

M. A. TRAVASSOS, C. M. RANGEL
and R. P. M. PROCTER

M. H. SIMPLÍCIO and C. M. RANGEL

- 547 Passivation of Al-W-Ta Alloys Produced by Ion Implantation.
- 551 Localized Corrosion of Copper in Near-Neutral Sodium Perchlorate Solutions.
- 555 Annual Index.

PARAMETROS CINETICOS DE LA REDUCCION Cr(VI)-Cr(III) EN EL DME
EN MEDIOS CON NaOH 0.1M, ACUOSO Y ACUO-ETANOLICOS

A. Arévalo, G. Pastor, M^aC. Arévalo y M^aL. Llorente

Dpto. de Química Física. Universidad de La Laguna (Tenerife) -España-

ABSTRACT. From the polarographic studies of (E-i)_i and (i-t)_E curves the reduction of chromate ion in the DME has been analysed in order to verify both the irreversibility and the kinetic parameters of the processes. The study has been followed in aqueous and mixed H₂O-EtOH (15, 30% weight EtOH) media, with 0.1M NaOH at 25°C. A modified version of the OLDHAM-PARRY method is proposed and the possibilities of "sampled current-voltammetry" through instantaneous current, are also emphasized.

Key words: Polarography, chromates, electrodic kinetic, DME, H₂O-EtOH solvents

INTRODUCCION

Como se sabe (1-4), el proceso de reducción de los iones CrO₄⁻ en el DME esta condicionado a la naturaleza y composición del electrolito de fondo, en especial al pH. En medios neutros se han identificado las etapas Cr(VI)-Cr(III), Cr(III)-Cr(II) y Cr(II)-Cr. EL desarrollo de las ondas respectivas muestra características peculiares, en particular la correspondiente a la reducción a Cr(III), presenta una morfología en doble onda cuya interpretación, no bien conocida, las identifica como "preonda cinética" y "onda principal". En medios alcalinos fuertes como NaOH 0.1M, la preonda es insignificante frente a la onda principal la cual muestra un perfecto desarrollo y una corriente límite bien definida.

En este trabajo, que forma parte de un estudio amplio que venimos desarrollando sobre esta temática, se confirma el carácter irreversible del proceso Cr(VI)-Cr(III) correspondiente a la "onda principal" en disolución de NaOH 0.1M y se determinan los parámetros cinéticos de dicha reducción, en medio acuoso y acuo-etanólico (15% y 30% en peso de EtOH), aplicando y comparando diversos métodos -clásicos y mejorados-

EXPERIMENTAL

El estudio se ha seguido a partir de registros de polarogramas E-i, fig. 1, y de las curvas de corriente instantánea, i-t, (t_{max} = 4s), a distintos valores de E, fig. 2, correspondientes a "primeras gotas". Los valores de i se han corregido de la componente de carga. Se ha utilizado el sistema potencióstato-galvanostato 173 y programador universal 175, PAR, con un registrador X-Y 3023, YOKOGAWA. El estudio se ha efectuado frente al SCE en una célula de tres electrodos termostada a 25,0 ± 0.05°, y concentración de cromato (0.5 a 1.0 mM).

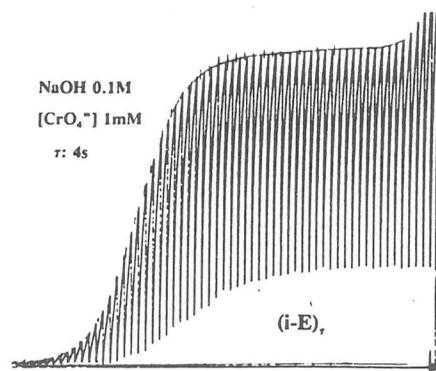


Fig. 1- Onda principal del CrO₄²⁻

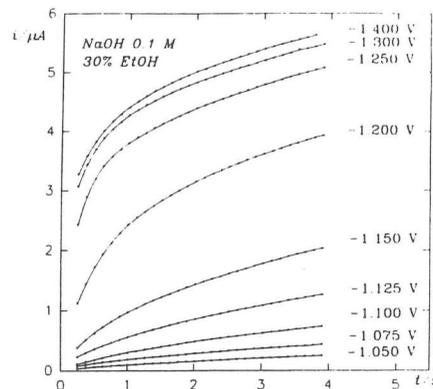


Fig. 2- Corrientes instantáneas (i-t)_E

RESULTADOS Y DISCUSION

Los polarogramas previos para definir el ámbito de la onda y la elección de los potenciales, muestran una perfecta definición con independencia del contenido de EtOH en el medio.

El análisis logarítmico de las curvas (i-t)_E origina relaciones lineales, fig. 3, bien definidas en todo el dominio de t. El valor de la pendiente (coeficiente β) confirma la irreversibilidad de la reducción, de acuerdo con el cambio progresivo que experimenta este coeficiente al evolucionar E desde los valores al "pié de la onda", hasta alcanzar los de la "corriente límite" (i_d) (5 y 6). La variación de β vs. (i/i_d)_t, fig. 4, confirma el control inicial del proceso por la transferencia de carga (β ≈ 0.67), y su evolución hasta un control totalmente difusivo (β ≈ 0.18), al alcanzarse la corriente límite i_d. A partir de la expresión de i a potenciales del "pié de onda" puede obtenerse una primera estimación de la constante de velocidad en dicha zona (7).

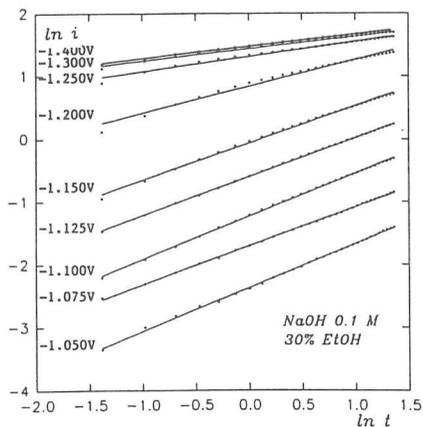


Fig. 3- Análisis logarítmico curvas i-t

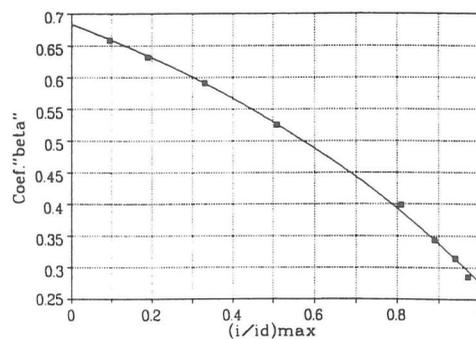


Fig. 4- Variación de β vs i/i_d

La excelente linealidad de las gráficas (ln i-ln t), sugiere su reutilización para obtener, por interpolación, valores puntuales de (i-t)_E corregidos respecto a los que se obtienen, por lectura directa, a partir de las gráficas experimentales. Este análisis, a distintos valores de t, permite obtener tablas de (E-i)_t, "voltametría a corriente muestreada" (8), sin la componente del desplazamiento de E en el polarograma experimental, a la vez que verificar cómodamente la posible influencia de t en la irreversibilidad del proceso.

El análisis de los polarogramas, experimentales y muestreados, para obtener los parámetros cinéticos: α (coeficiente de transferencia de carga) y k_f^E, (constante específica de velocidad del proceso al potencial E), se ha llevado a cabo por el método aproximado de BARD y FAULKNER (8) "BF"; los de MEITES e ISRAEL (9) "MI", OLDHAM y PARRY (10) "OP" y AYABE (11)) "A" (basados en el tratamiento de ondas irreversibles en el DME debido a KOUTECKY (12), así como por modificaciones analíticas de estos, que aportan mayor rigor a su aplicación.

El valor del coeficiente de difusión, D_{Cr(VI)} -dato necesario en este tipo de análisis- se ha obtenido por vía polarográfica en los tres medios estudiados (13), y ha sido verificado por vía galvanostática. D · 10⁶/cm²s⁻¹ : (acuoso) 9.96; (15%EtOH) 6.45 y (30%EtOH) 4.62.

El método BF parte de la expresión teórica (i=f(λ))_E, -con λ=k_f^Et^{1/2}D^{-1/2}- que corresponde a un sistema totalmente irreversible en condiciones de difusión plana y la extiende al caso del DME considerando, de acuerdo con ILKOVIC (14), el cambio del área de la gota vs t y el efecto de compresión de la capa de difusión tomando como coeficiente de difusión efectivo (7/3)D.

Se obtiene así:

$$i/i_d = \pi^{1/2} u \exp(u^2) \operatorname{erfc}(u) \text{ donde: } (u=(3/7)^{1/2}\lambda) \tag{1}$$

La expresión del segundo miembro en función de u, fig. 5, puede tratarse analíticamente con ordenador, lo que permite, a partir de valores experimentales de (i/i_d)_E=x calcular, interpolando, los de u a cada E y, en función de t, D y n_aα, el valor de las constantes de velocidad k_f^E=k_f^oexp(-n_aαfE), (siendo f=F/RT; n_a el número de electrones que intervienen en la etapa lenta que controla el proceso y k_f^o el valor de k_f a E=0 en la escala de potencial utilizada -SCE-). Tabla I.

La solución, más rigurosa, de Koutecky, al considerar la difusión esférica, expresa el resultado de acuerdo con i/i_d = F(χ) siendo χ=2(3/7)^{1/2}λ, y F(χ) una función numérica, calculable a partir de una serie de potencias, cuyos valores puntuales, más representativos, han sido tabulados por este autor y cols. (12). Partiendo de tales datos, los métodos MI y OP proponen las siguientes ecuaciones simplificadas (x=i/i_d):

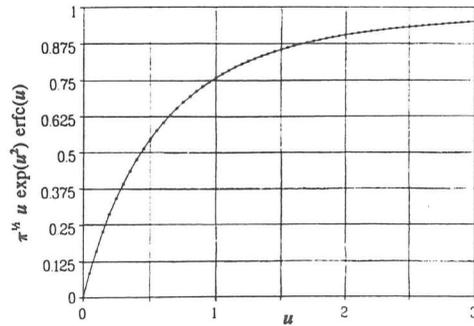


Fig.5- Función de Bard-Faulkner

TABLA I.- Método BF. NaOH_{aq} 0.1M

-E/V	t/s	i/i _d	u	k _f ·10 ⁴
0.85	4	.0930	.0558	1.345
	3	.0825	.0491	1.370
	2	.0703	.0415	1.418
0.90	4	.1835	.1176	2.841
	3	.1662	.1051	2.933
	2	.1409	.0875	2.988
0.95	4	.3275	.2368	5.721
	3	.3004	.2120	5.913
	2	.2620	.1789	6.109
1.0	4	.5090	.4454	10.93
	3	.4824	.4090	11.41
	2	.4395	.3552	12.13
1.05	4	.6810	.7676	18.54
	3	.6586	.7139	19.90
	2	.6123	.6160	21.04

k_f^o = 1.67·10⁻⁹ cm/s; n_aα = 0.345

MI) $\log \chi \approx -0.1300 + 0.9163 \log [x/(1-x)]$ (2)

válida en el intervalo 0.1 < x < 0.94,

o bien: $E = A + B \log [i/(i_d - i)]$ (3)

dónde: $A = E_{1/2} = (0.0592/n_a \alpha) \log [1.349 k^o (t/D)^{1/2}]$ y: $B = 0.0542/n_a \alpha$

OP) $1.35 \lambda = [2x(3-x)/5(1-x)] = f(x)$ (4)

prácticamente lineal para todo 0 < x < 1,

o bien: $E = A' + B' \log [2x(3-x)/5(1-x)]$ (5)

dónde: $A' = A = E_{1/2}$ y: $B' = 0.0592/n_a \alpha$

Ambas ecuaciones (3) y (5) permiten obtener relaciones lineales acordes con los valores tabulados de Koutecky, y calcular directamente n_aα y k_f^o. figs. 6 y 7. No obstante, la concordancia puede mejorarse si se fracciona el dominio 0 < x < 1, en intervalos acotados de x. KIROWA-EISNER y cols. (15) por división de x en ocho regiones, obtuvieron otras tantas ecuaciones, escalonadas, del tipo (3, MI).

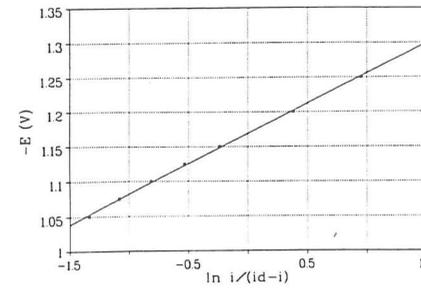


Fig.6- Método de Meites e Israel

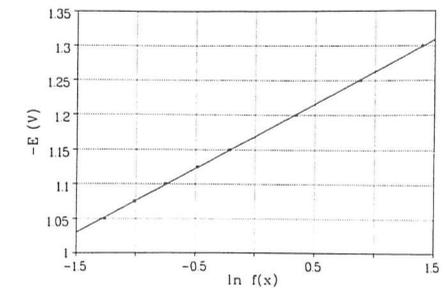


Fig.7- Método de Oldham y Parry

Por nuestra parte, hemos subdividido la ecuación (4 de OP en tres regiones, determinando en cada una la formulación lineal correspondiente, cuya precisión se hace patente en la Tabla II. Aplicando, de acuerdo con el valor experimental de (x=i/i_d)_{E,t}, la ecuación del

TABLA II.- Rectas de regresión, tipo OP, f(x)=[2x(3-x)/5(1-x)]=a+bλ; (x=i/i_d)

Δx	Δf(x)		a	b	r ²
0.998-0.77	120-3	OP-3	-0.16914	1.39783	0.99997
0.74-0.27	3.1-0.4	OP-2	0.000381	1.33608	0.99996
0.24-0	0.35-0	OP-1	0.000741	1.36032	0.99997

intervalo de f(x) apropiado, puede determinarse por interpolación, el valor de λ y obtener la constante de velocidad k_f^E. El análisis ln k_f^E vs E permite acceder a los parámetros cinéticos n_aα y k_f^o. La Tabla III.1 muestra el desarrollo del cálculo en el caso del estudio en medio acuoso (t=2s) y la Tabla III.2 el análisis de la regresión lineal ln k_f^E vs E a tres valores de t, y el valor de los parámetros cinéticos del proceso.

TABLA III.1.- Método OP modificado. NaOH_{aq} 0.1M; (i_d)_{t=2} = 5.165 μA;

-E/V	i/μA	2x(3-x)/5(1-x)		λ	k _f ·10 ³ /cm.s ¹
0.85	0.363	.0886	OP-1	.0646	.144
0.90	0.728	.1876		.1374	.307
0.95	1.353	.3887		.2906	.660
1.0	2.270	.8032	OP-2	.6009	1.344
1.05	3.162	1.508		1.129	2.524
1.10	3.925	2.836		2.122	4.745
1.15	4.442	5.263	OP-3	3.886	8.689
1.20	4.775	10.17		7.393	16.53
1.30	5.075	45.51		32.68	

TABLA III.2.- Método OP modificado. NaOH_{aq} 0.1M; [CrO₄²⁻] = 0.73mM

t/s	regresión: r ²	n _a α	k _f ^o /cm.s ⁻¹	
2	.9980	.345	1.74·10 ⁻⁹	k _f ^o = (1.71 ± 0.03)·10 ⁻⁹
3	.9966	.345	1.67·10 ⁻⁹	n _a α = 0.345 ± 0.001
4	.9977	.344	1.68·10 ⁻⁹	

El método de AYABE (11) parte de la expresión general de la corriente instantánea durante la vida de la gota propuesta por MATSUDA y AYABE (16), análoga a la de KOUTECKY,

$$i/i_d = (1 + e^{\zeta})^{-1} (3\pi/7)^{1/2} \xi \psi(\xi) = (1 + e^{\zeta})^{-1} F(\chi) \quad (6)$$

$$\zeta = (nF/RT)(E - E_{1/2}^{\circ})$$

y de la aproximación de SMITH (17) para la función $(3\pi/7)^{1/2} \xi \psi(\xi)$, equivalente a la de KOUTECKY, formulando finalmente la expresión lineal de x^{-1} en función $t^{-1.091/2}$:

$$i_d/i = (1 + e^{\zeta}) + \{1/[1.386(1 + e^{\zeta})^{0.091}(k/D^{-1/2})^{1.091}]\} t^{-1.091/2} = A'' + B'' t^{-1.091/2} \quad (7)$$

que permite a partir de A'' y B'', fig.8, calcular valores de k_f^E y a partir de estos el de k_f^o y el de n_aα, fig. 9.

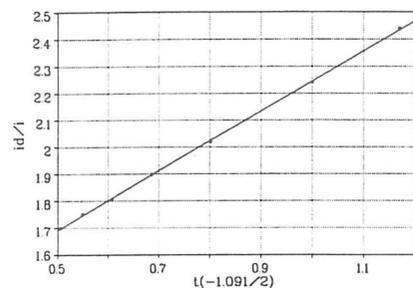


Fig.8- Método de Ayabe. 15%EtOH. -1.025V

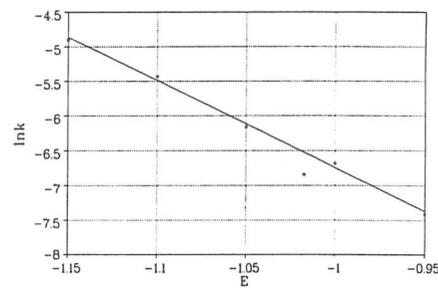


Fig.9- Regresión lineal ln k_f vs E

CONCLUSIONES

Los resultados que se obtienen por los diferentes métodos ensayados, Tabla IV, mantienen gran coherencia, pudiendo recomendar, en particular, la modificación del método de OP, que hemos introducido, y el uso de valores de i, interpolados a partir de las ecuaciones (log i-log t)_E. El método BF dá, como es de esperar analíticamente, valores de k inferiores a los de los métodos basados en los datos de KOUTECKY

Ensayos, ya en desarrollo, con otros contenidos en EtOH, permitirán una información más completa sobre la influencia del codisolvente en la irreversibilidad del proceso.

TABLA IV.- Parámetros cinéticos de la reducción Cr(VI)-Cr(III) en NaOH 0.1M

% EtOH	n _a α	k _f ^o /cm.s ⁻¹
0	0.345 ± 0.001	(1.71 ± 0.03)·10 ⁻⁹
15	0.652 ± 0.006	(2.23 ± 0.05)·10 ⁻¹⁶
30	0.660 ± 0.009	(1.45 ± 0.08)·10 ⁻¹⁶

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección General de Universidades e Investigación del Gobierno autónomo de Canarias, la financiación del proyecto 93/040 "Estudios electroquímicos en medios acuoso, orgánicos y acuo-orgánicos"

REFERENCIAS

- 1.- LINGANE, J.J. y KOLTHOFF, I.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 852 (1940)
- 2.- GREEN, J.H. y WALKLEY, A.; *J. Australian Chem.*, **8**, 51 (1955)
- 3.- TONDEUR, J.J., DOMBRET, A. y GIERST, L.; *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 225 (1962)
- 4.- FLESZAR, B., KOWALSKI, J., LOGOWSKA, E. y MIARA, H.; *Roczniki Chemii*, **48**, 1319 (1974)
- 5.- WEBER, J.; *Collection Czech. Chem. Commun.*, **24**, 1424 (1959)
- 6.- KUTA, J y SMOLER, I.; "Progress in Polarography". Eds. Zuman, P y Kolthoff, I.M. Inters. Publ. Vol.1, 43 (1962)
- 7.- KIVALO, P., OLDHAM, K.B. y LAITINEN, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4148 (1953)
- 8.- BARD, A.J. y FAULKNER, L.R.; "Electrochemical Methods" Ed. J. Wiley & Sons, (1980)
- 9.- MEITES, L. y ISRAEL, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903 (1961)
- 10.- OLDHAM, K.B. y PARRY, E.P.; *Anal. Chem.*, **40**, 65 (1968)
- 11.- AYABE, Y.; *J. Electroanal. Chem.*, **55**, 187 (1974)
- 12.- KOUTECKY, J.; *Collection Czech. Chem. Commun.*, **18**, 597 (1953)
- 13.- AREVALO, A. y PASTOR, G.; *An. Quím.*, **89**, 497 (1993)
- 14.- ILKOVIC, D.; *Collection, Czech. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1936)
- 15.- KIROWA-EISNER, E., SCHWARZ, M. y GILEADI, E.; *Electrochim. Acta*, **34**, 1103 (1989)
- 16.- MATSUDA, H. y AYABE, Y.; *Z. Elektrochem.*, **66**, 469 (1962)
- 17.- SMITH, D.E., McCORD, T.G. y HUNG, H.I.; *Anal. Chem.*, **39**, 1149 (1967)