



**Woltamperometrii cykliczna. Wyznaczenie parametrów procesu elektrodowego dla reakcji red-ox z udziałem kompleksu żelaza.
(Chemia fizyczna I)**

**Teresa Łuczak
Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemii UAM**



Poznań, 2010

ZAGADNIENIA

Podstawy woltamperometrii cyklicznej (układ pomiarowy, przebieg woltamperogramu, elektrolit podstawowy, substancja elektroaktywna). Odwracalność reakcji elektrodowych. Równanie Nernsta, potencjał formalny. Szybkość reakcji elektrodowej, gdy najwolniejszym procesem jest przeniesienie elektronu – równanie Volmera – Butlera. Szybkość reakcji, gdy najwolniejszym procesem jest transport dyfuzyjny - prąd dyfuzyjny, prąd graniczny. Potencjał formalny układu red-ox. Dyfuzja, współczynnik dyfuzji.

CEL ĆWICZENIA

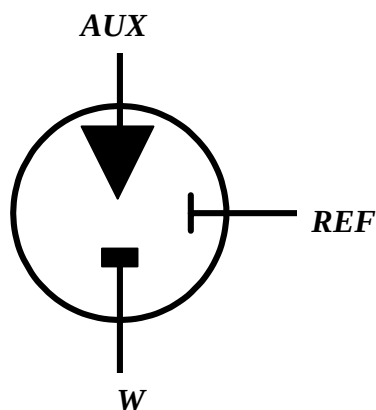
Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodą cyklicznej woltamperometrii i zastosowanie jej do wyznaczenia parametrów kinetycznych reakcji red-ox: $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ na elektrodzie platynowej.

TEORIA

Szerokie zastosowanie w analizach środowiskowych, toksykologicznych i przemysłowych znalazły metody elektrochemiczne. Powodem tak częstego stosowania tych metod jest ich wysoka czułość, dokładność oraz precyzja poszczególnych serii pomiarowych. Wśród technik elektrochemicznych wyodrębnia się między innymi techniki woltamperometryczne.

PODSTAWY FIZYKOCHEMICZNE WOLTAMPEROMETRII

Woltamperometrią (chronowoltamperometrią) nazywamy szereg metod elektrochemicznych polegających na pomiarze natężenia prądu płynącego przez stacjonarną elektrodę (I) w funkcji przyłożonego napięcia (E) (potencjału elektrody) $I = f(E)$. Pojęcie elektrody stacjonarnej obejmuje elektrody o stałej niezmienniej powierzchni, np. elektrody: złotą, platynową, czy węglową. Do elektrod tego typu zalicza się również elektrody rtęciowe w postaci wiszącej kropli lub cienkiej warstewki osadzonej na przewodzącym podłożu (tzw. elektrody błonkowe). W typowych pomiarach woltamperometrycznych naczynie elektrolityczne wyposażone jest w trzy elektrody: pracującą (badaną) (W - skrót od ang. working), odniesienia (REF -skrót od ang. reference) oraz pomocniczej (AUX - skrót od ang. auxiliary), Rys 1. Elektroda odniesienia, to odwracalna elektroda o stałym potencjale. Po zamknięciu obwodu elektrycznego prąd przepływa między elektrodą pracującą i pomocniczą.



Rys. 1. Schemat typowego naczynia pomiarowego do oznaczeń woltamperometrycznych złożone z trzech elektrod: elektrody pracującej (W), elektrody pomocniczej (AUX) i elektrody porównawczej (REF).

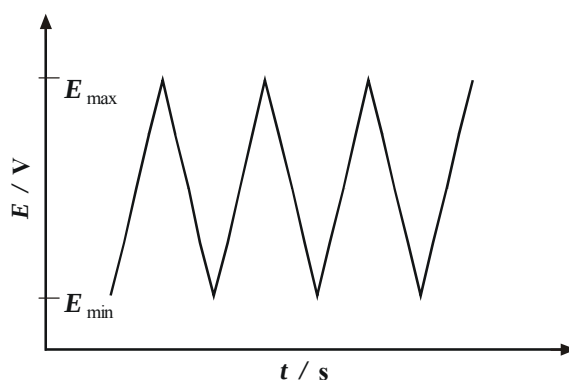
Elektroda pracująca powinna charakteryzować się stosunkowo małą powierzchnią (A). Niewielka powierzchnia zapewnia, iż mierzone wartości prądów są małe, natomiast gęstości prądów (I/A) duże, co powoduje, że ilości substancji elektroaktywnej biorącej udział w reakcji red-ox, mimo wielokrotnego powtarzania pomiaru, nie ulegają znacznemu zmniejszeniu. Pożądanym jest szeroki zakres potencjałów, w którym na elektrodzie pracującej w elektrolicie podstawowym nie przebiegają żadne reakcje.

Ważną rolę w pomiarach woltamperometrycznych odgrywa elektrolit podstawowy, którego stężenie powinno być zdecydowanie większe od stężenia substancji elektroaktywnej (stężenie substancji elektroaktywnej wynosi zwykle mniej niż 1% stężenia elektrolitu podstawowego). Rola elektrolitu podstawowego powinna ograniczać się do przeniesienia ładunku przez roztwór, nie może on uczestniczyć w reakcjach elektrodowych, tworzyć z substancją elektroaktywną nierozpuszczalnych soli, powinien również umożliwić oznaczenie substancji elektroaktywnej w szerokim zakresie potencjałów oraz zapewnić stałą siłę jonową roztworu. Istotnym jest, prowadzenie pomiaru w tak dobranych warunkach, by mierzony prąd obrazował przebieg interesującego nas procesu, a nie procesów towarzyszących (przeszkadzających).

Najprostsze procesy elektrodowe można podzielić na trzy etapy. Etap pierwszy polega na doprowadzeniu substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody (v_D). Etap drugi obejmuje reakcję elektrodową w czasie, której następuje przeniesienie n elektronów od substancji elektrodoaktywnej do elektrody (utlenianie), lub od elektrody do substancji elektrodoaktywnej (redukcja) (v_e). W etapie trzecim w zależności od postaci chemicznej produkt reakcji elektrodowej może być transportowany do wnętrza roztworu lub pozostawać

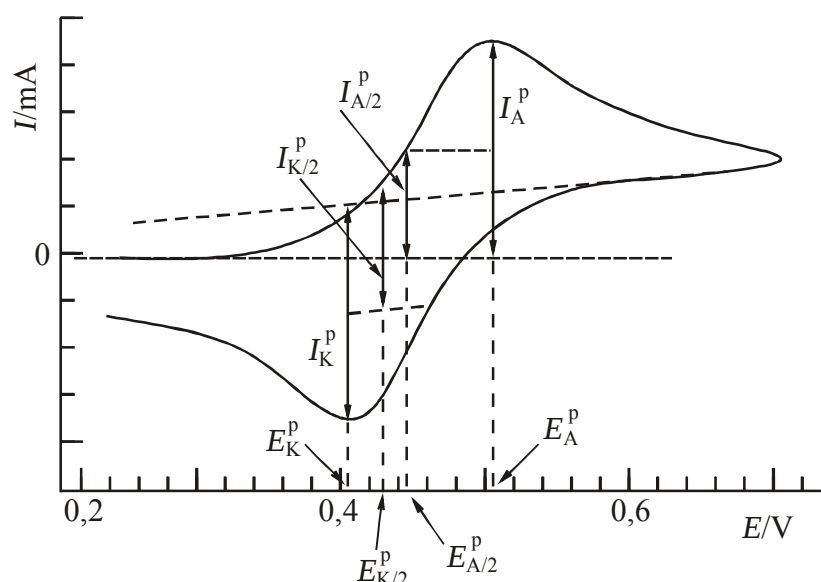
na powierzchni elektrody. Transport substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody pracującej, w przypadku obecności elektrolitu podstawowego, odbywa się na drodze dyfuzji – prąd dyfuzyjny to podstawowy prąd mierzony w technikach woltamperometrycznych. O wielkości mierzonego prądu decyduje najwolniejszy spośród trzech wymienionych wyżej etapów. I tak, gdy szybkość doprowadzenia substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody (v_D) przekracza znacznie szybkość przeniesienia ładunku (v_e), to szybkość przeniesienia ładunku ogranicza szybkość całego procesu. Odwrotnie, gdy szybkość przeniesienia ładunku przekracza znacznie szybkość etapu pierwszego – doprowadzenia substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody, to szybkość całego procesu jest zdeterminowana szybkością dyfuzji substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody.

Opracowano wiele różnych technik woltamperometrycznych, różniących się przebiegiem zmian potencjału elektrody pracującej. Najbardziej popularna to metoda woltamperometrii cyklicznej. Określenie cykliczna wynika ze sposobu prowadzenia pomiaru, gdy w naczyniu elektrolitycznym zachodzi reakcja $X \rightarrow Y$, którą jest na przykład reakcją elektroustaleniania, to bezpośrednio po niej zachodzi proces odwrotny, czyli reakcja elektrodukcji ($Y \rightarrow X$). Pozwala to na uzyskanie informacji o kinetyce i mechanizmie procesów elektrodowych. W metodzie woltamperometrii cyklicznej elektrody badana i pomocnicza są polaryzowane potencjałem liniowo zmieniającym się w czasie. Przebieg potencjału rozpoczyna się od wartości minimalnej potencjału ($E_{\min}$) do wartości maksymalnej ($E_{\max}$) - cykl anodowy, po czym następuje zmiana kierunku polaryzacji elektrody od wartości maksymalnej ($E_{\max}$) do minimalnej ($E_{\min}$) – cykl katodowy. W cyklu anodowym zachodzą procesy utleniania, natomiast w cyklu katodowym procesy redukcji. Taki cykl polaryzacji elektrody badanej może być powtarzany wielokrotnie, co ilustruje Rys. 2.



Rys. 2 Wykorzystywana w metodzie woltamperometrii cyklicznej zależność liniowo zmieniającego się napięcia od czasu.

W metodzie chronowoltamperometrii cyklicznej, podobnie jak w polarografii, rejestruje się zależność prądu od potencjału, jednak rejestrowane zależności – w przeciwieństwie do polarografii mają kształt pików. Cykliczne woltamperogramy obrazują proces przeniesienia ładunku i charakteryzują się następującymi parametrami: anodowym i katodowym potencjałem pików (odpowiednio E_A^p , E_K^p); anodowym i katodowym potencjałem połowy piku (odpowiednio $E_{A/2}^p$, $E_{K/2}^p$); anodowym i katodowym natężeniem prądu piku (odpowiednio I_A^p , I_K^p) oraz anodowym i katodowym natężeniem prądu połowy piku (odpowiednio $I_{A/2}^p$, $I_{K/2}^p$). Wykres typowej krzywej woltamperometrycznej oraz sposób odczytywania poszczególnych parametrów przedstawiono na schematycznie Rys. 3.



Rys. 3. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna procesu utlenienia i redukcji z zaznaczonym sposobem odczytywania parametrów.

Wszystkie wymienione parametry spełniają określone zależności, dzięki którym można charakteryzować badane procesy elektrodowe pod względem ich odwracalności oraz w przypadkach bardziej złożonych wnioskować o rodzajach mechanizmów. Różnica potencjałów pików określa czy rozpatrywany proces elektrodowy jest odwracalny, nieodwracalny czy quasi-odwracalny. Jeśli w temperaturze 298 K spełniona jest zależność wyrażona wzorem:

$$E_A^p - E_K^p = \frac{2,22RT}{nF} = \frac{0,058}{n} \text{ [V]} \quad (1)$$

to badany proces elektrodowy jest procesem odwracalnym, gdzie n oznacza liczbę

elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej. Z powyższego równania wynika, że różnica ta maleje wraz ze wzrostem liczby elektronów przenoszonych na rozważanym etapie reakcji elektrodowej. Dla jednoelektronowej ($n = 1$) odwracalnej reakcji elektrodowej różnica pomiędzy anodowym i katodowym potencjałem pików powinna wynosić 0,058 V, od 0,060 V do 0,100 V dla procesu quasi-odwracalnego i powyżej 0,100 V dla procesu nieodwracalnego.

Znajomość potencjałów pików umożliwia wyznaczenie w prosty sposób potencjału formalnego (E_f^0) badanego układu.

$$E_f^p \approx \frac{E_A^p + E_K^p}{2} \text{ [V]} \quad (2)$$

Z kolei potencjały pików i połowy pików dla procesów odwracalnych w temp. 298 K związane są następującą zależnością:

$$E_{1/2}^p - E^p = \left(\frac{2,20RT}{nF} \right) = \frac{0,0565}{n} \text{ [V]} \quad (3)$$

Istnieją także zależności między potencjałami pików woltamperometrycznych a polarograficznymi potencjałami półfali badanego układu odpowiednio dla procesu anodowego i katodowego.

$$E_A^p = E_{1/2}^p + \left(\frac{1,11RT}{nF} \right) = E_{1/2}^p + \left(\frac{0,0285}{n} \right) \text{ [V]} \quad (4)$$

$$E_K^p = E_{1/2}^p - \left(\frac{1,11RT}{nF} \right) = E_{1/2}^p + \left(\frac{0,0285}{n} \right) \text{ [V]} \quad (5)$$

Wartość natężenia prądu pików reakcji elektrodowej przebiegającej w warunkach dyfuzji (tzn. elektroda pracująca pozostaje nieruchoma, roztwór nie jest mieszany, zapewniona jest symetria pola elektrycznego w układzie elektroda pracująca - elektroda pomocnicza i skompensowany jest omowy spadek potencjału w obszarze elektroda odniesienia - elektroda pracująca) dla reakcji odwracalnej opisuje następujące równanie:

$$I^p = 0,4463nFcA\sqrt{\frac{nvFD}{RT}} \text{ [mA]} \quad (6)$$

gdzie: 0,4463 - bezwymiarowy współczynnik liczbowy, F - stała Faraday'a; $F = 96485 \text{ [C}\cdot\text{mol}^{-1}]$, c - stężenie substancji elektroaktywnej $[\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$; A - pole powierzchni elektrody pracującej $[\text{cm}^2]$, v - szybkość zmiany potencjału potencjałem $[\text{V}\cdot\text{s}^{-1}]$; D - współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej $[\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}]$; R - stała gazowa; $R = 8,314 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$, T - temperatura $[\text{K}]$.

W temperaturze pokojowej ($T = 298\text{K}$) po wymnożeniu wielkości stałych równanie (6) przyjmuje prostszą postać, znaną pod nazwą równania Randlesa-Sevcika:

$$I^p = 267 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \text{ [mA]} \quad (7)$$

Należy zaznaczyć, że pomimo cykliczności obu reakcji red-ox i ich przechodzeniu jednej w drugą, może się zdarzyć, że warunki końcowe różnią się od początkowych – kolejne krzywe woltamperometryczne mogą nieznacznie różnić się od siebie. Jest to związane z faktem, że produkt reakcji może ulegać dalszym przekształceniom elektrochemicznym lub chemicznym.

APARATURA I ODCZYNNIKI

1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

Analizator do pomiarów elektrochemicznych - $\mu\text{AUTOLAB}$; butla z argonem, 1 kolba miarowa o pojemności 100 cm^3 , zlewka o pojemności 250 cm^3 , pipeta o pojemności 5 cm^3 , łyżka do ważenia, naczynie elektrolityczne, elektrody: pracująca-platyna, pomocnicza – drut platynowy i elektroda odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa - NEK), statywy tryskawka wąż i rurka do odpowietrzania roztworów.

2. Odczynniki

1 dm^3 $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu H_2SO_4 , 250 cm^3 $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu KCl , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, suspensja Al_2O_3 i materiał do polerowania elektrody pracującej.

WYKONANIE ĆWICZENIA

UWAGA: wszystkie czynności związane z przygotowaniem roztworów oraz myciem elektrod i naczynia elektrolitycznego wykonujemy w okularach i rękawiczkach ochronnych!

1. Przygotowanie analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ do pomiarów elektrochemicznych.

Podłączyć analizator $\mu\text{AUTOLAB}$ do sieci, włączyć komputer, uruchomić program **GPES** (**General Purpose Electrochemical System**). Z menu programu wybrać opcję – woltamperometria cykliczna.

2. Przygotowanie złotych elektrod do pomiarów elektrochemicznych.

-Przed przystąpieniem do pomiarów elektrody badaną elektrodę złotą należy wypolerować suspensją Al_2O_3 , następnie przemyć obficie wodą destylowaną i redestylowaną.

3. Elektrochemiczna aktywacja elektrod złotych.

Oczyszczoną elektrodę złotą należy zaktywować elektrochemicznie.

- Do naczynia elektrolitycznego wlewamy xx cm^3 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworu H_2SO_4 .
- W naczyniu umieszczamy elektrodę badaną, elektrodę pomocniczą i elektrodę odniesienia.
- W celu odpowietrzenia roztworu przez 10 minut przepuszczamy przez roztwór argon.
- Wpisujemy do menu programu odpowiedni zakres potencjału ($E_{\min} = -400 \text{ mV}$ i $E_{\max} = 1500 \text{ mV}$) względem NEK oraz szybkość zmiany potencjału $v = 0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Układ elektrod włączamy w obwód $\mu\text{AUTOLAB}$ wciskając na płycie czołowej odpowiedni przycisk, i po naciśnięciu przycisku START w menu programu rejestrujemy cykliczne krzywe woltamperometryczne do momentu uzyskania stabilnego woltamperogramu. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramów.**
- Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ odpowiedni przycisk. Elektrodę badaną wyjmujemy z naczynia elektrolitycznego, obficie opłukujemy wodą redestylowaną i umieszczamy w statywie.

4. Rejestracja cyklicznych woltamperogramów w roztworze zawierającym $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

- Przygotowujemy 100 cm^3 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wodnego roztworu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworze KCl. Roztwór wlewamy do czystego naczynia elektrolitycznego.
- W naczyniu umieszczamy elektrody: elektrodę złotą, elektrodę pomocniczą oraz elektrodę odniesienia. Roztwór odpowietrzamy przez 10 minut a argonem.
- Do menu programu wprowadzamy odpowiednie parametry pomiaru: zakres potencjału ($E_{\min} = -150 \text{ mV}$ i $E_{\max} = 700 \text{ mV}$ względem NEK) oraz szybkość zmiany potencjału $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$
- Przygotowany układ podłączamy do sieci wciskając odpowiedni przycisk na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$. Po naciśnięciu przycisku START w menu programu zarejestrować 5 cyklicznych woltamogramów. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu.** Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ odpowiedni przycisk.
- Po zarejestrowaniu cyklicznych woltamperogramów w zadanym zakresie potencjału z szybkością zmiany potencjału $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ rejestrujemy kolejne woltamperogramy zmieniając stopniowo szybkość polaryzacji (poprzez zmianę w menu programie) od $v = 0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; 0.02

$V \cdot s^{-1}$; $0.05 V \cdot s^{-1}$; $0.07 V \cdot s^{-1}$; $0.10 V \cdot s^{-1}$; $0.12 V \cdot s^{-1}$; $0.15 V \cdot s^{-1}$; $0.17 V \cdot s^{-1}$ do $0.2 V \cdot s^{-1}$. Po naciśnięciu przycisku START w menu programu dla każdej szybkości rejestrujemy 3 woltamperogramy. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu dla każdej szybkości polaryzacji.**

8. Zakończenie pomiarów.

-Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora μ AUTOLAB odpowiedni przycisk.

-Elektrody wyjmujemy z naczynia, opłukujemy je dokładnie wodą destylowaną i redestylowaną. Elektrody: platynowe pozostawiamy w stanie suchym, natomiast elektrodę odniesienia-kalomelową umieszczamy w naczyniu z roztworem.

OBLICZENIA

1. **Wyznaczenie powierzchni geometrycznej elektrod badanych:** z wartości ładunku pikowego utleniania obserwowanych na cyklicznych woltamperogramach rejestrowanych w roztworze $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (**Punkt 3 - Wykonanie ćwiczenia**) obliczamy geometryczną powierzchnię elektrod badanych. W tym celu należy przyjąć, że ładunek dla elektrody o powierzchni 1 cm^2 wynosi $390 \mu\text{C}$ [Literatura-pozycja 6].

2. **Dla układu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl z szybkością zmiany potencjału $0.05 V \cdot s^{-1}$:**

A) Z każdego zarejestrowanego woltamperogramu odczytać wartości: I_A^p , I_K^p , E_A^p , E_K^p .

Odczytane dane umieszczamy w tabeli i obliczamy wartości średnie. **Uwaga program GPES analizuje cykliczne woltamperogramy. Wartości prądów utleniania i redukcji są podane w legendzie pomiaru.**

W przypadku braku programu analizującego cykliczne woltamperogramy w celu odczytania wartości prądu utlenienia I_A^p z cyklicznego woltamperogramu należy: a) narysować styczną do prostoliniowego odcinka gałęzi utlenienia (prądu dyfuzyjnego); b) z maksimum pikowego anodowego narysować prostą prostopadłą do przecięcia z narysowaną w pkt.a styczną; c) odczytać wartości prądu utleniania w punkcie maksimum pikowego anodowego i w punkcie przecięcia się stycznej z prostą prostopadłą zrzutowaną z maksimum pikowego anodowego. Różnica odczytanych wartości wyznacza wartość I_A^p . W celu odczytania wartości prądu redukcji I_K^p z cyklicznego woltamperogramu należy: a) narysować styczną do prostoliniowego odcinka gałęzi redukcji (prądu dyfuzyjnego); b) z maksimum pikowego katodowego narysować prostą prostopadłą do przecięcia z narysowaną w pkt.a styczną; c) odczytać wartości prądu redukcji w punkcie maksimum pikowego katodowego i w punkcie

przecięcia się stycznej z prostą prostopadłą zrzutowaną z maksimum pików katodowych. Różnica odczytanych wartości wyznacza wartość I_K^p .)

B) Sprawdzić czy spełniony jest warunek odwracalności procesu elektrodowego (wzór 1);

C) Obliczyć wartości E_f^0 (wzór 2);

D) Wykonać wykresy zależności $I_A^p = f(v^{1/2})$ oraz $I_K^p = f(v^{1/2})$, następnie korzystając z metody najmniejszych kwadratów, w oparciu o (wzór 7) obliczyć współczynnik dyfuzji przyjmując wartość A wyliczoną w punkcie 1.

LITERATURA

1. Z. Galus „Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej”, PWN, 1977.
2. A. Kiszka, „Elektrochemia II”, PWN, 2001.
3. A. Molski „Wprowadzenie do kinetyki chemicznej”, WNT, 2004.
4. F. Schulz, “Electroanalytical methods”, Springer-Verlag, Berlin, 2010.
5. M. Bełtowska-Brzezinska „Wyznaczanie parametrów kinetycznych procesów elektrodowych metodą chronowoltamperometrii cyklicznej” – <http://www.wbc.poznan.pl/publication/142293>
6. S. Trasatti, O. A. Patrii, Pure Appl. Chem., 63 (1991) 711