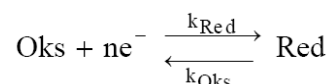


## Pracownia z Elektrochemii dla II cyklu kierunków chemicznych UŁ

### Ćwiczenie 4 - Zastosowanie woltamperometrii cyklicznej w analizie parametrów kinetycznych procesów elektrodowych układu Fe(III)/Fe(II)

W procesach elektrodowych, w których przemianie postaci utlenionej (Oks) w postać zredukowaną (Red) lub w kierunku odwrotnym:



nie towarzyszy żadna uboczna reakcja chemiczna ani procesy adsorpcji względnie migracji reagentów w polu elektrycznym, można wyróżnić trzy podstawowe etapy:

- transport elektroaktywnego reagenta do powierzchni elektrody na drodze dyfuzji lub konwekcji,
- przeniesienie ładunku przez granicę faz elektroda/roztwór w reakcji redukcji i/lub w reakcji utleniania,
- transport dyfuzyjny lub konwekcyjny produktów reakcji elektrodowej w głąb roztworu.

Najwolniejszy etap decyduje o szybkości całego procesu, odzwierciedlonej w gęstości prądu płynącego przez elektrodę ( $j = \text{mA cm}^{-2}$  [I/A]), równej stosunkowi natężenia prądu (I [mA]) do powierzchni elektrody ( $A \text{ cm}^2$ ). W warunkach  $T, p = \text{const}$ , szybkość etapu przeniesienia ładunku ( $v_E$ ) przy określonym potencjale elektrody (E) i stałym stężeniu elektroaktywnych reagentów w bezpośrednim sąsiedztwie jej powierzchni jest wielkością charakterystyczną dla każdego układu red-oks [1 - 8]. Natomiast szybkość transportu masy ( $v_D$ ) można zmieniać przez odpowiedni dobór wartości parametru kinetycznego właściwego dla zastosowanej metody eksperymentalnej, np. szybkości zmiany potencjału elektrody ( $v = dE/dt$ ) w metodzie chronowoltamperometrycznej, prędkości kątowej ( $\omega$ ) w metodzie wirującego dysku, czasu przejścia ( $\tau$ ) w chronopotencjometrii, czasu trwania kropli ( $t$ ) w polarografii.

Jeżeli przeniesienie ładunku przez granicę faz w reakcji redukcji lub utleniania nawet przy potencjałach elektrody bliskich formalnemu potencjałowi równowagowemu ( $E_f$ ) zachodzi znacznie szybciej w porównaniu z transportem masy ( $v_E \gg v_D$ ), to układ stężeń postaci utlenionej i zredukowanej ( $c_{\text{Oks}}(0, t)$ , i  $c_{\text{Red}}(0, t)$ ) przy powierzchni elektrody w czasie (t) przebiegu procesu elektrodowego spełnia równanie Nernsta:

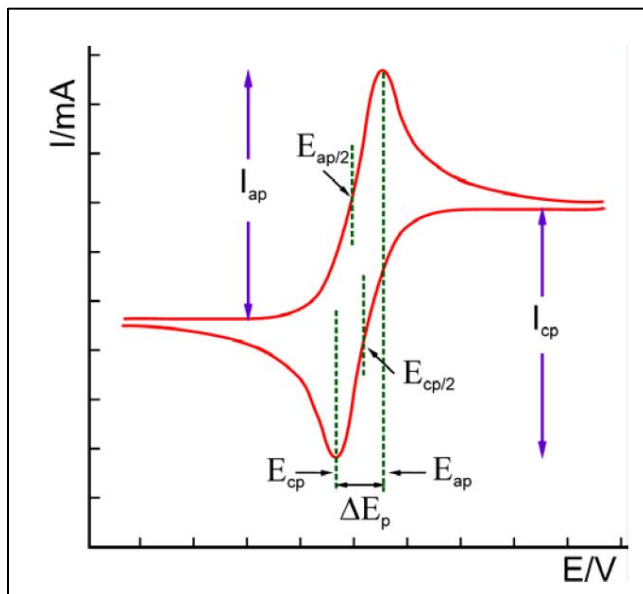
$$\frac{c_{\text{Oks}}(0, t)}{c_{\text{Red}}(0, t)} = \exp \frac{nF}{RT} \cdot (E - E_f^0)$$

wyprowadzone przy założeniu termodynamicznej odwracalności procesu elektrodowego. Mówimy wtedy o procesie odwracalnym. Jednak w szeregu układów szybkość reakcji z przeniesieniem ładunku przy potencjałach niezbyt odległych od  $E_f$  jest dużo mniejsza od szybkości transportu masy. Warunki takie osiąga się często zwiększając szybkość transportu masy np. przez mieszanie roztworu, zastosowanie odpowiednio dużej prędkości kątowej ( $\omega$ ) w metodzie wirującego dysku lub szybkości zmiany potencjału elektrody ( $v$ ) w metodzie chronowoltamperometrycznej, względnie przez skrócenie czasu przejścia ( $\tau$ ) w

chronopotencjometrii. W takim przypadku stosunek stężeń  $c_{Oks}(0, t)$ , i  $c_{Red}(0, t)$ , różni się od wartości równowagowej przewidywanej dla danego potencjału na podstawie równania Nernsta i proces elektrodowy określany jest mianem nieodwracalnego.

Z kolei proces elektrodowy o porównywalnej szybkości transportu masy i przeniesienia ładunku nazywany jest *quasi*-odwracalnym. Należy pamiętać, że ponieważ szybkość transportu masy zależna jest od parametru kinetycznego stosowanej metody eksperymentalnej, to zdefiniowane wyżej pojęcia odwracalności i nieodwracalności procesu elektrodowego są pojęciami względnym [4]. Jak wiadomo, wraz z przesunięciem potencjału elektrody w kierunku anodowym lub katodowym w stosunku do  $E_r$  zwiększa się wartość stałych szybkości przeniesienia ładunku odpowiednio w reakcji utleniania i redukcji. W rezultacie kinetyka każdego procesu począwszy od pewnego potencjału zostaje ograniczona przez niezależną od potencjału szybkość transportu masy.

Informacje o kinetyce i w konsekwencji o mechanizmie procesów elektrodowych można łatwo uzyskać przy zastosowaniu metody cyklicznej chronowoltamperometrii. W metodzie tej rejestrowane jest natężenie prądu ( $I$ ) płynącego przez elektrodę badaną w warunkach obwodu zamkniętego, podczas gdy potencjał tej elektrody ( $E$ ) mierzony względem elektrody odniesienia zmieniany jest liniowo w czasie (z szybkością  $v = dE/dt$ ), w sposób cykliczny między wartością minimalną  $E_{min}$  a maksymalną  $E_{max}$  i następnie w odwrotnym kierunku, od wartości maksymalnej  $E_{max}$  do minimalnej  $E_{min}$ . Zakresy potencjałów dobierane są zwykle w taki sposób, aby w pierwszym przypadku zachodziły na elektrodzie procesy utleniania (anodowe) a w drugim procesy redukcji (katodowe). Dla elektrod w stacjonarnych roztworach elektrolitu podstawowego zawierających substancje elektroaktywne, zależność między natężeniem prądu ( $I$ ) płynącego przez elektrodę badaną a jej potencjałem ( $E$ ) przy zadanej szybkości zmiany potencjału ( $v$ ) przedstawiają krzywe chronowoltamperometryczne o kształcie pików związanych z procesem anodowym i/lub z procesem katodowym (Rys. 1).

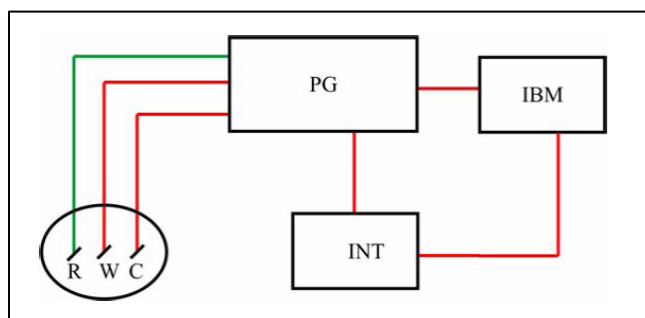


**Rys.1.** Cykliczna krzywa woltamperometryczna w warunkach jednakowego stężenia postaci utlenionej i zredukowanej danego układu red-oks w roztworze podstawowym.

Znając powierzchnię elektrody badanej można krzywe chronowoltamperometryczne przedstawić we współrzędnych gęstość prądu ( $j$ ) – potencjał elektrody badanej ( $E$ ). Obecność maksimum prądowego na takich krzywych jest związana z wystąpieniem ograniczenia dyfuzyjnego w badanym procesie [1-5]. Spadek natężenia prądu po przekroczeniu maksimum pikowego wynika z sukcesywnego zmniejszania się powierzchniowego stężenia substancji elektroaktywnej.

Podstawowymi wielkościami charakterystycznymi dla krzywych woltamperometrycznych są: potencjały anodowych i katodowych pików prądowych ( $E_{a,p}$  i  $E_{c,p}$ ), potencjały połowy pików ( $E_{a,p/2}$  i  $E_{c,p/2}$ ) oraz natężenie prądu anodowego i katodowego płynącego przez elektrodę badaną przy potencjale pików ( $I_{a,p}$  i  $I_{c,p}$ ), a także przy potencjale połowy pików ( $I_{a,p/2}$  i  $I_{c,p/2}$ ) (rys.1).

Jak widać na Rys. 2, pomiary metodą woltamperometrii cyklicznej przeprowadzane są w układzie trójelektrodowym: elektrody badanej (WE), elektrody pomocniczej (CE) oraz elektrody odniesienia (RE), umieszczonych najczęściej w trójkomorowym naczyniu elektrolitycznym [6] zawierającym roztwór elektrolitu podstawowego bądź tego elektrolitu i substancji elektroaktywnych. Cykliczną zmianę potencjału elektrody badanej między wybranymi wartościami względem elektrody odniesienia, z zadaną szybkością, zapewnia potencjostat zintegrowany z generatorem sygnałów trójkątnych. W nowoczesnej aparaturze parametry sygnałów generatora są zadawane programem komputerowym. Krzywe woltamperometryczne, przedstawiające zależność między natężeniem prądu płynącym między elektrodą pomocniczą i elektrodą badaną a potencjałem elektrody badanej mierzonym względem elektrody odniesienia przy różnych szybkościach jego zmiany ( $v$ ) są przekazywane poprzez interfejs do komputera, umożliwiającemu gromadzenie i przechowywanie oraz przeprowadzenie analizy danych eksperymentalnych.



**Rys. 2.** Schemat blokowy woltamperometrycznego układu pomiarowego: PG – potencjostat + generator, PC – komputer sterujący sygnałami trójkątnymi i rejestrujący zależności I-E, INT – interfejs analogowo-cyfrowy do komputera, W – elektroda badana, R – elektroda odniesienia, C – elektroda pomocnicza.

W praktyce dolna granica szybkości zmiany potencjału w metodzie woltamperometrycznej nie powinna być mniejsza niż  $v = 0,002$  V/s, a górna nie większa od  $v = 100$  V/s. Ograniczenia te pozwalają odpowiednio na wyeliminowanie ewentualnego wpływu konwekcji i efektu ładowania warstwy podwójnej na zależność między natężeniem prądu płynącego przez elektrodę badaną a jej potencjałem.

### Odwracalny proces elektrodowy

W części anodowej krzywych voltamperometrycznych, otrzymanych dla procesów utleniania o kinetyce ograniczonej w całym zakresie potencjałów przez dyfuzję substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody (określanych jako odwracalne), występuje maksimum prądowe przy potencjale ( $E_{p,a}$ ) o  $1.11RT/F$  [V] bardziej dodatnim od polarograficznego potencjału półfali ( $E_{1/2}$ ). Z kolei potencjał odpowiadający maksimum prądowemu procesowi redukcji w cyklu katodowym ( $E_{p,c}$ ) jest bardziej ujemny o  $1.11RT/F$  [V] od  $E_{1/2}$ . Wymienione zależności ujmuje następujące równania [1]:

$$E_{a,p} = E_{1/2} + 1,109 \frac{RT}{nF} \text{ [V]} \quad (1a)$$

$$E_{c,p} = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} \text{ [V]} \quad (1b)$$

gdzie: R – stała gazowa, F – stała Faradaya, T – temperatura, n – liczba elektronów uczestniczących w procesie elektrodowym.

Analogiczne zależności są spełnione dla potencjałów odpowiadających połowie wartości prądu piku:

$$E_{a,p/2} = E_{1/2} - 1,09 \frac{RT}{nF} \text{ [V]} \quad (2a)$$

$$E_{c,p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \text{ [V]} \quad (2b)$$

Stąd w celu sprawdzenia czy badany proces elektrodowy można zaliczyć do odwracalnych określa się różnicę potencjałów, przy których występuje pik anodowy i katodowy względnie różnicę między potencjałem piku prądowego ( $E_p$ ) a potencjałem połowy piku ( $E_{p/2}$ ):

$$E_{a,p} - E_{c,p} = 2,22 \frac{RT}{nF} \approx \frac{0,057}{n} \text{ [V]} \quad \text{przy } T = 298K \quad (3)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \frac{RT}{nF} \approx \frac{0,0565}{n} \text{ [V]} \quad \text{przy } T = 298K \quad (4)$$

Wiadomo, że między potencjałem półfali właściwym dla procesów odwracalnych, a formalnym potencjałem standardowym ( $E_f^0$ ) istnieje następujący związek:

$$E_{1/2} = E_f^0 + (RT/nF) \cdot \ln(D_{Red} / D_{Oks})^{1/2} \quad (5)$$

Zatem jeżeli współczynniki dyfuzji postaci Oks i Red mają podobne wartości to  $E_{1/2} \approx E_f^0$  i po zsumowaniu stronami równań 1a i 1b stwierdzamy, że formalny potencjał standardowy jest w przybliżeniu równy średniej arytmetycznej potencjałów anodowego i katodowego piku prądowego:

$$E_f^0 \approx (E_{a,p} + E_{c,p}) / 2 \quad (6)$$

Na podstawie woltamperogramów cyklicznych można w takim przypadku wyznaczyć  $E_f^0$  układu red-oks, przy czym najkorzystniejsze jest stosowanie możliwie niskich szybkości zmiany potencjału.

Bezwzględna wartość natężenia prądu piku prądowego ( $I_p$  [mA]) właściwego dla procesu odwracalnego, zarówno utleniania jak i redukcji, w warunkach *semi*-nieskończonej dyfuzji liniowej w stacjonarnych układach red-oks opisuje równanie Randlesa-Sevcika [1-5]:

$$\begin{aligned} |I_p| &= 0,4463 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} = \\ &= 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{przy } T = 298\text{K} \end{aligned} \quad (7)$$

Jak widać, natężenie prądu w maksimum piku rośnie wprost proporcjonalnie do powierzchni elektrody ( $A$  [cm<sup>2</sup>]) i stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu ( $c_0$  [mol dm<sup>-3</sup>]), a także do pierwiastka kwadratowego ze współczynnika dyfuzji tej substancji ( $D$  [cm<sup>2</sup>/s]) i do pierwiastka kwadratowego z szybkości zmian potencjału ( $v$  [V/s]). Jeżeli powyższe zależności są spełnione, to z wartości natężenia prądu piku łatwo jest wyznaczyć współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej przy znanym jej stężeniu w głębi roztworu i odwrotnie. Stąd metoda cyklicznej woltamperometrii jest użyteczna między innymi w rozwiązywaniu problemów analitycznych.

Z obustronnego podzielenia równania 7 przez liczbę elektronów, stałą Faradaya, powierzchnię elektrody i stężenie elektroaktywnego reagenta w roztworze wynikają wzory opisujące zależność stałej szybkości dyfuzyjnego transportu masy ( $k_D$  [cm/s]) od szybkości zmiany potencjału oraz od wartości współczynnika dyfuzji postaci utlenionej i zredukowanej, uczestniczących odpowiednio w reakcji redukcji i utleniania:

$$\begin{aligned} k_D &= 4,8 \cdot T^{-1/2} \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad [\text{cm/s}] \\ &= 2,82 \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad [\text{cm/s}] \quad (\text{przy } T = 298 \text{ K}) \end{aligned} \quad (8)$$

Przykładowe wartości stałych szybkości dyfuzji ( $k_D$ ), przy różnych szybkościach zmiany potencjału elektrody badanej i założeniu  $D = 9 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s,  $n = 1$ ,  $A = 1$  cm<sup>2</sup>,  $c^0 = 1 \times 10^{-3}$  mol cm<sup>-3</sup>,  $T = 298$  K, przedstawione są w tabeli 1.

**Tab. 1.** Stałe szybkości dyfuzji przy różnych szybkościach zmiany potencjału elektrody badanej w metodzie woltamperometrii cyklicznej

Szybkość zmiany potencjału $v$ [V/s]	$k_D$ [cm/s]
0,002	$3,8 \cdot 10^{-4}$
0,005	$6 \cdot 10^{-4}$
0,01	$8,5 \cdot 10^{-4}$
0,025	$1,34 \cdot 10^{-3}$
0,05	$1,9 \cdot 10^{-3}$
0,1 s.	$2,8 \cdot 10^{-3}$
1,0	$8,5 \cdot 10^{-3}$
5,0	$1,9 \cdot 10^{-2}$
10	$2,8 \cdot 10^{-2}$
100	$8,5 \cdot 10^{-2}$

Kinetyka procesu elektrodowego jest kontrolowana przez szybkość dyfuzji wtedy, kiedy stała szybkości przeniesienia ładunku przy danym potencjale ( $k_E$ ) jest o rząd wielkości większa od stałej szybkości dyfuzji ( $k_D$ ):  $k_E \gg 10k_D$ . Natomiast szybkość przeniesienia elektronu decyduje o ogólnej szybkości procesu elektrodowego jeżeli stała szybkości tego etapu jest dziesięciokrotnie mniejsza od stałej szybkości dyfuzji:  $k_E \ll 10k_D$ .

## 2. Nieodwracalny proces elektrodowy w warunkach seminieskończonej dyfuzji liniowej.

Matematyczny opis krzywych woltamperometrycznych dla takich procesów utleniania i redukcji, dla których u podnóża tych krzywych znacznie mniejsza jest szybkość przeniesienia ładunku niż szybkość dyfuzji substancji elektroaktywnej do granicy faz elektroda/roztwór (nazywanych nieodwracalnymi), przedstawili najpierw Delahay, a następnie Nicholson i Shain [1]. W tym bezwzględną wartość natężenia prądu pików prądowych właściwych dla nieodwracalnego procesu utleniania ( $I_{a,p}$  [mA]) i redukcji ( $I_{c,p}$  [mA]), w warunkach seminieskończonej dyfuzji liniowej w układach red-oks, odzwierciedlają następujące równania:

$$\begin{aligned}
 I_{a,p} &= 0,496 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n \cdot (\alpha_a n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Red}}^o \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \\
 &= 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha_a n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Red}}^o \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{przy } T = 298 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{9a}$$

$$\begin{aligned}
 |I_{c,p}| &= 0,496 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n \cdot (\alpha_c n_c)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Oks}}^o \cdot D_{\text{Oks}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \\
 &= 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha_c n_c)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Oks}}^o \cdot D_{\text{Oks}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{przy } T = 298 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{9b}$$

Tak jak dla procesów odwracalnych, również w przypadku procesów nieodwracalnych natężenie prądu w maksimum pików rośnie wprost proporcjonalnie do powierzchni elektrody ( $A$  [ $\text{cm}^2$ ]), do stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu ( $c_{\text{Red}}^o$  lub  $c_{\text{Oks}}^o$  [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]) i do pierwiastka kwadratowego ze współczynnika dyfuzji ( $D_{\text{Oks}}$  lub  $D_{\text{Red}}$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]) oraz do pierwiastka

kwadratowego z szybkości zmian potencjału ( $v$ ). Jednocześnie jednak o wartości  $I_{a,p}$  i  $I_{c,p}$  decyduje także pierwiastek kwadratowy z iloczynu współczynnika przejścia ( $\alpha_a$  lub  $\alpha_c$ ) i liczby elektronów uczestniczących w najwolniejszym etapie procesu ( $n_a$  lub  $n_c$ ).

W rezultacie współczynnik kierunkowy liniowej zależności  $I_p$  od  $v^{1/2}$  jest mniejszy niż dla procesu odwracalnego. W obu typach procesów można skorzystać z metody woltamperometrii cyklicznej do wyznaczenia współczynnika dyfuzji substancji utlenianych względnie zredukowanych. Jednak dla nieodwracalnego procesu utleniania względnie redukcji należy uprzednio wyznaczyć  $\alpha_a n_a$  lub  $\alpha_c n_c$ . Trzeba pamiętać, że odchylenie od liniowej zależności między natężeniem prądu piku i pierwiastkiem kwadratowym z szybkości zmian potencjału pojawia się przy porównywalnej szybkości przeniesienia ładunku i szybkości transportu masy (procesy quasi-odwracalne) [4].

Efektom wynikającym z nieodwracalnego charakteru procesu elektrodowego jest wpływ szybkości zmiany potencjału na wartość potencjału, przy którym występuje maksimum anodowego i katodowego piku prądowego ( $E_{a,p}$  i  $E_{c,p}$ ):

$$E_{a,p} = E_f^\circ - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ -0,78 + \ln k_s - \ln \left[ D_{\text{Red}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [\text{V}] \quad (10a)$$

$$E_{c,p} = E_f^\circ - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ 0,78 - \ln k_s + \ln \left[ D_{\text{Oks}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [\text{V}] \quad (10b)$$

gdzie:  $k_s$  to standardowa stała szybkości przeniesienia ładunku przy formalnym potencjale standardowym,  $E_f^\circ$ . Odpowiednie zależności dla potencjału połowy piku anodowego i katodowego mają postać:

$$E_{a,p/2} = E_f^\circ - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ \ln k_s - \ln \left[ D_{\text{Red}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] + 1,078 \right\} [\text{V}] \quad (11a)$$

$$E_{c,p/2} = E_f^\circ - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ -\ln k_s + \ln \left[ D_{\text{Oks}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] - 1,078 \right\} [\text{V}] \quad (11b)$$

Analizując równania 10 i 11 stwierdzamy, że  $E_p$  i  $E_{p/2}$  tym bardziej różnią się od  $E_f^\circ$  danego układu, im wolniejszy jest etap przeniesienia ładunku (mniejsza  $k_s$ ) i im większa jest szybkość zmiany potencjału ( $v$ ). Potencjał piku prądowego związanego z procesem redukcji przy dziesięciokrotnym zwiększeniu  $v$  przesuwa się w kierunku ujemnych wartości o  $1,15 RT/(\alpha_a n_a V)$  a w procesie utleniania staje się coraz bardziej dodatni o  $1,15 RT/(\alpha_a n_a V) = 0,030/\alpha_a n_a V$  w temperaturze 298 K.

Po przeprowadzeniu pomiarów woltamperometrycznych przy różnych szybkościach zmiany potencjału można otrzymać wartości iloczynów  $\alpha_a n_a$  lub  $\alpha_c n_c$  ze współczynnika kierunkowego liniowej zależności  $E_p$  lub  $E_{p/2}$  od  $\ln v$  lub  $\log v$ . Niekiedy korzysta się też w tym celu z różnicy potencjałów piku i połowy piku prądowego na podstawie zależności otrzymanych przez odjęcie równania 11a od 10a lub 11b od 10b:

## Wykonanie ćwiczenia

### Odczynniki

roztwór chlorku potasu o stężeniu  $c(\text{KCl}) = 1.0 \text{ mol/l}$

roztwór kwasu chlorowego(VII) o stężeniu  $c(\text{HClO}_4) = 1.0 \text{ mol/l}$

roztwór Fe(III)/Fe(II) (w  $\text{HClO}_4$ ,  $1.0 \text{ mol/l}$ ) o stężeniu  $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$

roztwór  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (w  $\text{KCl}$ ,  $1.0 \text{ mol/l}$ ) o stężeniu  $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$

### Aparatura i sprzęt laboratoryjny

naczynko woltamperometryczne z elektrodami.

pipety wielomiarowe (1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml)

potencjostat typu EmSTAT z oprogramowaniem PSTrace i laptop

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu redoks układu Fe(III)/Fe(II) w  $1 \text{ mol/l HClO}_4$  ( $E^0_f = 0,771 \text{ V}$  wzgl. NEW) oraz układu  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  w  $1 \text{ mol/l KCl}$ , ( $E = 0,466 \text{ V}$  względem NEW), na elektrodzie Pt, przy zastosowaniu techniki woltamperometrii cyklicznej.

Według danych literaturowych [8], gęstość standardowego prądu wymiany w pierwszym z układów z elektrodą Pt wynosi  $j_\infty = 0,23 \text{ A cm}^{-2}$ , a w drugim  $j_\infty = 5 \text{ A cm}^{-2}$ . Pomiary zależności natężenia prądu (I) od potencjału elektrody badanej (E) przy różnych szybkościach zmiany potencjału ( $v$ ) należy przeprowadzić przy pomocy potencjostatu Emstat, dla kilku roztworów o stałym stosunku lecz o różnych wartościach stężenia postaci utlenionej i zredukowanej badanych jonów. Pomiar należy wykonać w trójelektrodowym naczynku elektrochemicznym, gdzie elektrodą roboczą (WE) jest elektroda Pt (o znanej powierzchni geometrycznej  $0,0314 \text{ cm}^2$ ), elektrodą pomocniczą (CE) o znacznie większej powierzchni jest drut Pt a elektrodą odniesienia jest nasyciona elektroda kalomelowa (NEK).

### Przygotowanie roztworów

1. Na początku zajęć prowadzący laboratorium decyduje dla którego układu redoks należy wykonać pomiary ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ).
2. Z wyjściowego roztworu wzorcowego zawierającego układ redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (w  $\text{HClO}_4$ ,  $c=1.0 \text{ mol/l}$ ) o stężeniu  $10^{-2} \text{ mol/l}$  przygotować w 4 kolbkach (10 ml) roztwory wzorcowe o stężeniach  $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Roztwory w kolbkach uzupełnić do kreski roztworem  $\text{HClO}_4$  o stężeniu  $c=1.0 \text{ mol/l}$ .

**Tab. 2.** Objętości (V) wyjściowego roztworu wzorcowego zawierającego układ redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (w  $\text{HClO}_4$ ,  $c=1.0 \text{ mol/l}$ ) o stężeniu  $10^{-2} \text{ mol/l}$  oraz roztworu  $\text{HClO}_4$  o stężeniu  $1.0 \text{ mol/l}$  dodane w celu sporządzenia kolejnych roztworów wzorcowych o stężeniach  $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

numer kolbki r-ru wzorcowego $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ( $10^{-2} \text{ mol/l}$ )	1	2	3	4
Stężenie r-ru wzorcowego $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ( $10^{-2} \text{ mol/l}$ )	$7.5 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
V r-ru wzorcowego $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ( $10^{-2} \text{ mol/l}$ ) (ml)				
V r-ru $\text{HClO}_4$ ( $1.0 \text{ mol/l}$ ) (ml)				



lub:

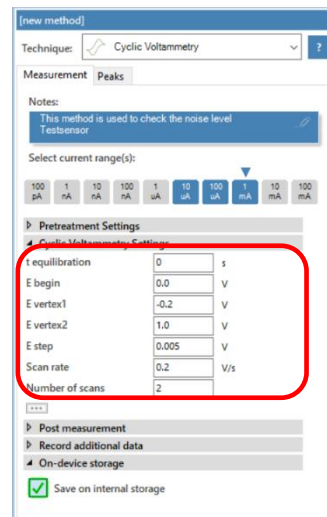
3. Z wyjściowego roztworu wzorcowego zawierającego układ redoks  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (w  $\text{KCl}$ ,  $c=1.0 \text{ mol/l}$ ) o stężeniu  $10^{-2} \text{ mol/l}$  przygotować w 4 kolbkach (10 ml) roztwory wzorcowe o stężeniach  $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Roztwory w kolbkach uzupełnić do kreski roztworem  $\text{KCl}$  o stężeniu  $c=1.0 \text{ mol/l}$ .

**Tab. 3.** Objętości ( $V$ ) wyjściowego roztworu wzorcowego zawierającego układ redoks  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (w  $\text{KCl}$ ,  $1.0 \text{ mol/l}$ ) o stężeniu  $10^{-2} \text{ mol/l}$  oraz roztworu  $\text{KCl}$  o stężeniu  $1.0 \text{ mol/l}$  dodane w celu sporządzenia kolejnych roztworów wzorcowych o stężeniach  $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

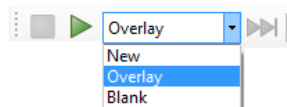
numer kolbki r-ru wzorcowego redoks $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ( $10^{-2} \text{ mol/l}$ )	1	2	3	4
Stężenie przygotowywanego r-ru wzorcowego redoks $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ( $\text{mol/l}$ )	$7.5 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
$V$ r-ru wzorcowego redoks $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ( $10^{-2} \text{ mol/l}$ ) (ml)				
$V$ r-ru $\text{KCl}$ o stężeniu $1.0 \text{ mol/l}$ (ml)				

4. Do czystego i suchego naczynka woltamperometrycznego przenieść 10 ml ml roztworu wzorcowego zawierającego układ redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (w  $\text{HClO}_4$ ,  $c=1.0 \text{ mol/l}$ ) o stężeniu  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .
5. Naczynko zamontować w statywie.
6. Do teflonowej pokrywy naczynka elektrochemicznego wprowadzić kolejno: nasyconą elektrodę kalomelową (opłukaną wodą destylowaną i osuszoną bibułą), platynową elektrodę roboczą i platynową elektrodę pomocniczą.
7. Elektrody połączyć z zaciskami przewodów oznaczonych następującymi literami: nasyconą elektrodę kalomelową z zaciskiem oznaczonym literką **R (kolor niebieski)** platynową elektrodę roboczą z zaciskiem oznaczonym literką **W (kolor czerwony)** platynową elektrodę pomocniczą z zaciskiem oznaczonym literką **A (kolor czarny)**
8. Włączyć laptop a następnie oprogramowanie **PSTrace**
9. Po uruchomieniu oprogramowania połączyć potencjostat **EmStat** z laptopem:
  - a. W górnym prawy oknie **MODE** ustawić pracy programu **Scientific**. W module **Connection** należy kliknąć przycisk **Connect** wtedy komputer połączy się z potencjostatem. Jeśli komputer połączy się z potencjostatem prawidłowo cały moduł **Connection** zostanie ukryty.
  - b. W module **[new method]** w oknie **Technique** wybrać technikę pomiarową **Cyclic voltammetry**. Poniżej w module **Measurement** pojawią się okna do wprowadzenia parametrów pomiaru, takich jak potencjały szybkość zmian potencjału itp.
10. W Sekcji **Select current range(s)** wybrać odpowiedni zakres wartości prądów jakie będą mierzone. W tym przypadku pomiar jest ustawiony w zakresach prądu **10 $\mu\text{A}$ , 100 $\mu\text{A}$  i 1mA**.
11. Poniżej w sekcji **Cyclic Voltammetry Settings** ustawić parametry pomiaru:

$t_{\text{equilibration}} = 3 \text{ s}$   
 $E_{\text{begin}} = 0.2 \text{ V}$   
 $E_{\text{vertex1}} = 1 \text{ V}$   
 $E_{\text{vertex2}} = 0.1 \text{ V}$   
 $E_{\text{step}} = 0.005 \text{ V}$   
 $\text{Scan rate} = 0.1 \text{ V/s}$   
 $\text{Number scans} = 2$



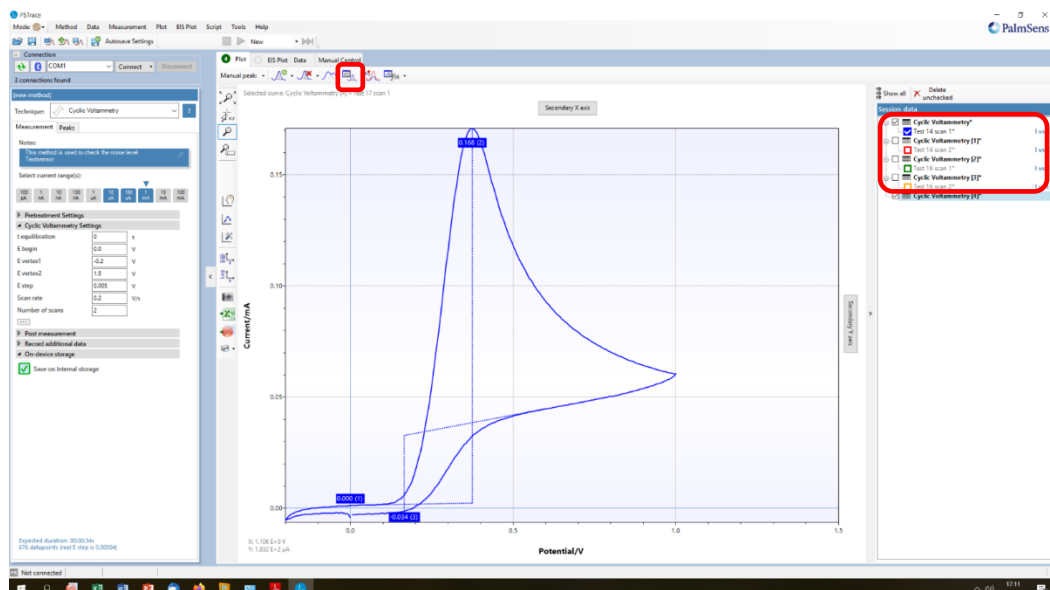
## 12. Wykonać pomiar



Pomiary można uruchamiać i zatrzymywać za pomocą przycisków na pasku narzędzi pomiarowych lub w menu **Pomiar**. W oknie obok przycisku **Start** wybrać opcję **Overlay**, zmierzona krzywa zostanie dodana do istniejących krzywych na wykresie.

13. Wykonane pomiary zapisać za pomocą polecenia **Save data**. W oknie, które zostanie otwarte można wybierać po przez zaznaczenie, które dane zapisujemy do pliku.

14. Odczytać wartości potencjału i natężenia prądu otrzymanego sygnału. W tym celu należy wybrać odpowiednią krzywą i nacisnąć ikonę **Automatic data**



15. Zarejestrować kolejne woltamperogramy przy następujących szybkościach zmian potencjału (zmiana w menu programu):  $v = 0,01 \text{ V/s}$ ,  $0,02 \text{ V/s}$ ,  $0,05 \text{ V/s}$ ,  $0,075 \text{ V/s}$ ,  $0,1 \text{ V/s}$ ,  $0,3 \text{ V/s}$ .
16. Wyżej wymienioną procedurę powtórzyć dla pozostałych przygotowanych roztworów wzorcowych zawierających układ redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  o stężeniach:  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,

### Opracowanie wyników.

1. Z anodowej i katodowej części krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych przy różnych szybkościach zmiany potencjału elektrody badanej w roztworach o różnym stężeniu postaci Red i Oks, lecz przy zachowaniu ich stałego stosunku, odczytać wartości natężenia prądu w maksimum piku, potencjały odpowiadające tym maksimum i potencjały połowy piku. Parametry te zapisać w tabeli 4:

**Tab. 4.** Zestawienie wyników pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej.

stężenie postaci Oks i Red $\text{mol dm}^{-3}$	szybkość zmiany potencjału $v \text{ [V/s]}$	$E_{ap}$ V	$E_{ap/2}$ V	$E_{cp}$ V	$E_{cp/2}$ V	$E_{ap}-E_{cp}$ V	$E_{ap}-E_{ap/2}$ V	$E_{cp}-E_{cp/2}$ V	$I_{ap}$ mA	$I_{cp}$ mA
$c_1$	$v_1$									
...	...									
itd.	$v_n$									
$c_2$	$v_1$									
...	...									
	$v_n$									
$c_3$	$v_1$									
...	...									
	$v_n$									

2. Analizując otrzymane dane na podstawie równań 3 i 4 oraz 12a i 12b ustalić naturę etapu określającego szybkość badanych procesów elektrotleniania i elektrodukcji w warunkach eksperymentu.

$$E_{a,p} - E_{c,p} = 2,22 \frac{RT}{nF} \approx \frac{0,057}{n} \text{ [V]} \quad \text{przy } T = 298\text{K} \quad (3)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \frac{RT}{nF} \approx \frac{0,0565}{n} \text{ [V]} \quad \text{przy } T = 298\text{K} \quad (4)$$

$$E_{a,p} - E_{a,p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha_a n_a F} = \frac{0,048}{\alpha_a n_a} [\text{V}] \text{ przy } T = 298 \text{ K} \quad (12a)$$

$$|E_{c,p} - E_{c,p/2}| = -1,857 \frac{RT}{\alpha_c n_c F} = -\frac{0,048}{\alpha_c n_c} [\text{V}] \text{ przy } T = 298 \text{ K} \quad (12b)$$

3. Obliczyć  $E_f^0$  korzystając z wzoru 6 i z równania Nernsta.

$$E_f^0 \approx (E_{a,p} + E_{c,p}) / 2 \quad (6)$$

- Określić zakresy szybkości zmiany potencjału ( $v$ ), w których badany proces można zaliczyć do procesów kinetycznie odwracalnych lub nieodwracalnych.
- W przypadku procesów kinetycznie nieodwracalnych sporządzić wykres przedstawiający potencjał anodowego i/lub katodowego piku prądowego ( $E_{ap}$  lub  $E_{cp}$ ), względnie potencjał połowy odpowiedniego piku ( $E_{ap/2}$  lub  $E_{cp/2}$ ), w funkcji logarytmu z szybkości zmiany potencjału.
- Biorąc pod uwagę równania 10a i 10b oraz 11a i 11b, ze współczynnika kierunkowego otrzymanych liniowych zależności wyznaczyć wartości iloczynów  $\alpha_a n_a$  i  $\alpha_c n_c$ .

$$E_{a,p} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ -0,78 + \ln k_s - \ln \left[ D_{\text{Red}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [\text{V}] \quad (10a)$$

$$E_{c,p} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ 0,78 - \ln k_s + \ln \left[ D_{\text{Oks}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [\text{V}] \quad (10b)$$

$$E_{a,p/2} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ \ln k_s - \ln \left[ D_{\text{Red}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] + 1,078 \right\} [\text{V}] \quad (11a)$$

$$E_{c,p/2} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ -\ln k_s + \ln \left[ D_{\text{Oks}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] - 1,078 \right\} [\text{V}] \quad (11b)$$

- Przedstawić na wykresie zależności  $I_{a,p}$  oraz  $I_{c,p}$  od pierwiastka kwadratowego z szybkości zmiany potencjału ( $v$ ) i przy pomocy metody regresji liniowej obliczyć współczynnik dyfuzji jonów uczestniczących w procesie utleniania i redukcji w badanym układzie.
- Na podstawie równania 7 dla procesu odwracalnego:

$$\begin{aligned}
 |I_p| &= 0,4463 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} = \\
 &= 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{przy } T = 298\text{K}
 \end{aligned} \tag{7}$$

a z równania 9a i 9b dla procesu nieodwracalnego:

$$\begin{aligned}
 I_{a,p} &= 0,496 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n \cdot (\alpha_a n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Red}}^0 \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \\
 &= 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha_a n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Red}}^0 \cdot D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{przy } T = 298 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{9a}$$

$$\begin{aligned}
 |I_{c,p}| &= 0,496 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n \cdot (\alpha_c n_c)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Oks}}^0 \cdot D_{\text{Oks}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \\
 &= 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha_c n_c)^{1/2} \cdot A \cdot c_{\text{Oks}}^0 \cdot D_{\text{Oks}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{przy } T = 298 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{9b}$$

9. Przy znanej wartości formalnego potencjału standardowego badanych układów  $E_f^0$  na podstawie równań 10a i 10b względnie 11a i 11b właściwych dla nieodwracalnych procesów utleniania i redukcji, wyznaczyć standardową stałą szybkości  $k_s$ .

$$E_{a,p} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ -0,78 + \ln k_s - \ln \left[ D_{\text{Red}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [\text{V}] \tag{10a}$$

$$E_{c,p} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ 0,78 - \ln k_s + \ln \left[ D_{\text{Oks}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [\text{V}] \tag{10b}$$

lub

$$E_{a,p/2} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ \ln k_s - \ln \left[ D_{\text{Red}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] + 1,078 \right\} [\text{V}] \tag{11a}$$

$$E_{c,p/2} = E_f^0 - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ -\ln k_s + \ln \left[ D_{\text{Oks}}^{1/2} \left( \frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] - 1,078 \right\} [\text{V}] \tag{11b}$$

10. Następnie korzystając z równań 16a i 16b określić stałe szybkości przy potencjale równym zero względem elektrody odniesienia  $k_{\text{Oks}, E=0}^0 = i k_{\text{Red}, E=0}^0$

$$E_{a,p} = 0,78 \frac{RT}{\alpha_a n_a F} - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \ln \frac{k_{Oks,E=0}^{\circ}}{D_{Red}^{1/2}} + \frac{RT}{2\alpha_a n_a F} \ln \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right) \quad [V] \quad (16a)$$

$$E_{c,p} = -0,78 \frac{RT}{\alpha_c n_c F} + \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \ln \frac{k_{Red,E=0}^{\circ}}{D_{Ox}^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha_c n_c F} \ln \left( \frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right) \quad [V] \quad (16b)$$

11. Jednocześnie sprawdzić zależność  $\ln I_{a,p}$  od  $(E_{a,p} - E_f^{\circ})$  i  $\ln I_{c,p}$  od  $(E_{c,p} - E_f^{\circ})$  przy rosnącej szybkości zmiany potencjału,  $v$  (równania 14a i 14b).

$$I_{a,p} = 0,227 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_{Red}^{\circ} \cdot k_s \cdot \exp \left[ \frac{\alpha_a n_a F}{RT} (E_{a,p} - E_f^{\circ}) \right] \quad (14a)$$

$$|I_{c,p}| = 0,227 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_{Oks}^{\circ} \cdot k_s \cdot \exp \left[ -\frac{\alpha_c n_c F}{RT} (E_{c,p} - E_f^{\circ}) \right] \quad (14b)$$

i w liniowym zakresie tej zależności opisanej ogólnym równaniem  $y = ax + b$  z parametru  $b$  obliczyć wartość standardowej stałej szybkości,  $k_s$  (z wartości współczynnika kierunkowego prostej względem osi odciętych wynika wartość iloczynu  $\alpha_a n_a$  i  $\alpha_c n_c$ ).

### Środki ostrożności

1. W trakcie wykonywania ćwiczenia Studenci powinni nosić okulary i odzież ochronną.
2. Roztworów nie należy wdychać i pipetować ustami.
3. Identyfikacja zagrożeń:
  - roztwór kwasu chlorowego(VII) działają szkodliwie na skórę i po połknięciu, wywołują oparzenia
  - roztwory KCl, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] i K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] działają szkodliwie po połknięciu,
  - pozostałe roztwory wykorzystywane w ćwiczeniu nie zostały sklasyfikowane jako niebezpieczne.

### Pierwsza pomoc:

- w razie kontaktu ze skórą: spłukać dużą ilością wody.
- w razie kontaktu z oczami: przepłukać dużą ilością wody, przy szeroko otwartej powiece, usunąć soczewki kontaktowe jeśli są.
- w przypadku wystąpienia podrażnień skontaktować się z lekarzem.
- w razie spożycia: przepłukać usta wodą, podać do wypicia niewielką ilość wody i skontaktować się z lekarzem.