La pendent de la recta obtinguda quan representem $\log i_d$ en funció de $1/T$ està relacionada amb l'energia de difusió del procés estudiat, resultant per a la dita energia un valor de 18,8 kJ mol⁻¹.

Ara escometem el calcul de l'energia d'activació, tot partint de l'equació (I. 7). La figura 5 representa la variació de $\alpha(U_{1/2} - E^\circ)F/(2,3RT)$ amb $1/T$. El valor de E° s'ha pres tenint en compte la variació del potencial normal en funció de la temperatura (13). De la pendent de la línia recta obtinguda, calculem amb l'ajuda del valor de l'energia de difusió trobada abans un valor per a l'energia d'activació del procés de reducció del crom(III) a crom(II) sobre l'electrode de gotes de mercuri que resulta ésser igual a 39 kJ mol⁻¹.

Cal remarcar que no s'ha fet la correcció de Frumkin. Endemés, és possible que la complexitat del procés interfereixi en el calcul, malgrat la cura que hem tingut en seleccionar la part de l'ona polarografica més adient. No obstant, considerem baix el valor obtingut.

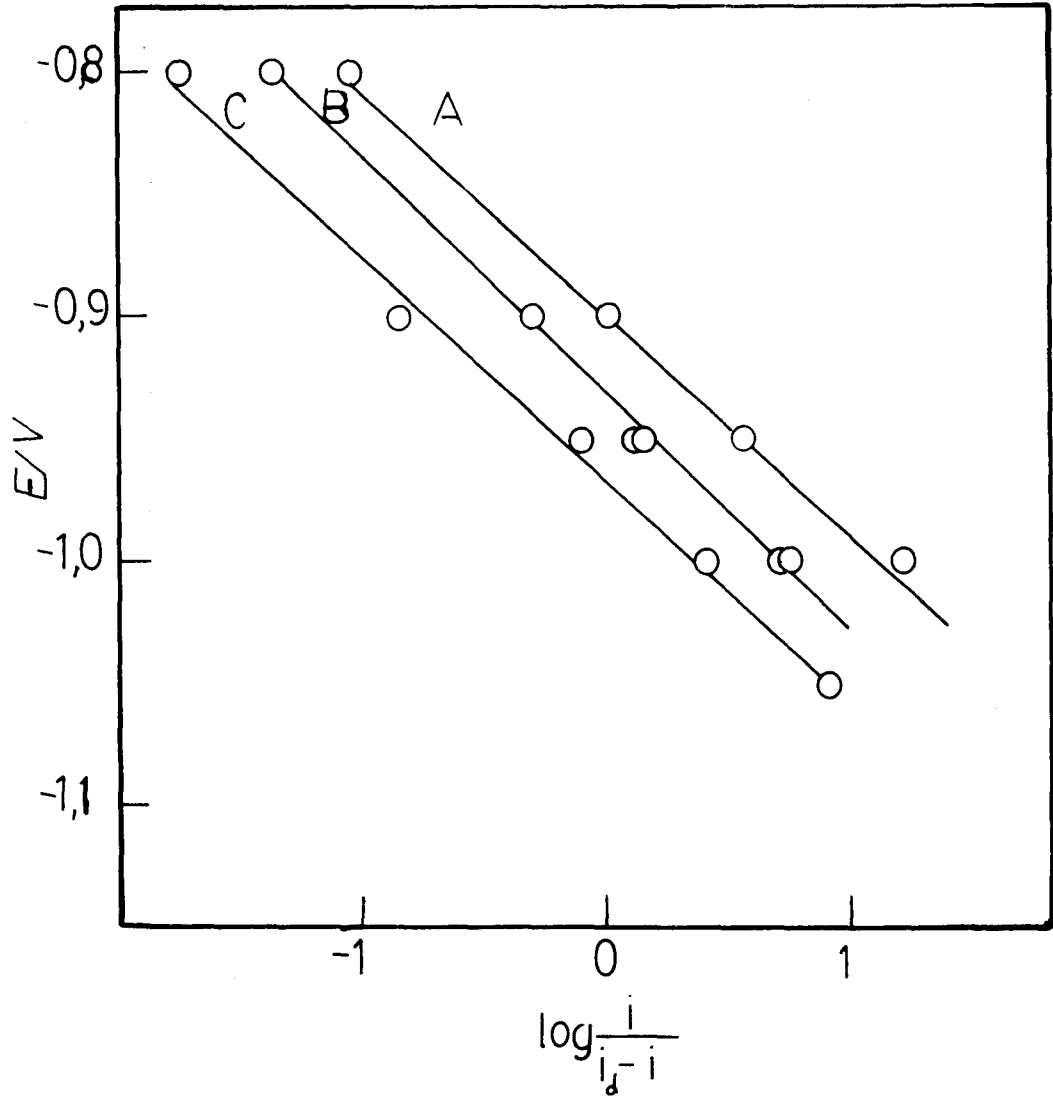


Figura 3. Calcul del coeficient de transferència. A, per a 30 °C, $r^2 = 1,00$. B, per a 40 °C, $r^2 = 1,00$. C, per a 25 °C, $r^2 = 0,99$.

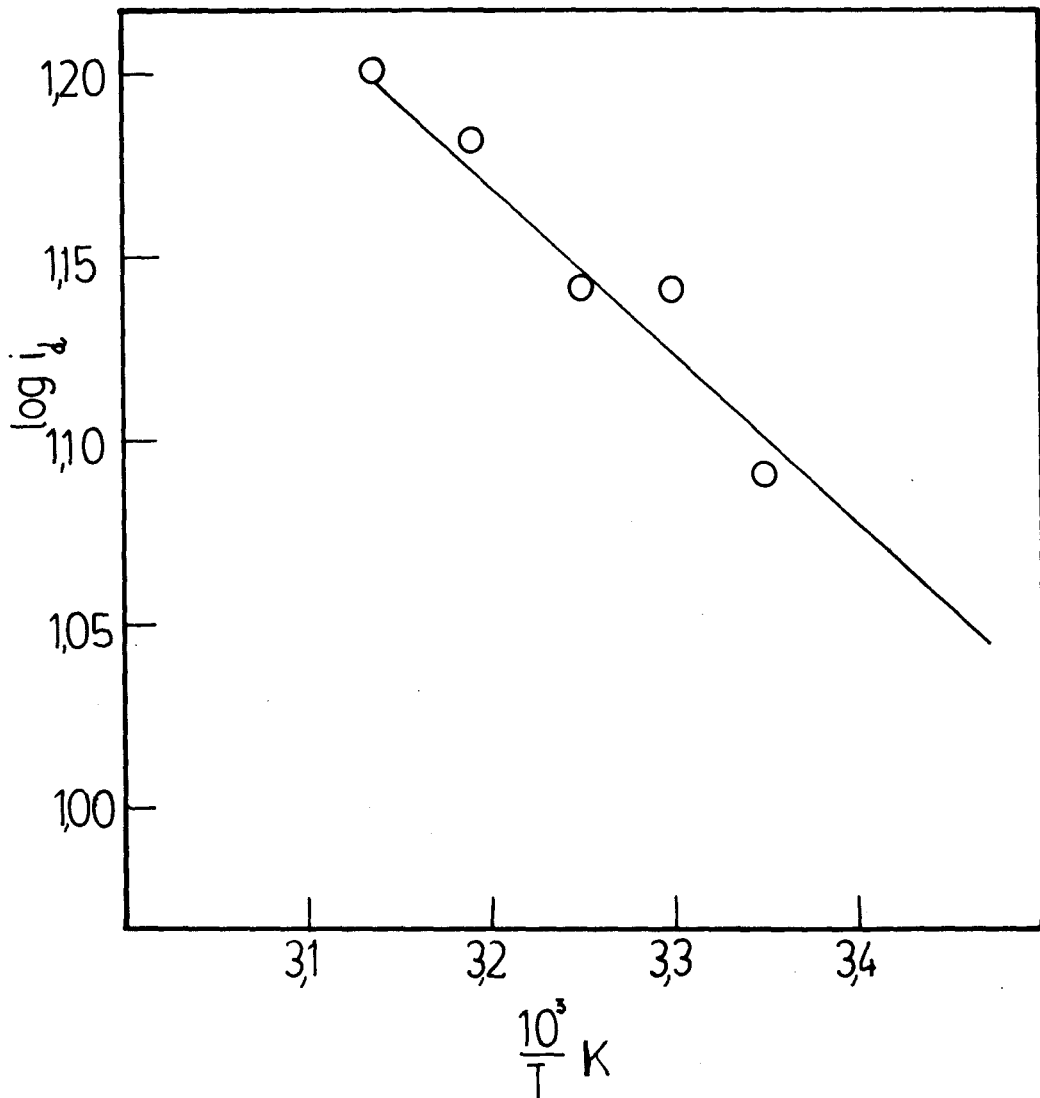


Figura 4. Calcul de l'energia de difusió. $r^2 = 0,95$.

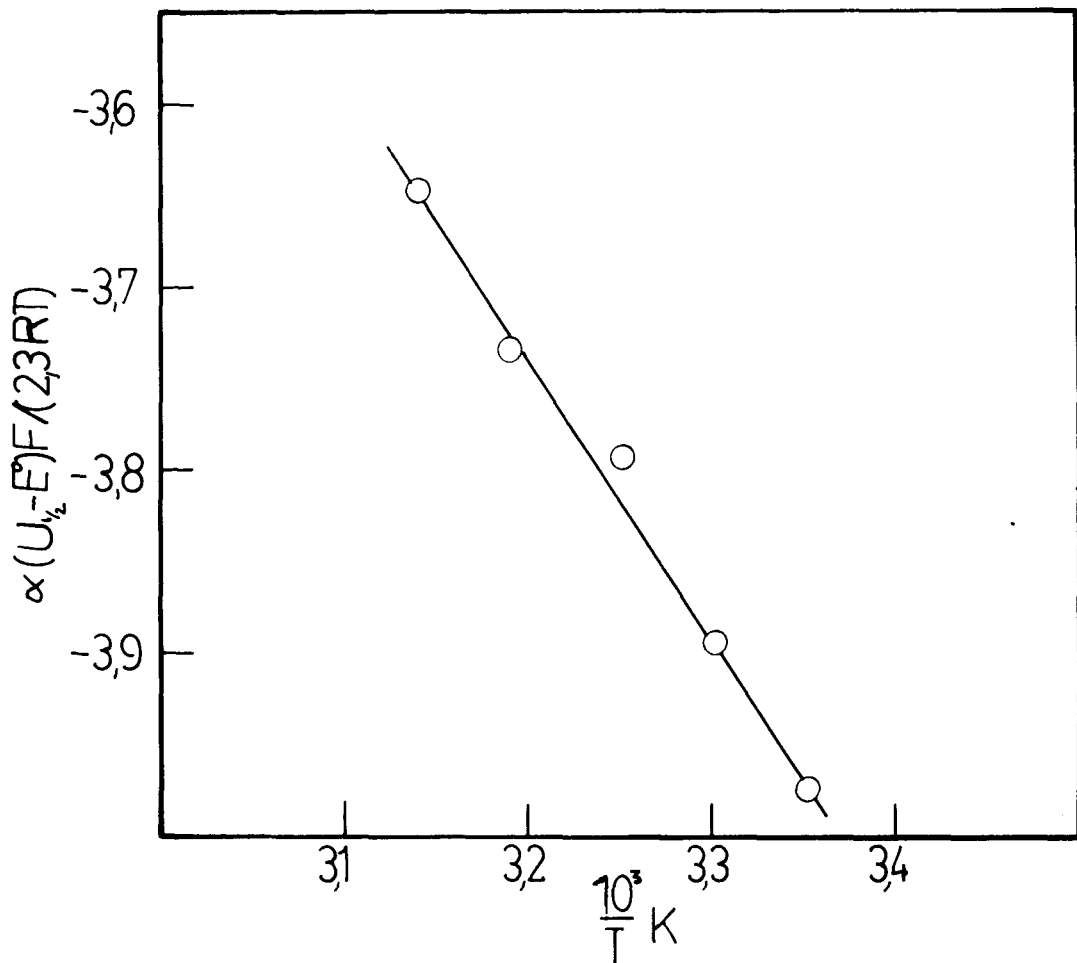


Figura 5. Calcul de l'energia d'activaci6. $r^2 = 0,99$.

R E F E R E N C I E S

- (1) J.J. Lingane, Pecksock, J.Amer.Chem.Soc., 1949, 71, 425.
- (2) A. Anderson, N.A. Bonner, J.Amer.Chem.Soc., 1954, 76, 3826.
- (3) C.W. de Kreuk, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, J.Electroanal.Chem. Interfacial Electrochem., 1971, 33, 267.
- (4) K. Alias, W.R. Fawcett, Can.J.Chem., 1974, 52, 3165.
- (5) R.A. Plano, H.J. Taube, J.Phys.Chem., 1952, 56, 37.
- (6) M.E. McLain, Ir.U.S.At. Energy Comm. IDO 14505, 1960, 55.
- (7) A.V. Pamfilov, O.I. Lopushans'ka, A.M. Balter, Zh.Fiz. Khim., 1963, 37, 615.
- (8) A.A. Vlcek, Coll.Czech.Chem.Comm., 1959, 24, 3538.
- (9) F.C. Anson, N. Rathjen, R.D. Frisbee, J.Electrochem.Soc., 1970, 117, 477.
- (10) J. Koutecký, Coll.Czech.Chem.Comm., 1953, 18, 597.
- (11) A.A. Andreev, B.N. Afanes'ev, Elektrokimiya, 1973, 9, 1313.
- (12) R. Parsons, E. Passeron, J.Electroanal.Chem., 1966, 12, 524.
- (13) Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Co., 51^{ed}, 1970-71.