

POLAROGRAFIA COMPLEXONULUI III PE ELECTROD DE Pt FIR ROTATIV

II. Contribuții la elucidarea mecanismului procesului electrochimic

Silvia Dușa, B. Tőkés

În urma cercetării aspectelor analitice ale oxidării anodice, în condițiile metodei polarografice, a complexonului III, s-au obținut și unele informații referitoare la mecanismul complex electrochimic, generator al treptelor polarografice (2). Astfel, s-a demonstrat că procesul de electrod este ireversibil, iar procesul de transport al depolarizantului la suprafața electrodului are caracter de difuziune convectivă. În lucrarea de față, vom aduce și alte elemente în vederea lărgirii cunoștințelor noastre asupra mecanismului reacției de electrod. Datele necesare au fost obținute din studiul acțiunii diferiților factori asupra parametrilor polarografici.

Partea experimentală

Aparatura, reactivii și tehnica de lucru sînt cele descrise în lucrarea noastră anterioară (2). Temperatura constantă în spațiul de reacție, respectiv modificarea ei sistematică, au fost asigurate cu un ultratermostat Hoeppler.

Rezultate și discuții

1. Dependența de temperatură a intensității curentului polarografic.

Studiul dependenței de temperatură a înălțimii treptelor polarografice ale complexonului III, oferă informații privind natura procesului de transport prin care depolarizantul ajunge la suprafața electrodului. Din variația intensității curentului limită cu concentrația depolarizantului a

reieșit (2) că sistemul studiat satisface ecuația dedusă pentru condițiile unui transport prin difuziune convectivă (1), sub aspectul liniarității corelației dintre curent și concentrație, însă dreapta reprezentată nu trece prin origine. Acest aspect sugerează că peste transportul de materie prin difuziune convectivă se suprapun și alte procese fizice sau chimice, mărirind complexitatea procesului de electrod global. În astfel de cazuri și coeficientul de temperatură al curentului trebuie să se abată față de cel al curentului de difuziune convectivă.

Acesta din urmă se poate calcula pe baza ecuației lui Eisenberg (9) știind că din toți parametrii, practic doar coeficientul de difuziune D și viscozitatea cinematică variază cu temperatura, toate celelalte mărimi putând fi considerate constante.

Efectuind calculele necesare se va găsi următoarea valoare medie:

$$\frac{1}{\bar{i}_l} \cdot \frac{d\bar{i}_l}{dT} = 1,83 + 0,81 = 2,64\% \quad (1)$$

Coefficientul de temperatură experimental al curentului polarografic limită, calculat pe baza datelor cuprinse în tabelul nr. 1, are următoarea valoare aproximativă:

$$\frac{1}{\bar{i}_l} \cdot \frac{\Delta i_l}{\Delta T} \cdot 100 = 3,4\%/\text{grad} \quad (2)$$

Această valoare depășește sensibil pe cea calculată pentru un curent de difuziune convectivă pură, ceea ce sugerează contribuția unui component cinetic la procesul global electrochimic.

Tabelul nr. I

Dependența de temperatură a parametrilor experimentali ai curbei polarografice a EDTA pe un electrod rotativ de Pt EDTA = $2 \cdot 10^{-4}$ M. Soluția de bază: Na_2SO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1 N

T (K)	η (cp)	ρ (g cm ³)	ν (cst)	$\nu^{1/3}$ (cst ^{1/3})	\bar{i}_l (μA)	$E_{1/2}$ (v)
292	1,0299	0,9984	1,032	0,990	1,4	0,99
298	0,8937	0,9970	0,896	1,037	2,1	0,99
303	0,8007	0,9956	0,804	1,075	4,0	0,99
308	0,7225	0,9940	0,727	1,112	2,8	1,00
313	0,6560	0,9922	0,661	1,148	3,4	0,98
318	0,5988	0,9902	0,605	1,182	3,9	0,97
325	0,5315	0,9871	0,538	1,230	4,4	0,95

Pentru caracterizarea dependenței studiate, în loc de coeficientul de temperatură se recomandă (10) calcularea energiei de activare a procesului de transport. Pentru cei doi parametri de temperatură, coeficientul de difuziune și viscozitatea cinematică se scriu sub forma (3):

$$D = D_0 e^{-\frac{U_D}{RT}} \quad (3)$$

respectiv

$$v = A e^{+\frac{U_V}{RT}} \quad (4)$$

Deoarece densitatea solventului variază doar în foarte mică măsură cu temperatura (coeficientul de temperatură fiind de $-0,034\%$ /grad) relația se poate înscrie în limitele de eroare a metodei astfel:

$$\tau_i = B e^{+\frac{U_V}{RT}} \quad (5)$$

În aceste relații D_0 , A și B sînt constante, iar U_D și U_V reprezintă energiile de activare datorită difuziunii, respectiv viscozității. Intensitatea curentului va avea expresia:

$$\bar{i}_1 = K e^{-\frac{\frac{2}{3}U_D + \frac{1}{3}U_V}{RT} - \frac{U}{RT}} \quad (6)$$

în care :

$$U = \frac{2}{3} U_D + \frac{1}{3} U_V \quad (7)$$

Valoarea lui U se poate calcula din panta liniei de regresie ($\log \bar{i}_1 \cdot \frac{1}{T}$). Ecuația corespunzătoare calculată pe baza metodei celor mai mici pătrate, este următoarea:

$$\log \bar{i}_1 = (1454 \pm 94) \frac{1}{T} + (4,16 \pm 0,31) \quad (8)$$

$$n = 7 \quad r = 0,930 \quad S_0 = \pm 0,027$$

Deoarece

$$\frac{U}{2,303 R} = 1454 \quad (9)$$

rezultă $U = 6,65$ Kcal/mol

Pe de altă parte (9)

$$D = \frac{\text{const}}{v} \quad (10)$$

$$\text{și deci } i_1 = K D^{2/3} (\text{const. } D^{-1})^{-1/3} = K'D \quad (11)$$

adică

$$\log i_1 = \lg K' - \frac{U_D}{2,303 R} \quad (12)$$

Ecuția corelativă este aceeași (8) ca și anterior, variațiile $\log i_1$ și $1/T$ fiind aceleași, doar panta are alte semnificații:

$$\log \bar{i}_1 = -1454 \frac{1}{T} + 4,16 \quad (13)$$

$$U = 6,65 \text{ Kcal/mol}$$

Acest rezultat presupune că $U_D = U_V$. De altfel literatura de specialitate (9) indică pentru ambele tipuri de energie de activare același interval (în soluții apoase 2—6 Kcal/mol).

Totodată, energia de activare a viscozității se poate calcula și din datele disponibile (tabelul nr. 1), pe baza relației (5). Ecuția liniei de regresie ($\log \eta \cdot \frac{1}{T}$) fiind următoarea:

$$\log \eta = (859 \pm 14) \frac{1}{T} - (5,9311 \pm 0,0051) \quad (14)$$

$$n = 7 \quad r = 0,0994 \quad S_0 = \pm 0,0039$$

din care $U_V = 3,93 \text{ Kcal/mol}$

Înlocuind acest rezultat în ecuația (7) se obține

$$U_D = \frac{3}{2} (6,65 - 1,31) = 8,01 \text{ Kcal/mol} \quad (15)$$

o valoare care depășește vizibil limita superioară a intervalului obișnuit pentru energia de activare a proceselor de transport prin difuziune pură. Rezultă deci că în afară de difuziune convectivă mai participă la transport și alți factori, în special factori cinetici, în concordanță cu schema generală a procesului de depolarizare a reprezentanților acestei clase de compuși (4).

2. Schimbul de electroni și coeficientul de transfer al electronului.

Calcularea numărului global de electroni ce participă la acest proces, se poate face plecând de la ecuația lui Eisenberg a curentului limită. Parametrii necesari acestui calcul, valorile i_c , D , V , η și C se cunosc din condițiile experimentale sau se pot calcula și ei.

Deoarece coeficientul de difuziune D pentru complexonul III nu este cunoscut din literatura de specialitate am recurs la calcularea lui pe baza ecuației lui Stokes-Einstein (3).

$$D = \frac{2,96 \cdot 10^{-7}}{\eta V_m^{1/3}} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

În ecuația (16) η reprezintă viscozitatea soluției, iar $V_m =$ volumul molar al substanței pure. La calcularea coeficientului numeric din relația

(16) am considerat temperatura egală cu 293 K. Deoarece apa pură la 20° $\eta = 1,0299$ cp, relația (16) va fi:

$$D = \frac{3,32 \cdot 10^{-5}}{V_m^{1/3}} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} = \frac{3,32 \cdot 10^{-5}}{(M/g)^{1/3}} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (17)$$

Efectuind calculele se obține: $D = 5,28 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Pentru calcularea numărului de electroni ce sînt schimbați în cursul reacției de oxidare se înlocuiesc în ecuația lui Eisenberg toate valorile cunoscute.

Efectuind trecerea de la viteza unghiulară la viteza liniară ($V = \omega r$) se obține pentru curentul limită următoarea relație:

$$\bar{i}_1 = 0,692 \cdot n \cdot C \quad (18)$$

în care

\bar{i}_1 se exprimă în μA , iar C în mmol/l . Exprîmînd din expresia (18) pe n avem:

$$n = \frac{\bar{i}_1}{0,692 \cdot C} \quad (19)$$

Luînd în considerare ecuațiile corelative dintre C și \bar{i}_1 date de expresiile (2) și (3) din lucrarea I se poate exprîma n numai în funcție de curent prin următoarele expresii:

$$n = \frac{\bar{i}_1}{0,692 (1,201 \bar{i}_1 - 0,80)} \quad (21)$$

$$n = \frac{\bar{i}_1}{0,692 (1,205 \bar{i}_1 - 1,007)}$$

Înlocuind pentru \bar{i}_1 valorile obținute experimental se obține $n = 1,75$ în acid monocolor acetic și NH_3 și $\bar{n} = 1,77$ în soluție de bază de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Valorile obținute se apropie în bună aproximație de valoarea $n = 2$ citată în literatura de specialitate (4,8). Reiese deci că EDTA se oxidează anodic prin decarboxilare cu participare de doi electroni; procesul de oxidare fiind ireversibil.

Tsukamoto și colab. (9) au arătat că în condițiile hidrodinamice, curba curent-potențial pe un electrod de Pt rotativ poate fi redată în relația:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_1}{K_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{\bar{i}_1 - i} \quad (22)$$

unde

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (23)$$

K_1 și K_2 sînt constante ce depind de caracterul transferului de masă. Dacă se reprezintă $\log \frac{i}{i_1 - i}$ în funcție de E se obțin drepte din a căror coefi-

cient unghiular se poate calcula coeficientul de transfer al procesului de electrod.

În figura nr. 1 sînt redatăe cîteva curbe liniarizate \log

$\frac{i}{i_1 - i} = f(E)$, iar în tabelul nr. 2 sînt cuprinși parametrii statistici ai ecuațiilor colerative.

Valorile $\alpha \bar{n}_a$ reprezintă ordinul cinetic parțial al reacției de electrod în raport cu electronul.

Din valorile produsului $\alpha \bar{n}_a$, calculat luînd în considerare că pe baza datelor bibliografice procesul global bioelectronic decurge în etape monoelectrice, adică etapa determinată de potențial implică un singur electron, rezultă că $\alpha = 0,51$. Această valoare medie a coeficientului de transfer concordă cu valorile cele mai frecvent întîlnite în cazul proceselor de electrod ireversibile (1,6,7).

Însăși valoarea coeficientului unghiular demonstrează ireversibilitatea procesului de electrod ($b > 0,059$).

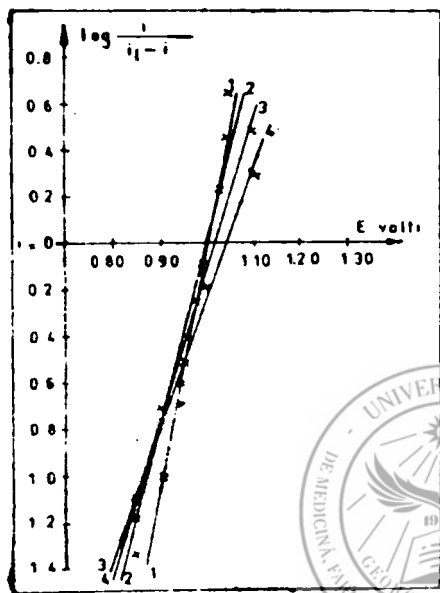


Fig. nr. 1. Variația $\log \frac{i}{i_1 - i}$ în funcție de E

pentru unda de oxidare anodică a EDTA-ului pe un electrod de Pt fir rotativ. Electrolit de bază $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. 1. EDTA = $2 \cdot 10^{-4}$; 2. $4 \cdot 10^{-4}$; 3. $6 \cdot 10^{-4}$; 4. $8 \cdot 10^{-4}$

Tabelul nr. 1

Parametrii statistici ai curbelor liniarizate din figura nr. 1, precum și valorile $\alpha \bar{n}_a$ obținute

Coeficientul unghiular b (V)	a	Coeficientul de corelație	$\alpha \bar{n}_a = \frac{0,059}{b}$	$\alpha \bar{n}_a$
0,1318	0,9687	0,968	0,447	
0,1157	0,9620	0,971	0,509	
0,1279	0,9514	0,986	0,461	0,512
0,0987	0,9976	0,989	0,609	
0,0989	1,0000	0,959	0,536	

Concluzii generale

Investigînd condițiile de oxidare anodică a EDTA-ului pe un electrod de Pt fir rotativ se pot trage următoarele concluzii:

1. Oxidarea anodică a EDTA are loc pe electrod de Pt numai dacă suprafața acestuia este redusă și polarizarea se realizează de la potențialele negative spre pozitive. Suprafața oxidată nu favorizează apariția undei, nici calcinarea electrodului nu este recomandată (2).

2. Dependența liniară între curentul limită și concentrația depolarizantului concordă cu caracterul de difuziune convectivă a procesului de transport. Faptul că liniile de regresie nu trec prin origine se explică (9) prin aceea că la turații mici, sub 90 rot./min., curentul limită depinde de viteza de rotație de alt ordin de mărime, decît cea redată în ecuația (2).

3. Dependența potențialului de semiundă de concentrația depolarizantului subliniază caracterul ireversibil al reacției de electrod. Valoarea lui $E_{1/2} = 1,010$ v în acid monoclor acetic + NH_3 și $E_{1/2} = 0,98$ v în Na_2SO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1 N găsite experimental sînt în bună concordanță cu literatura de specialitate (4,8).

4. Caracterul ireversibil al reacției de electrod este subliniat și de analiza semilogaritmică a curbelor i-E, panta dreptelor obținute fiind mai mare ca 0,059.

5. Din dependența de temperatură a curentului limită rezultă că aceasta are un caracter mixt de difuziune convectivă și cinetic, ceea ce concordă cu schema mecanismului reacției de electrod propusă în literatura de specialitate.

6. Numărul global de electroni $n = 2$, valoarea $\alpha \bar{n}_a = 0,51$ ca ordin cinetic, sînt date importante pentru descrierea detaliată a mecanismului procesului de electrod. Acceptînd ca $\bar{n}_a = 1$, valoarea $\alpha = 0,51$ dedusă caracterizează forma barierei de potențial al procesului de electrod, precum și structura complexului activat ce se formează în acest proces.

Bibliografie

1. Adams R. N.: Electrochemistry at solid Electrodes, Marcel Decker Inc. New York, 1969, 16;
2. Dușa Silvia, Tókés B.: Rev.med. (1986), 1, 81;
3. Erdey-Gruz T.: Transzport folyamatok vizes oldatban. Akad. Kiadó, Budapest, 1971;
4. Johnson J. W., Jiang H. W., Hanna G. B., James W, I.: Electrochem. Soc. (1972), 119, 574;
5. Levics V. G.: Fizikai-kémiai hidrodinamika. Akad. Kiadó, Budapest, 1958;
6. Niac G., Schönberger E.: Chimie fizică 3. Ed. Tehnică, București, 1970, 151;
7. Radovici O.: Rev. Roumaine Chim. (1967), 10, 1181;
8. Stulik K., Vydra F.: J. Electroanal. Chem. (1968), 16, 385;
9. Tsukamoto T., Kambarura T., Tacki I.: Proc. Ist. Intern. Polarogr. Cong. Prague (1951), 524;
10. Vlcek A. A.: Coll. Czech. Chem. Comm. (1959), 24, 2538.

Silvia Duşa, B. Tókés

**POLAROGRAPHY OF COMPLEXON III ON Pt ELECTRODE
OF ROTATIVE WIRE.**

**II. CONTRIBUTIONS TO ELUCIDATING THE MECHANISM
OF THE ELECTROCHEMICAL PROCESS**

With a view to have more knowledge concerning the mechanism of the reaction of electrode regarding the anodic oxidation of complexon III, the authors have studied the action of various factors upon the polarographic parameters. The dependence of temperature of limiting current shows that it has a mixed character of convective diffusion and kinetic character. The overall number of electrons ($n = 2$) and the coefficient of transfer electrons in the determining potential phase ($\alpha = 0.51$) obtained experimentally make it possible to draw some conclusions regarding the kinetic order, barrier form of potential of the electrode process, as well as the structure of the activated complex which is formed in this process.
