



KINETYKA PROCESÓW ELEKTRODOWYCH

**Zastosowanie metody cyklicznej chronowoltamperometrii
w analizie parametrów kinetycznych procesów elektROUTLENIA
i elektrowREDUKCJI w układzie Fe^{3+} , Fe^{2+} i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$**

(Chemia Fizyczna II)

Maria Bełtowska-Brzezinska

Wydział Chemii UAM



Poznań 2010

Zagadnienia:

Kinetyka procesów elektrodowych w warunkach dyfuzji liniowej. Podstawy teoretyczne chronowoltamperometrii cyklicznej. Zastosowanie chronowoltamperometrii w badaniach kinetyki procesów elektrodowych i w oznaczeniach analitycznych.

1. Wprowadzenie.

Najprostsze procesy elektrodowe, typu $Oks + ne = Red$, w których uczestniczy forma utleniona (Oks) i zredukowana (Red) można podzielić na trzy etapy. Są to:

1. transport substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody na drodze dyfuzji lub konwekcji,
2. przeniesienie ładunku przez granicę faz,
3. transport dyfuzyjny lub konwekcyjny produktów reakcji elektrodowej w głąb roztworu.

Szybkość przeniesienia ładunku (v_e) jest dla danego układu wielkością charakterystyczną, niezmienną przy stałym potencjale elektrody. Natomiast o szybkości transportu masy (v_D) można decydować odpowiednio dobierając wartość parametru kinetycznego charakterystycznego dla metody eksperymentalnej: szybkości zmiany potencjału elektrody ($v = dE/dt$) w metodzie chronowoltamperometrycznej, prędkości kątovej (ω) w metodzie wirującego dysku, czasu przejścia (τ) w chronopotencjometrii, czasu trwania kropli (t) w polarografii.

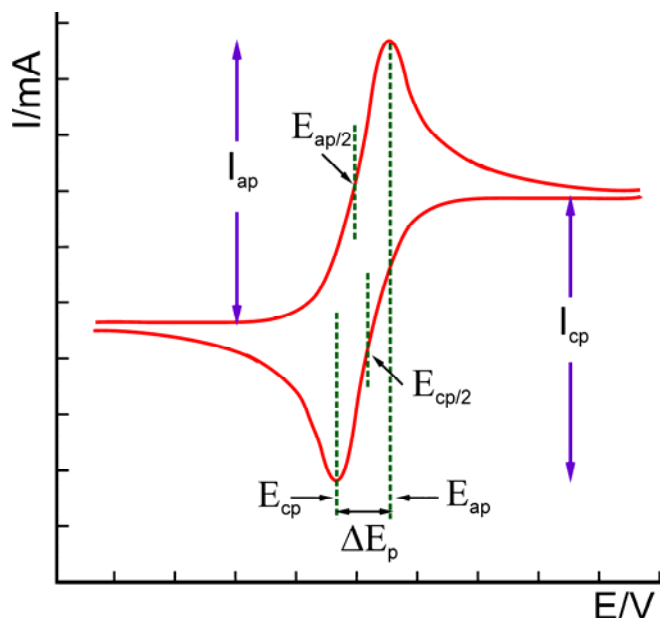
O ogólnej szybkości całego procesu elektrodowego decyduje jego najwolniejszy etap. W przypadku wymienionych wyżej prostych procesów elektrodulenia i elektroredukcji jest to transport substratu do elektrody, jeżeli jego szybkość jest znacznie mniejsza od szybkości przeniesienia ładunku. W odwrotnych warunkach o szybkości całego procesu decyduje etap przeniesienia ładunku.

Jeżeli przeniesienie ładunku przez granicę faz zachodzi z dużą szybkością (większą od szybkości transportu) a potencjał elektrody niewiele się różni od odwracalnego potencjału elektrody, to można przyjąć w przybliżeniu, że układ znajduje się w stanie równowagi i stosunek stężeń formy utlenionej i zredukowanej przy powierzchni elektrody, $c_{Oks}(0,t)$ i $c_{Red}(0,t)$, jest opisany przez równanie Nernsta: $E = E_f^0 + (RT/nF) \ln[c_{Oks}(0,t)/c_{Red}(0,t)]$, wyprowadzone przy założeniu termodynamicznej odwracalności procesu elektrodowego, w którym E_f^0 jest potencjałem w przypadku jednakowego stężenia formy utlenionej i zredukowanej. W takim przypadku mówi się o procesie odwracalnym. Dopiero odpowiednia zmiana warunków eksperymentu zwiększająca znacznie szybkość transportu masy może spowodować, że to szybkość przeniesienia ładunku determinuje ogólną szybkość procesu elektrodowego. Stężenia elektroaktywnych reagentów przy powierzchni elektrody różnią się wówczas od wartości równowagowych przewidywanych na podstawie równania Nernsta i proces elektrodowy określany jest mianem nieodwracalnego. Z kolei proces elektrodowy przebiegający przy porównywalnej szybkości transportu masy i szybkości przeniesienia ładunku jest nazywany *quasi*-odwracalnym.

Informacje o kinetyce i mechanizmie procesów elektrodowych można uzyskać między innymi przy zastosowaniu metody cyklicznej chronowoltamperometrii. W metodzie tej rejestrowane jest natężenie prądu płynącego przez obwód podczas gdy potencjał (E) elektrody badanej (mierzony względem elektrody odniesienia) zmieniany jest liniowo w czasie, w sposób cykliczny między dwiema wartościami. Jedna z nich może być bardziej ujemna, a druga bardziej dodatnia w stosunku do formalnego potencjału standardowego badanego układu (E_f^0). Zależność między natężeniem prądu (I) płynącego przez elektrodę badaną a jej potencjałem (E) przy zadanych wartościach szybkości zmiany potencjału (v) w warunkach stacjonarnego roztworu, o znanym składzie i stężeniu, przedstawiają tzw. krzywe chronowoltamperometryczne $I = f(E)$, o kształcie pików związanych z procesem elektrodulenia (anodowych) i/lub z procesem elektroredukcji (katodowych) – patrz rys.1.

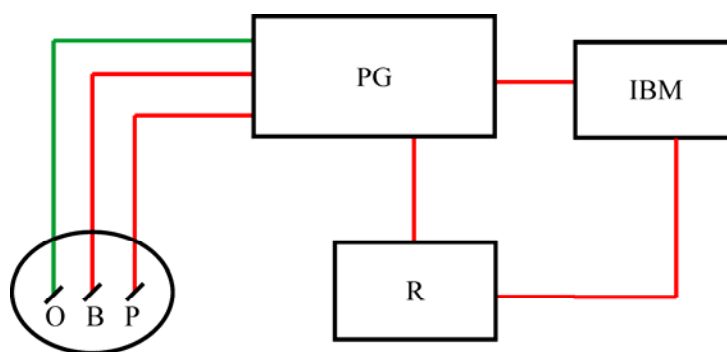
Przepływ prądu przez elektrodę badaną pojawia się w momencie rozpoczęcia procesu elektrootleniania lub elektrodukcji wtedy, kiedy w wyniku liniowej zmiany potencjału elektrody zostanie przekroczony potencjał równowagowy danego układu, odpowiednio w kierunku dodatnim lub ujemnym. Jeżeli początkowo o szybkości całego procesu decyduje szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz, to natężenie prądu płynącego przez elektrodę badaną jest najpierw liniową, a następnie eksponencjalną funkcją jej potencjału. Gdy jednak w wyniku dalszej zmiany potencjału elektrody wzrośnie na tyle szybkość przeniesienia ładunku, że ulega ona zrównaniu i następnie staje się większa od szybkości dyfuzyjnego transportu substratu z głębi roztworu do elektrody, to wówczas na krzywych chronowoltamperometrycznych występuje maksimum natężenia prądu (pik prądowy). Spadek natężenia prądu po przekroczeniu maksimum wynika ze zmniejszania się powierzchniowego stężenia substancji elektroaktywnej.

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



Rys.1. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna w warunkach jednakowego stężenia formy utlenionej i zredukowanej w roztworze podstawowym.

Jak widać na rys. 2, pomiary metodą woltamperometrii cyklicznej przeprowadza się w układzie trzech elektrod: elektrody badanej (EB), elektrody odniesienia (EO) i elektrody pomocniczej (EP), umieszczonych w naczyniu zawierającym roztwór elektrolitu podstawowego i substancji elektroaktywnych. Cykliczną zmianę potencjału elektrody badanej między wybranymi wartościami, z zadaną szybkością, zapewnia potencjostat sterowany przebiegiem trójkątnym z generatora programującego. W nowoczesnej aparaturze sygnały tego ostatniego są sterowane przez komputer. Krzywe chronowoltamperometryczne, przedstawiające zależność między natężeniem prądu a potencjałem elektrody badanej przy różnych szybkościach zmiany potencjału (v) mogą być zapisywane bezpośrednio na rejestratorze XY lub przekazywane poprzez interfejs do komputera, umożliwiające gromadzenie i przechowywanie oraz przeprowadzenie analizy danych eksperymentalnych.



Rys. 2. Schemat blokowy układu pomiarowego: PG – potencjostat + generator, IBM – komputer sterujący sygnałami, R – interfejs analogowo-cyfrowy do komputera (IBM) lub rejestrator XY, B – elektroda badana, O – elektroda odniesienia, P – elektroda pomocnicza.

1.1. Odwracalny proces elektrodowy w warunkach dyfuzji liniowej.

W gałęzi katodowej krzywej chronowoltamperometrycznej otrzymanej w przypadku procesu elektrodowego charakteryzującego się większą szybkością etapu przeniesienia elektronu niż dyfuzji substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody (określanego jako odwracalny), występuje maksimum prądowe przy potencjale ($E_{c,p}$) o $1,11 \cdot RT/F$ [V] bardziej ujemnym od polarograficznego potencjału półfali ($E_{1/2}$). Ten ostatni jest równy formalnemu potencjałowi standardowemu (E_f^o) jeżeli współczynniki dyfuzji formy Oks i Red mają zbliżone wartości: $E_{1/2} = E_f^o + (RT/nF) \cdot \ln(D_{Red} / D_{Oks})^{1/2}$. Z kolei potencjał odpowiadający maksimum prądowemu w gałęzi anodowej ($E_{a,p}$) jest bardziej dodatni o $1,11 \cdot RT/F$ [V] od $E_{1/2}$. Wymienione zależności ujmują równania podane przez Nicholsona i Shaina [1]:

$$E_{a,p} = E_{1/2} + 1,11 \frac{RT}{nF} \text{ [V]} \quad (1a)$$

$$E_{c,p} = E_{1/2} - 1,11 \frac{RT}{nF} \text{ [V]} \quad (1b)$$

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

W praktyce, w celu sprawdzenia czy badany proces jest odwracalny określa się zwykle różnicę między potencjałem piku prądowego (E_p) a potencjałem połowy piku ($E_{p/2}$), względnie różnicę potencjałów piku anodowego i katodowego. Dla procesu odwracalnego różnice te opisują następujące wyrażenia:

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,20 \frac{RT}{nF} \approx \frac{0,0565}{n} \text{ [V] przy } T = 298K \quad (2)$$

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

Jeżeli powyższe zależności są spełnione, to wyznaczenie stałej szybkości etapu przeniesienia elektronu nie jest możliwe. Jednak z wartości natężenia prądu piku łatwo jest wyznaczyć współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej przy znanym jej stężeniu w głębi roztworu, lub odwrotnie.

Bezwzględną wartość natężenia prądu piku prądowego (I_p [A]) właściwego dla procesu odwracalnego (zarówno elektrotleniania jak i elektroredukcji) w warunkach dyfuzji liniowej opisuje równanie Randlesa-Sevcika [2,3]:

$$I_p = 0,446 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \text{ [A]} \quad (4)$$

$$I_p = 2,7 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \text{ [A]} \text{ przy } T = 298\text{K} \quad (4a)$$

Jak widać, wielkość maksimum prądowego zależy od liczby elektronów wymienianych w procesie elektrodowym (n), od powierzchni elektrody (A [cm^2]) i stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu (c^0 [mol cm^{-3}]) a także od pierwiastka kwadratowego ze współczynnika dyfuzji substancji elektroaktywnej (D [cm^2/s]) i z szybkości zmian potencjału (v [V/s]). Jest więc oczywiste, że metoda cyklicznej woltamperometrii jest użyteczna między innymi w rozwiązywaniu problemów analitycznych.

Z obustronnego podzielenia równania 4 i 4a przez liczbę elektronów, stałą Faradaya, powierzchnię elektrody i stężenie elektroaktywnego reagenta w roztworze wynikają wzory określające stałą szybkości dyfuzyjnego transportu masy (k_D [cm/s]) w warunkach pomiarów chronowoltamperometrycznych, dla elektrod w roztworach stacjonarnych układów red-oks:

$$k_D = 4,8 \cdot T^{-1/2} \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \text{ [cm/s]} \quad (5)$$

$$k_D = 2,82 \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \text{ [cm/s]} \text{ (przy } T=298\text{K)} \quad (5a)$$

Przykładowe wartości stałych szybkości dyfuzji (k_D) przy różnych szybkościach zmiany potencjału elektrody badanej w pomiarach chronowoltamperometrycznych, w warunkach dyfuzji liniowej w roztworze, przy założeniu $D = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $n = 1$, $A = 1 \text{ cm}^2$, $c^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ i $T = 298$, przedstawia tabela.

Tab. 1. Stałe szybkości dyfuzji przy różnych szybkościach zmiany potencjału elektrody badanej w metodzie chronowoltamperometrii 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	$8,5 \cdot 10^{-2}$

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

W praktyce dolna granica szybkości zmiany potencjału w metodzie chronowoltamperometrycznej nie powinna być mniejsza od $v = 0,002 \text{ V/s}$, a górna nie większa od $v = 100 \text{ V/s}$. 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.

1.2. Nieodwracalny proces elektrodowy.

Opis krzywych chronowoltamperometrycznych właściwych dla procesów elektrodowych charakteryzujących się znacznie mniejszą szybkością etapu przeniesienia elektronu w stosunku do szybkości etapu dyfuzji substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody (nazywanych nieodwracalnymi) przedstawili Nicholson i Shain [1]. Wpływ szybkości zmiany potencjału elektrody badanej (v) na wartość potencjałów (E_{ap} i E_{cp}), przy których występuje maksimum anodowego i katodowego piku prądowego (E_{ap} i E_{cp}) opisany został w takim przypadku przez następujące równania:

$$E_{a,p} = E_f^o - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ -0,78 + \ln k_s - \ln \left[D^{1/2} \left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} \text{ [V]} \quad (6a)$$

$$E_{c,p} = E_f^o - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ 0,78 - \ln k_s + \ln \left[D^{1/2} \left(\frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} \text{ [V]} \quad (6b)$$

gdzie: k_s – standardowa stała szybkości przeniesienia ładunku przy formalnym potencjale standardowym $E_f^o \approx [(E_{ap} + E_{cp})/2]$, α_a i $\alpha_c = (1 - \alpha_a)$ – odpowiednio katodowy i anodowy współczynnik przejścia elektronu, n_a i n_c – liczba elektronów uczestniczących w najwolniejszym etapie przeniesienia ładunku. Z kolei odpowiednie zależności dla potencjału połowy piku anodowego i katodowego mają postać:

$$E_{a,p/2} = E_f^o - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left\{ \ln k_s - \ln \left[D^{1/2} \left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} v \right)^{1/2} \right] + 1,078 \right\} \text{ [V]} \quad (7a)$$

$$E_{c,p/2} = E_f^o - \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left\{ -\ln k_s + \ln \left[D^{1/2} \left(\frac{\alpha_c n_c F}{RT} v \right)^{1/2} \right] - 1,078 \right\} \text{ [V]} \quad (7b)$$

Z równań 6a i 6b oraz 7a i 7b wynika, że wartości potencjałów E_p i $E_{p/2}$ tym bardziej różnią się od formalnego potencjału standardowego danego układu im wolniejszy jest etap przeniesienia ładunku i im większa jest szybkość zmiany potencjału (v). Wraz ze wzrostem wartości v potencjały te w procesie redukcji stają się coraz bardziej ujemne, a w procesie utleniania coraz bardziej dodatnie.

Po przeprowadzeniu pomiarów krzywych chronowoltamperometrycznych przy różnych szybkościach zmiany potencjału łatwo 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 $\ln v$. Często jednak określa się współczynniki przejścia elektronu z różnicy wartości potencjałów piku i połowy piku prądowego, na podstawie równań otrzymanych przez odjęcie równania 7a od 6a lub 7b od 6b:

$$E_{a,p} - E_{a,p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha_a n_a F} = \frac{0,048}{\alpha_a n_a} \text{ [V]} \text{ przy } T = 298 \text{ K} \quad (8a)$$

$$E_{c,p} - E_{c,p/2} = -1,857 \frac{RT}{\alpha_c n_c F} = -\frac{0,048}{\alpha_c n_c} \text{ [V]} \text{ przy } T = 298 \text{ K} \quad (8b)$$

Jeżeli znany jest formalny potencjał standardowy danego układu, to można skorzystać z równań (6) i (7) do wyznaczenia standardowej stałej szybkości (k_s). Stała ta decyduje 1) o wartości standardowego prądu wymiany przy potencjale standardowym, w warunkach jednomolowego stężenia formy utlenionej i zredukowanej w głębi roztworu: $I_{00} = nFAk_s c^o$ (gdzie c^o to stężenie standardowe) i tym samym 2) o wartości prądu wymiany (I_0) przy potencjale równowagi (E_r) w roztworach o różnym stężeniu elektroaktywnych reagentów red-oks:

$$I_0 = nFAk_s c_{Red}^{\alpha_a} c_{Oks}^{1-\alpha_a} (c^o)^{-1} = I_{00} c_{Red}^{\alpha_a} c_{Oks}^{1-\alpha_a} (c^o)^{-1}.$$

Alternatywą jest określenie stałych szybkości przy potencjale równym zero względem elektrody odniesienia (k_{Red}^0 i k_{Oks}^0) pod warunkiem, że znane są współczynniki dyfuzji formy Oks i/lub Red. Postępujemy tak w szczególności w przypadku układów o nieznaney wartości potencjału standardowego

Istotnym jest to, że wyznaczenie standardowej stałej szybkości, k_s , względnie stałych szybkości k_{Oks}^0 i k_{Red}^0 daje podstawę do przewidywania zmian stałej szybkości przeniesienia ładunku przez granicę faz przy kolejnych (rosnących lub malejących) wartościach potencjału elektrody, $k_{Oks,E}$ i $k_{Red,E}$. Parametry te powiązane są ze sobą następującymi zależnościami:

$$k_{Oks,E} = k_s \cdot \exp\left[\frac{\alpha_a n_a F (E - E_f^0)}{RT}\right] = k_{Oks,E=0}^0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha_a n_a F E}{RT}\right] \quad (9a)$$

$$k_{Red,E} = k_s \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_c n_c F (E - E_f^0)}{RT}\right] = k_{Red,E=0}^0 \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_c n_c F E}{RT}\right] \quad (9b)$$

Z kombinacji równań 6a i 9a oraz 6b i 9b otrzymujemy odpowiednio

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

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

Zauważamy, że analiza przesunięcia doświadczalnych wartości potencjałów pików przy różnych wartościach szybkości zmiany potencjału badanej elektrody, przeprowadzona w oparciu o równania 10a i 10b, pozwala na określenie stałych szybkości przy potencjale zerowym względem elektrody odniesienia k_{Oks}^0 i k_{Red}^0 . Parametry te można też wyznaczyć z zależności między wartością potencjałów połowy piku prądowego a szybkością zmiany potencjału, otrzymaną z kombinacji równań 7a i 9a oraz 7b i 9b.

Bezwzględna wartość natężenia prądu piku (I_p) występującego na krzywych chronowoltamperometrycznych w przypadku procesu elektrodowego o kinetyce kontrolowanej przez etap przeniesienia ładunku jest zależna zarówno od całkowitej liczby elektronów wymienianych w procesie elektrodowym (n) jak i od liczby elektronów uczestniczących w najwolniejszym etapie przeniesienia ładunku (n_a lub n_c) oraz od współczynnika przejścia elektronów (α_a lub α_c). Tak samo też jak w przypadku procesów odwracalnych, bezwzględna wartość I_p (wyrażana w amperach) rośnie wprost proporcjonalnie do powierzchni elektrody (A [cm^2]) i do stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu (c^0 [$mol\ cm^{-3}$]) oraz do pierwiastka kwadratowego ze współczynnika dyfuzji substancji elektroaktywnej (D [cm^2/s]) i z szybkości zmian potencjału (v)

$$I_p = 0,496 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n \cdot (\alpha n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad [A] \quad (11)$$

$$I_p = 3,0 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad [A] \quad \text{przy } T = 298K \quad (11a)$$

Łatwo można zauważyć, że współczynnik kierunkowy liniowej zależności I_p od $v^{1/2}$ przy nieodwracalnym przebiegu procesu elektrodowego będzie miał mniejszą wartość niż dla procesu odwracalnego. W obu typach procesów można jednak skorzystać z metody chronowoltamperometrii cyklicznej do wyznaczenia współczynnika dyfuzji (D) substancji utlenianych względnie redukowanych. Podczas jednak gdy dla obliczenia współczynnika dyfuzji w przypadku procesu odwracalnego wystarcza znajomość stężenia substancji elektroaktywnej w roztworze i powierzchni geometrycznej elektrody (równania 4 i 4a), to przy procesie nieodwracalnym należy ponadto uprzednio wyznaczyć współczynnik przejścia (α) właściwy dla

danego procesu redukcji lub utleniania, jak również należy poznać liczbę elektronów uczestniczących w najwolniejszym etapie procesu wieloelektronowego. Odchylenia od liniowej zależności między natężeniem prądu piku i pierwiastkiem kwadratowym z szybkości zmian potencjału pojawiają się wtedy, kiedy kinetykę procesu kontroluje jednocześnie szybkość przeniesienia ładunku i szybkość dyfuzji (procesy quasi-odwracalne) [2].

2. Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie parametrów kinetycznych dla procesów utleniania i redukcji w układzie Fe^{3+} , $\text{Fe}^{2+} + 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ ($E_f^0 = 0,771 \text{ V}$ względem standardowej elektrody wodorowej (SEW)) oraz w układzie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, ($E_f^0 = 0,466 \text{ V}$ względem SEW), na elektrodzie Pt lub Au, przy zastosowaniu metody cyklicznej woltamperometrii. Według danych literaturowych [4] gęstość standardowego prądu wymiany w pierwszym z układów z elektrodą Pt wynosi $j_{00} = 0,23 \text{ A cm}^{-2}$, a w drugim $j_{00} = 5 \text{ A cm}^{-2}$ [4].

Krzywe chronowoltamperometryczne (patrz rys. 1) odzwierciedlające zależność natężenia prądu (I) od potencjału elektrody badanej (E) przy różnych szybkościach zmiany potencjału (v) rejestrujemy korzystając z typowej aparatury (rys. 2) dla kilku roztworów o stałym stosunku lecz o różnych wartościach stężenia formy utlenionej i zredukowanej badanych jonów. Po ustaleniu natury etapu kontrolującego szybkość procesu elektrodowego w warunkach doświadczenia, przy zastosowaniu szerokiego zakresu szybkości zmiany potencjału elektrody badanej określamy wartość współczynnika dyfuzji jonów uczestniczących w procesie elektrotleniania i elektroredukcji, a w przypadku stwierdzenia kinetycznej nieodwracalności procesu wyznaczamy standardową stałą szybkości przeniesienia elektronu i stałe szybkości przy potencjale równym zeru względem elektrody odniesienia.

2.1. Aktywacja elektrody badanej i pomiar krzywych chronowoltamperometrycznych.

Przygotowujemy roztwory zawierające jony Fe^{3+} i Fe^{2+} o jednakowym stężeniu zmienianym w granicach $0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ w elektrolicie podstawowym, $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$. Taki sam zakres stężeń jest właściwy w przypadku układu Pt/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, dla którego elektrolitem podstawowym będzie $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$.

Po wprowadzeniu wybranego roztworu do trójkomorowego naczynia elektrolitycznego umieszcza się w nim elektrodę badaną (blaszka Pt lub Au o powierzchni geometrycznej 1 cm^2), elektrodę pomocniczą (siatka Pt lub Au) oraz nasyconą elektrodę kalomelową (NEK) z kluczem elektrolitycznym i kapilarą Luggina jako elektrodę odniesienia. Elektrody łączymy z odpowiednimi zaciskami potencjostatu wchodzącego w skład typowej aparatury (rys.2). Badany roztwór odpowietrzamy przepuszczając przez około 15 minut gaz obojętny (azot lub argon). Następnie przeprowadzamy aktywację badanej elektrody przez cykliczną zmianę jej potencjału między potencjałem wydzielania wodoru i tlenu, (np. w zakresie od -250 mV do 1400 mV względem NEK, z szybkością np. 1 V/s).

Przed rozpoczęciem właściwego pomiaru badany roztwór mieszamy przy pomocy gazu obojętnego przez 3 minuty, a po zamknięciu dopływu gazu odczekujemy około 3 minuty w celu wyeliminowania ewentualnego transportu masy na drodze konwekcji. Ten sposób postępowania, zachowany jest także między kolejnymi pomiarami. Po odczytaniu wartości potencjału równowagowego elektrody badanej względem elektrody odniesienia niezbędne jest wybranie odpowiedniego zakresu potencjałów, w którym liniowo w czasie, cyklicznie zmieniany będzie potencjał elektrody badanej (około $\pm 300 - 400 \text{ mV}$ względem E_f^0 badanego układu). Na przykład w przypadku układu: Pt/ Fe^{3+} , Fe^{2+} proponowany jest zakres od $E_- = +150 \text{ mV}$ do $E_+ = 950 \text{ mV}$ wzgl. NEK, a dla układu Pt/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ jest to zakres od $E_- = -150 \text{ mV}$ do $E_+ = 600 \text{ mV}$.

Następnie dla kilku roztworów o różnym stężeniu elektroaktywnych jonów (np. $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) rejestrujemy kolejne krzywe chronowoltamperometryczne w szerokim zakresie szybkości zmiany potencjału $v = 0,005 \text{ V/s}$, $0,01 \text{ V/s}$, $0,02 \text{ V/s}$, $0,05 \text{ V/s}$, $0,075 \text{ V/s}$, $0,1 \text{ V/s}$, 1 V/s , $2,5 \text{ V/s}$, 5 V/s itd.

2.2. Opracowanie wyników.

W anodowej i katodowej gałęzi krzywych chronowoltamperometrycznych zarejestrowanych przy różnych szybkościach zmiany potencjału elektrody badanej w roztworach o różnym stężeniu form Red i Oks, lecz przy zachowaniu ich stałego stosunku, odczytujemy wartości natężenia prądu w maksimum pików oraz potencjały odpowiadające tym maksimum i potencjały połowy pików. Parametry te zestawiamy w tabeli 2.

Tab.2. Zestawienie wyników pomiarów metodą cyklicznej woltamperometrii

Stężenie form Oks i Red mol dm ⁻³	szybkość zmiany potencjału v [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} A	I_{cp} A
c_1	v_1									
	...									
	v_n									
c_2	v_1									
	...									
	v_n									
c_3	v_1									
	...									
	v_n									

Analizując otrzymane dane eksperymentalne na podstawie równań (2) i (3) oraz (8a) i (8b) ustalamy naturę etapu określającego całkowitą szybkość badanych procesów elektrotleniania i elektroredukcji w warunkach eksperymentu. Określamy zakresy szybkości zmiany potencjału (v), w których badany proces można zaliczyć do procesów kinetycznie odwracalnych lub nieodwracalnych i dla tych ostatnich określamy wartość iloczynów $\alpha_a n_a$ i $\alpha_c n_c$.

Sporządzamy wykres zależności I_{ap} oraz I_{cp} od pierwiastka kwadratowego z szybkości zmiany potencjału (v). Ze współczynnika kierunkowego prostoliniowej zależności otrzymanej w tym układzie współrzędnych obliczamy współczynnik dyfuzji formy utlenionej i zredukowanej w badanym układzie, korzystając z równania (4) dla procesu odwracalnego, a z równania (11) dla procesu nieodwracalnego.

W przypadku nieodwracalnego przebiegu procesu elektrodowego sporządzamy wykres zależności między potencjałem anodowego i katodowego pików prądowych (E_{ap} lub E_{cp}), względnie potencjałem połowy odpowiedniego pików ($E_{ap/2}$ lub $E_{cp/2}$), a logarytmem z szybkości zmiany potencjału. Wobec znanej wartości formalnego potencjału standardowego badanych układów (E_f^0), na podstawie równań 6a i 6b względnie 7a i 7b wyznaczamy standardową stałą szybkości (k_s), przy czym korzystamy z metody regresji liniowej. Na podstawie równań (10a) i (10b) określamy także stałe szybkości procesu elektrotleniania i elektroredukcji przy potencjale równym zero względem elektrody odniesienia (k_{Ox}^0 i k_{Red}^0).

Literatura:

1. R. S. Nicholson i I. Shain, Anal.Chem., 36 (1964) 704
2. Z. Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN Warszawa, 2000
3. A. Kiszka Elektrochemia II, Elektrodyka, WNT, Warszawa, 2001
4. W. Vielstich, W. Schmickler, Kinetik elektrochemischer Systeme, Steinkopff Verl. Darmstadt, 1976

Dziękuję Pani mgr Barbarze Stoińskiej za współpracę w przygotowaniu ilustracji.