

## MODELOS DE PROCESSOS ELETRÓDICOS EM MISTURAS DE SOLVENTES

Sônia M. A. Jorge e Nelson R. Stradiotto

Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo  
Avenida Bandeirantes, 3900 – 14.049 – Ribeirão Preto-SP

Recebido em 4/11/87; cópia revisada em 20/03/90

## SUMMARY

This article describe the models of electrode processes proposed to explain the dependence of the charge transfer rate constant on the mixed solvent composition in hydro-organic mixtures, where the organic solvent is less or more basic than water.

## INTRODUÇÃO

As investigações da cinética de transferência de carga em eletrodos têm sido realizadas principalmente em soluções aquosas e a maioria dos dados cinéticos disponíveis são restritos a este solvente.

Como resultado do progresso na teoria do processo de transferência de carga é compreendido que a solvatação fornece a principal contribuição à energia de ativação, a qual está relacionada com as propriedades físico-químicas do solvente. Do ponto de vista teórico e também como resultado do aumento do papel de solventes não aquosos em trabalhos eletroanalíticos e eletroquímicos, estudos do efeito do solvente na cinética eletródica são objetos de crescente interesse. Misturas de solventes têm sido de particular interesse pois considera-se que estas fornecem a melhor maneira de promover uma mudança contínua nas propriedades do solvente. Assim, nos últimos anos tem havido um aumento das publicações contendo estudos de cinética de reações eletródicas em misturas de solventes<sup>1-28</sup>. Em geral estas investigações têm sido executadas em misturas hidro-orgânicas onde o solvente orgânico apresenta uma maior ou menor basicidade em relação à água (Tabela 1).

Os resultados dos trabalhos realizados em misturas de água com solventes menos básicos levam à generalização de que a constante de velocidade da reação eletródica em função da composição do solvente passa por um mínimo no intervalo de composição intermediária. Exemplos típicos podem ser encontrados na redução do Zn(II)<sup>13</sup> e Eu(III)<sup>14</sup> em misturas de água e acetona, redução do Cd(II) em misturas de água e álcoois alifáticos<sup>12</sup>, redução do Zn(II)<sup>3</sup> e Mn(II)<sup>6</sup> em misturas de água e acetonitrila. Em misturas de água com solventes mais básicos, os trabalhos realizados mostram que a constante de velocidade de transferência de carga em função da composição do solvente não obedece uma regra geral. Exemplos deste comportamento são encontrados nos estudos dos sistemas Mn(II)/Mn(Hg) em misturas de água-dimetilsulfóxido<sup>22</sup>

Zn(II)/Zn(Hg) em misturas de água-hexametilfosfortriamina<sup>25</sup> e Eu(III)/Eu(II) em misturas de água-N, N-dimetilformamida<sup>14</sup>. Assim, na redução do Mn(II), a constante de velocidade heterogênea diminui marcadamente até aproximadamente a composição de 70% v/v do solvente orgânico, apresentando-se constante a partir deste valor, enquanto que no caso da redução do Eu(III) em misturas de água-N, N-dimetilformamida a constante de velocidade da reação eletródica aumenta com o aumento do conteúdo do solvente orgânico.

TABELA 1 - Reações eletródicas de sistemas Me<sup>n+</sup>/Me(Hg) em misturas de solventes.

Sistema	Mistura de Solventes	Referência
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-acetona	[3], [13]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-tetrahidrofurano	[3]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-acetonitrila	[3]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-etanol	[3]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-etilenodiamina	[3]
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>0</sup>	Água-acetonitrila	[4], [6]
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>0</sup>	Água-formamida	[4]
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>0</sup>	Água-N, N-dimetilformamida	[4], [20]
Co <sup>2+</sup> /Co <sup>0</sup>	Água-formamida	[5]
Co <sup>2+</sup> /Co <sup>0</sup>	Água-N, N-dimetilformamida	[5]
Co <sup>2+</sup> /Co <sup>0</sup>	Água-acetonitrila	[5]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-n-propanol	[8]
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>0</sup>	Água-n-propanol	[11]
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>0</sup>	Água-isopropanol	[11]
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>0</sup>	Água-t-butanol	[11]
Cd <sup>2+</sup> /Cd <sup>0</sup>	Água-n-propanol	[12]
Cd <sup>2+</sup> /Cd <sup>0</sup>	Água-isopropanol	[12]
Cd <sup>2+</sup> /Cd <sup>0</sup>	Água-t-butanol	[12]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-metanol	[13]
Eu <sup>3+</sup> /Eu <sup>2+</sup>	Água-acetona	[14]
Eu <sup>3+</sup> /Eu <sup>2+</sup>	Água-N, N-dimetilformamida	[14], [27]
Cd <sup>2+</sup> /Cd <sup>0</sup>	Água-metanol	[15]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-dimetilsulfóxido	[15], [26]
V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup>	Água-t-butanol	[16]
Ni <sup>2+</sup> /Ni <sup>0</sup>	Água-metanol	[17]
Cd <sup>2+</sup> /Cd <sup>0</sup>	Água-acetonitrila	[18]
Eu <sup>3+</sup> /Eu <sup>2+</sup>	Água-formamida	[19]
Ni <sup>2+</sup> /Ni <sup>0</sup>	Água-N, N-dimetilformamida	[21]
Pb <sup>2+</sup> /Pb <sup>0</sup>	Água-dimetilsulfóxido	[22]
Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>0</sup>	Água-dimetilsulfóxido	[23]
Ni <sup>2+</sup> /Ni <sup>0</sup>	Água-dimetilsulfóxido	[24]
Pb <sup>2+</sup> /Pb <sup>0</sup>	Água-hexametilfosfortriamina	[25]
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Água-hexametilfosfortriamina	[25]

A existência de comportamentos diferenciados da constante de velocidade heterogênea em função da composição do solvente orgânico tem conduzido à elaboração de vários modelos, os quais encontram-se dispersos na literatura. Assim, o objetivo do presente trabalho é propiciar, através dos modelos existentes, um instrumental necessário à compreensão de processos eletródicos em misturas de solventes.

## MODELO DE BEHR

O primeiro modelo para explicar o comportamento da constante de velocidade foi proposto por Behr et al.<sup>13</sup>. De acordo com este modelo, o fator preponderante é o coeficiente de distribuição do despolarizador entre as fases do seio da solução adjacente ao eletrodo. Este termo está relacionado à constante de velocidade de transferência de carga através da equação:

$$\log(k/k_{H_2O}) = \log(c^\sigma/c^\alpha) = -\alpha\Delta^\sigma G_{tr}/RT \quad (1)$$

em que  $k$  e  $k_{H_2O}$  são as constantes de velocidade heterogênea na mistura e na água,  $c^\alpha$  e  $c^\sigma$  representam as concentrações do despolarizador no seio da solução e na camada de solução adjacente ao eletrodo, respectivamente e  $\alpha\Delta^\sigma G_{tr}$  é a energia livre de transferência do despolarizador do seio da solução ( $\alpha$ ) para a camada de solução adjacente ao eletrodo ( $\sigma$ ).

Segundo Behr et al.<sup>13</sup>, quando os cátions são preferencialmente solvatados por água, e o eletrodo pelo solvente orgânico, a concentração de equilíbrio dos cátions na camada de solução adjacente ao eletrodo seria menor do que no seio da solução e, neste caso, ocorreria uma diminuição na velocidade de redução com a adição do solvente orgânico à solução aquosa. Ao contrário, quando os cátions, bem como o eletrodo, são preferencialmente solvatados pelo solvente orgânico, ocorreria um aumento na velocidade de redução. Exemplos da aplicação deste modelo podem ser encontrados nas reduções do Eu(III)<sup>14</sup> e Zn(II)<sup>13</sup> em misturas de água e acetona e do Zn(II) em misturas de água e metanol<sup>13</sup>.

## MODELO DE GALUS

A constante de velocidade da reação eletródica para a maioria dos sistemas  $Me^{n+}/Me(Hg)$  em misturas de água com solventes orgânicos mais básicos diminui monotonicamente com o aumento da concentração do componente orgânico. Assim, o modelo de Behr, baseado no coeficiente de partição  $P$ , não seria aplicável neste caso onde  $P$  geralmente é maior do que a unidade, o que, por sua vez, significaria que a constante de velocidade da reação eletródica aumentaria com o conteúdo do solvente orgânico. Em razão disso, Galus et al.<sup>20</sup> propuseram um modelo para a reação eletródica em misturas de água com solventes mais básicos, descrito pela seguinte equação

$$k = k_{H_2O}(1-\theta) + k_{solv.}\theta \quad (2)$$

na qual  $k$  é a constante de velocidade heterogênea nas diferentes misturas,  $k_{H_2O}$  e  $k_{solv.}$  são as constantes de velocidade heterogênea na água e no solvente orgânico e  $\theta$  é a fração da superfície do eletrodo coberta por moléculas do solvente orgânico.

De acordo com este modelo, os íons do despolarizador ao penetrarem na camada de solução adjacente ao eletrodo se-

riam ressolvatados para ajustar suas esferas de coordenação à composição desta fase. Em consequência, seria observada uma mudança gradual na constante de velocidade da reação eletródica. A utilização deste modelo para explicar a variação da constante de velocidade em misturas de água com solventes mais básicos tem sido aplicada, entre outros, aos sistemas Pb(II)/Pb(Hg) em água-dimetilsulfóxido<sup>22</sup> e Mn(II)/Mn(Hg) em água-N, N-dimetilformamida<sup>20</sup>.

## MODELOS DE GALUS E BEHR

Posteriormente, Galus et al.<sup>6</sup> combinaram os dois modelos existentes visando obter uma equação generalizada para descrever a variação da constante de velocidade com a composição do solvente para diferentes tipos de mistura, resultando na seguinte equação:

$$k = \exp(-\gamma\alpha\Delta^\sigma G_{tr}/RT) [k_{H_2O}(1-\theta) + K_{solv.}\theta] \quad (3)$$

na qual  $k$ ,  $k_{H_2O}$  e  $k_{solv.}$  representam as constantes de velocidade heterogênea na mistura, na água e no solvente orgânico, respectivamente.  $\theta$  é a fração da superfície do eletrodo coberta por moléculas de solvente orgânico,  $\alpha\Delta^\sigma G_{tr}$  é a energia livre de transferência do despolarizador do seio da solução ( $\alpha$ ) para a camada de solução adjacente ao eletrodo ( $\sigma$ ) e  $\gamma$  é um coeficiente numérico com valores entre 0 e 1.

Em misturas de água com solventes mais básicos, o coeficiente  $\gamma$  é igual a zero, sendo a equação (3) reduzida à equação (2) cuja aplicabilidade tem sido verificada nos sistemas Mn(II)/Mn(Hg) em água-dimetilsulfóxido<sup>23</sup> e Ni(II)/Ni(Hg) em água-N, N-dimetilformamida<sup>21</sup>.

No caso de solventes menos básicos do que água, os quais são especificamente adsorvidos no eletrodo de mercúrio, os valores de  $\gamma$  encontrar-se-iam dentro do limite  $0 < \gamma < 1$ . Entre os estudos sobre a cinética de redução encontrados na literatura o do Mn(II)<sup>6</sup> e do Zn(II)<sup>3</sup> em misturas de água e acetonitrila constituem exemplos típicos, onde  $\gamma$  é igual a 0,6 e 0,7, respectivamente.

## MODELO GERAL

Recentemente Galus et al.<sup>28</sup> propuseram um modelo geral para processos eletródicos em misturas de solventes, no qual reações rápidas do despolarizador com moléculas do solvente na camada de solução adjacente ao eletrodo são seguidas pela eletrorredução de várias formas de complexos formados na superfície.

Este modelo basicamente pode ser representado pela seguinte equação:

$$k = \frac{k_1 k_{i1} g_1}{(H_2O)P^1(s)q^1} (1-\theta)^a + \frac{k_2 k_{i2} g_2}{(H_2O)P^2(s)q^2} \theta^b \quad (4)$$

na qual os valores  $k_j$  ( $j=1,2$ ) são as constantes de velocidade das reações eletródicas,  $k_{ij}$  ( $j=1,2$ ) representam constantes de equilíbrio das formas dos complexos na superfície e no seio da solução,  $\theta$  é a fração da superfície do eletrodo coberta por moléculas do solvente orgânico na camada de solução adjacente ao eletrodo,  $p$  e  $q$  são coeficientes estequiométricos da água e do solvente orgânico no seio da solução e  $g_j$  ( $j=1,2$ ) são coeficientes dados por:

$$g_j = \exp. [A_j] \exp. [(B_j - A_j)\theta] \quad (5)$$

sendo  $A_j$  e  $B_j$  coeficientes que descrevem as interações laterais dos complexos com moléculas de água e do solvente orgânico na camada de solução adjacente ao eletrodo.

Para misturas de água com solventes menos básicos onde os coeficientes  $G_j$  são próximos a um e a distribuição relativa das várias espécies hidratadas em solução é constante, a equação (4) pode ser simplificada para:

$$k = k'_1 \frac{(1-\theta)^a}{(H_2O)^p} + k'_2 \frac{\theta^b}{(H_2O)^q} \quad (6)$$

sendo os valores  $k'_j$  ( $j=1,2$ ) produtos das constantes  $k_j, k_{ij}$  e  $q_j$ . A aplicabilidade desta equação tem sido verificada para os sistemas Eu(III)/Eu(II)<sup>14</sup> e Zn(II)/Zn(Hg)<sup>13</sup> em misturas de água e acetona.

Por outro lado, em misturas de água com solventes mais básicos, devido à solvatação específica do reagente pelo solvente orgânico no seio da solução, mesmo em baixas frações molares, a equação (4) é transformada em:

$$k = k_{H_2O}(1-\theta)^a \exp(-s_1\theta) + k_R\theta^b \exp(-s_2\theta/\exp(-s_2)) \quad (7)$$

em que os valores  $s_j$  ( $j=1,2$ ) representam as diferenças dos coeficientes relacionados às interações laterais. Quando os termos exponenciais são negligenciados a equação (7) se reduz à equação (2) a qual tem sido verificada experimentalmente em sistemas tais como Mn(II)/Mn(Hg) em misturas de água-N, N-dimetilformamida<sup>20</sup> e água-dimetilsulfóxido<sup>23</sup> e Pb(II)/Pb(Hg) em misturas de água-dimetilsulfóxido<sup>22</sup>.

Finalmente, cumpre salientar que na elaboração deste modelo, os parâmetros relacionados com as reações de ressolvatação são considerados dentro da idealidade. Entretanto, na prática estes parâmetros seriam influenciados por outros fato-

res, como por exemplo, reações de competição com os íons do eletrólito suporte e variação do potencial no plano de reação.

## REFERÊNCIAS

1. Bockris, J. O. M.; Parsons, R.; *Trans. Faraday Soc.* (1949) **45**, 916.
2. Salomon, M.; *J. Phys. Chem.* (1966) **70**, 385.
3. Jaenicke, W.; Schweitzer, P. H.; *Z. Physik. Chem. N. F.* (1967) **52**, 104.
4. Gaur, J. N.; Goswami, N. K.; *Electrochim. Acta* (1967) **12**, 1489.
5. Gaur, J. N.; Goswami, N. K.; *Electrochim. Acta* (1970) **15**, 519.
6. Brada, J.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* (1983) **145**, 147.
7. Gupta, J.K.; Gupta, C.M.; *Monatsh Chem.* (1969) **100**, 2019.
8. Miles, M.H.; Gerischer, H.; *J. Electrochem. Soc.* (1971) **118**, 837.
9. Behr, B.; Dojlido, J.; Stroka, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1971) **36**, 1317.
10. Salomon, M.; *J. Electrochem. Soc.* (1971) **118**, 1609.
11. Lipkowski, J.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* (1973) **48**, 337.
12. Lipkowski, J.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* (1975) **58**, 51.
13. Behr, B.; Taraszewska, J.; Stroka, J.; *J. Electroanal. Chem.* (1975) **58**, 71.
14. Behr, B.; Borkowska, Z.; Elzanowska, H.; *J. Electroanal. Chem.* (1979) **100**, 853.
15. Behr, B.; Taraszewska, J.; *J. Electroanal. Chem.* (1978) **91**, 11.
16. Lipkowski, J.; Czerwiński, A.; Cieszyńska, E.; Galus, Z.; Sobkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* (1981) **119**, 261.
17. Górski, V.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* (1982) **133**, 253.
18. Biegler, T.; González, E.R.; Parsons, R.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1971) **36**, 414.
19. Rabockai, T.; Jordan, I.; *Anal. Lett.* (1974) **7**, 647.
20. Broda, J.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* (1981) **130**, 229.
21. Janiszewska, L.; Galus, Z.; *Electrochim. Acta* (1982) **27**, 1781.
22. Broda, A.; Stroka, J.; Galus, Z.; *Electrochim. Acta* (1983) **28**, 817.
23. Broda, J.; Galus, Z.; *Electrochim. Acta* (1983) **28**, 1523.
24. Janiszewska, L.; Galus, Z.; *Electrochim. Acta* (1984) **29**, 1419.
25. Stroka, J.; Maksymiuk, K.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* (1984) **167**, 211.
26. Taraszewska, J.; Waléga, A.; *J. Electroanal. Chem.* (1985) **185**, 3.
27. Chlistunoff, J.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* (1985) **193**, 175.
28. Maksymiuk, K.; Stroka, J.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* (1984) **181**, 51.