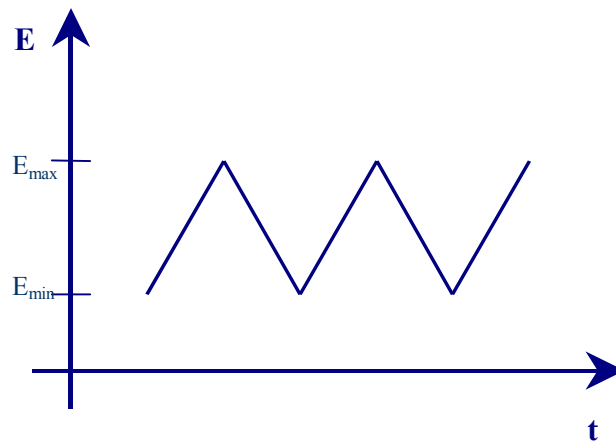


Podstawy elektrochemii i korozji

Ćwiczenie 3 i 4

Woltamperometria cykliczna

Woltamperometria cykliczna jest metodą w której elektrody robocza i pomocnicza są polaryzowane potencjałem liniowo zmieniającym się w czasie. Przebieg potencjału rozpoczyna się od E_{\min} do E_{\max} i umożliwia badaniu procesów utlenienia. Następnie polaryzujemy elektrody przebiegiem potencjału od E_{\max} do E_{\min} i umożliwia to badanie procesów przeciwnych, czyli procesów redukcji. Taki cykl polaryzacji może być powtarzany wielokrotnie i jest on przedstawiony na rysunku 1.



Rys. 1 Zależność liniowo zmiennego napięcia od czasu, wykorzystywanego w woltamperometrii cyklicznej.

Cykliczne krzywe woltamperometryczne procesów przeniesienia ładunku charakteryzują następujące parametry:

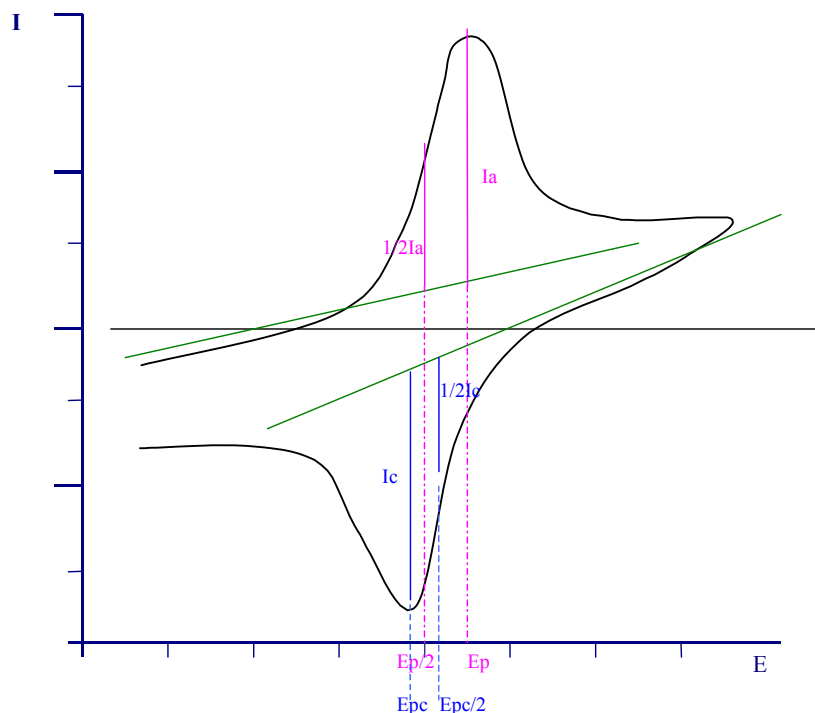
- E_{pa} , E_{pc} – anodowy i katodowy potencjał pikowy;
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$ – anodowy i katodowy potencjał połowy pikowy;
- I_a , I_c – anodowy i katodowy prąd pikowy;
- $I_{a/2}$, $I_{c/2}$ – anodowy i katodowy prąd połowy pikowy.

Wykres typowej krzywej woltamperometrycznej i sposób odczytywania z niej powyższych parametrów przedstawia rysunek 2.

Wszystkie wymienione parametry spełniają określone zależności, dzięki którym można charakteryzować badane procesy pod względem ich odwracalności oraz w przypadkach bardziej złożonych wnioskować o rodzajach mechanizmów.

Różnica potencjałów pików określa czy proces jest odwracalny, nieodwracalny czy quasi-odwracalny. Jeśli spełniona jest poniższa zależność to proces jest odwracalny.

$$E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,058}{n} \text{ [V]} \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (1)$$



Rys. 2 Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna procesu utlenienia i redukcji z zaznaczonym sposobem odczytywania parametrów.

Dla reakcji jednoelektronowej ($n=1$) różnica powinna wynosić 0.058V dla procesu odwracalnego, od 0.060V do 0.1V dla procesu quasi-odwracalnego i powyżej 0.1V dla procesu nieodwracalnego.

Potencjały pików umożliwiają wyznaczenie w prosty sposób potencjału formalnego badanego układu.

$$E_f^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (2)$$

Potencjały pików i połowy pików dla procesów odwracalnych związane są następującą zależnością.

$$E_{p/2} - E_p = \frac{0.0565}{n} [\text{V}] \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (3)$$

Istnieje także zależność między potencjałami pików woltamperometrycznych a polarograficznym potencjałem półfali badanego układu.

$$E_{p,k} = E_{1/2} - \frac{0,0285}{n} \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (4)$$

$$E_{p,a} = E_{1/2} + \frac{0,0285}{n} \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (5)$$

W praktyce potencjał $E_{1/2}$ wyznacza się dla wartości $i = 0,85 i_p$.

Wartość prądu piku reakcji elektrodowej przebiegającej w warunkach dyfuzji (tzn. nie mieszamy roztworu, elektroda robocza pozostaje nieruchoma, zapewniona jest symetria pola elektrycznego w układzie elektroda robocza - elektroda pomocnicza i skompensowany jest omowy spadek potencjału w obszarze elektroda odniesienia - elektroda robocza) dla reakcji odwracalnej opisuje równanie Randlesa-Sevèika:

$$i_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} cv^{1/2} \quad (6)$$

gdzie: i_p - podane w miliamperach [mA],
 n - liczba elektronów w procesie elementarnym,
 A - pole powierzchni elektrody [cm²],
 D - współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej [cm²·s⁻¹],
 c - stężenie substancji elektroaktywnej [mmol·dm⁻³],
 v - szybkość zmian potencjału polaryzacji [V·s⁻¹].

Wykonanie ćwiczeń

Uwaga! Do wykonania ćwiczeń potrzebne będą: linijka, gumka, ołówek.

1 Z krzywych woltamperometrycznych dla roztworów K₄[Fe(CN)₆] + K₃[Fe(CN)₆] odczytać następujące parametry:

- potencjał anodowy E_a ,
- prąd anodowy i_a ,
- potencjał katodowy E_k ,
- prąd katodowy i_k ,

2 Obliczyć $\Delta E = E_a - E_c$ oraz i_a/i_k i E_f^0 .

3 Wykonać wykresy zależności $i_a = f(\sqrt{v})$, $i_a = f(c)$ dla $v = 200 \text{ mV/s}$, $E_a = f(c)$, $E_k = f(c)$, $\Delta E = f(c)$

4 Z krzywych woltamperometrycznych dla roztworów chromu (III) odczytać następujące parametry:

- potencjał anodowy E_a ,
- potencjał katodowy E_k ,
- prąd katodowy i_k ,

5 Obliczyć $\Delta E = E_a - E_c$

6 Wykonać wykresy zależności $i_a = f(\sqrt{v})$, $E_a = f(c)$, $E_k = f(c)$

Literatura do ćwiczenia nr 6

1. Wykłady z podstaw elektrochemii i korozji – wykład 6
2. H.Scholl, T. Błaszczyk, P.Krzyczmonik, "Elektrochemia. Zarys teorii i praktyki", Wyd. U Ł, 1998
3. I.Koryta, I.Dvorak, V.Bohackowa, "Elektrochemia", PWN, 1980.