

KINETYKA PROCESÓW ELEKTRODOWYCH

Zastosowanie metody cyklicznej chronowoltamperometrii w analizie parametrów kinetycznych procesów elektroutleniania i elektroredukcji 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. Podstawy teoretyczne chronowoltamperometrii cyklicznej. Zastosowanie chronowoltamperometrii cyklicznej do wyznaczenia parametrów kinetycznych reakcji elektroutleniania i elektroredukcji oraz w rozwiązaniach problemów analitycznych.

1. Wprowadzenie.

W prostych procesach elektrodowych, w których przemianie postaci utlenionej (Oks) w postać zredukowaną (Red) lub w kierunku odwrotnym: Oks + ne⁻ $\xrightarrow{k_{Red}}$ Red nie towarzyszy żadna uboczna reakcja chemiczna ani procesy adsorpcji wzglednie migracji reagentów w polu

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

- 1. transport elektroaktywnego reagenta do powierzchni elektrody na drodze dyfuzji lub konwekcji,
- 2. przeniesienie ładunku przez granicę faz elektroda/roztwór w reakcji redukcji i/lub w reakcji utleniania,
- 3. 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 $[mA \cdot cm^{-2}] = I/A$), równej stosunkowi natężenia prądu (I [mA]) do powierzchni elektrody (A $[cm^{2}]$). W warunkach T, p = 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 (ω) w metodzie wirującego dysku, czasu przejścia (τ) 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_r) zachodzi znacznie szybciej w porównaniu z transportem masy ($v_E >> v_D$), to układ stężeń postaci utlenionej i zredukowanej ($c_{Oks}(0,t)$ i $c_{Red}(0,t)$) przy powierzchni elektrody w czasie (t) przebiegu

procesu elektrodowego spełnia równanie Nernsta: $\frac{c_{Oks}(0,t)}{c_{Red}(0,t)} = exp \frac{nF}{RT} \cdot (E - E_f^o)$, 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, 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 (w) w metodzie wirującego dysku lub szybkości zmiany potencjału elektrody (v) w metodzie chronowoltamperometrycznej, względnie przez skrócenie czasu przejścia (t) 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 pamietać, 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, zwiększa się wartość stałvch szvbkości

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) płynacego 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) płynacego przez elektrodę badana 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 - patrz rys. 1. 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 piku wynika z sukcesywnego zmniejszania się powierzchniowego steżenia 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 anodowego i katodowego płynącego przez elektrodę badaną przy potencjale piku ($I_{a,p}$ i $I_{c,p}$) a także przy potencjale połowy piku ($I_{a,p/2}$ i $I_{c,p/2}$) – patrz rys.1.



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

Jak pokazuje rys. 2, pomiary metodą woltamperometii 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 chronowoltamperometryczne, 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) mogą być zapisywane bezpośrednio na rejestratorze XY lub przekazywane poprzez interfejs do komputera, umożliwiającego gromadzenie i przechowywanie oraz przeprowadzenie analizy danych eksperymentalnych.



Rys. 2. Schemat blokowy chronowoltamperometrycznego układu pomiarowego: PG – potencjostat + generator, IBM – komputer sterujący sygnałami trójkątnymi i rejestrujący zależności I-E, INT – interfejs analogowo-cyfrowy do komputera (IBM) lub rejestrator XY, W – elektroda badana, R – elektroda odniesienia, C – elektroda pomocnicza.

W praktyce dolna granica szybkości zmiany potencjału w metodzie chronowoltamperometrycznej 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.

1.1. Odwracalny proces elektrodowy

W gałęzi anodowej krzywych chronowoltamperometrycznych, 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 ($E_{a,p}$) o 1,11·RT/F [V] bardziej dodatnim od polarograficznego potencjału półfali ($E_{1/2}$). Z kolei potencjał odpowiadający maksimum prądowemu procesu redukcji w cyklu katodowym ($E_{c,p}$) jest bardziej ujemny o 1,11·RT/F [V] od $E_{1/2}$. Wymienione zależności ujmują następujące równania [1]:

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

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

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

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

Stad 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 $(E_{p/2})$:

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

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

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

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

Zatem jeżeli współczynniki dyfuzji postaci Oks i Red mają podobne wartości to $E_{1/2} \approx E_f^o$ 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:

$$E_{f}^{o} \approx (E_{a,p} + E_{c,p})/2$$
(6)

Na podstawie cyklicznych woltamperogramów można w takim przypadku wyznaczyć $E_{\rm f}^{\rm o}$ układu red-oks, przy czym najkorzystniejsze jest stosowanie możliwie niskich szybkości zmiany potencjału.

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

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

Jak widać, natężenie prądu w maksimum piku rośnie wprost proporcjonalnie do powierzchni elektrody (A $[cm^2]$) i stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu (c^o $[mol dm^{-3}]$), a także do pierwiastka kwadratowego ze współczynnika dyfuzji tej substancji (D $[cm^2/s]$) 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:

$$k_{\rm D} = 4.8 \cdot T^{-1/2} \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \text{ [cm/s]}$$
$$= 2.82 \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \text{ [cm/s]} \text{ (przy T} = 298 \text{ K)}$$
(8)

Przykładowe wartości stałych szybkości dyfuzji (k_D), przy różnych szybkościach zmiany potencjału elektrody badanej i założeniu D = $9 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, n = 1, A = 1 cm², c^o = $1 \cdot 10^{-3}$ mol cm⁻³, T = 298, przedstawione są w tabeli 1.

Szybkość zmiany potencjału	$k_{D} \text{ [cm/s]}$
V [V/S]	
0,002	$3,8 \cdot 10^{-4}$
0,005	$6 \cdot 10^{-4}$
0,01,	8,5.10 ⁻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	$1,9.10^{-2}$
10	$2,8.10^{-2}$
100	8,5 10 ⁻² .

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

Jest oczywistym, że 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): $k_E >> 10 k_D$. Natomiast szybkość przeniesienia elektronu decyduje o ogólnej szybkości procesu elektrodowego jeżeli stała szybkości tego etapu jest dziesięciokrotnie mniejsza od stałej szybkości dyfuzji: $k_E << 10 k_D$.

1.2. Nieodwracalny proces elektrodowy w warunkach seminieskończonej dyfuzji liniowej.

Matematyczny opis krzywych chronowoltamperometrycznych 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:

$$I_{a,p} = 0,496 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} \cdot n \cdot (\alpha_a n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c_{Red}^{\circ} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

= 2,99 \cdot 10^{5\cdot} n \cdot (\alpha_a n_a)^{1/2} \cdot A \cdot c_{Red}^{\odot} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot v^{1/2} przy T = 298 K (9a)

$$I_{c,p} = 0,496 \frac{F^{5/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot n \cdot (\alpha_c n_c)^{1/2} \cdot A \cdot c_{Oks}^o \cdot D_{Oks}^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

= 2,99 \cdot 10^{5.} n \cdot (\alpha_c n_c)^{1/2} \cdot A \cdot c_{Oks}^o \cdot D_{Oks}^{1/2} \cdot v^{1/2} przy T = 298 K (9b)

Tak jak dla procesów odwracalnych, również w przypadku procesów nieodwracalnych natężenie prądu w maksimum piku rośnie wprost proporcjonalnie do powierzchni elektrody (A [cm²]), do stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu (c_{Red}^{o} lub c_{Oks}^{o} [mol dm⁻³]) i do pierwiastka kwadratowego ze współczynnika dyfuzji (D_{Red} lub D_{Oks} [cm²/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 (α_a lub α_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 chronowoltamperometrii cyklicznej do wyznaczenia współczynnika dyfuzji substancji utlenianych względnie redukowanych. 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].

Efektem wynikającym z nieodwracalnego charakteru procesu elektrodowego jest wpływ szybkości zmiany potencjału na wartość potencjału, przy którym występuje maksimum anodowego i katodowego piku prądowego (E_{ap} i E_{cp}):

$$E_{a,p} = E_{f}^{o} - \frac{RT}{\alpha_{a}n_{a}F} \left\{ -0.78 + \ln k_{s} - \ln \left[D_{Red}^{1/2} \left(\frac{\alpha_{a}n_{a}F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [V]$$
(10a)

$$E_{c,p} = E_{f}^{o} - \frac{RT}{\alpha_{c}n_{c}F} \left\{ 0,78 - \ln k_{s} + \ln \left[D_{Oks}^{1/2} \left(\frac{\alpha_{c}n_{c}F}{RT} v \right)^{1/2} \right] \right\} [V]$$
(10b)

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

$$E_{a,p/2} = E_{f}^{o} - \frac{RT}{\alpha_{a}n_{a}F} \left\{ lnk_{s} - ln \left[D_{Red}^{1/2} \left(\frac{\alpha_{a}n_{a}F}{RT} v \right)^{1/2} \right] + 1,078 \right\} [V]$$
(11a)

$$E_{c,p/2} = E_{f}^{o} - \frac{RT}{\alpha_{c}n_{c}F} \left\{ -\ln k_{s} + \ln \left[D_{Oks}^{1/2} \left(\frac{\alpha_{c}n_{c}F}{RT} v \right)^{1/2} \right] - 1,078 \right\} [V]$$
(11b)

Analizując równania 10 i 11 stwierdzamy, że E_p i $E_{p/2}$ tym bardziej różnią się od E_f^o 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/($\alpha_c n_c F$), a w procesie utleniania staje się coraz bardziej dodatni o 1,15 RT/($\alpha_a n_a F$) = 0,030/ $\alpha_a n_a V$ w temperaturze 298K.

Po przeprowadzeniu pomiarów krzywych chronowoltamperometrycznych 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:

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

$$\left| E_{c,p} - E_{c,p/2} \right| = -1.857 \frac{RT}{\alpha_c n_c F} = -\frac{0.048}{\alpha_c n_c} [V] \text{ przy } T = 298 \text{ K}$$
(12b)

Jeżeli znany jest formalny potencjał standardowy danego układu, to z równań 10a i 10b oraz 11a i 11b można skorzystać do wyznaczenia standardowej stałej szybkości (k_s). Tym samym uzyskujemy informację o wartości standardowej gęstości prądu wymiany przy potencjale standardowym (E_f^o) oraz o wartości gęstości prądu wymiany ($j_{o(E_r)}$) przy potencjale równowagi

 (E_r) w roztworach o znanym stężeniu elektroaktywnych reagentów Red (c_{Red}^o) i Oks (c_{Oks}^o) [6]:

$$\mathbf{j}_{oo(E_{f}^{0})} = \mathbf{n} \mathbf{F} \mathbf{k}_{s} \mathbf{c}^{\Theta}$$
(13a)

$$j_{o(E_{r})} = nFk_{s}(c_{Red}^{o})^{\alpha}(c_{Oks}^{o})^{(1-\alpha)} = j_{oo(E_{f}^{o})}(c_{Red}^{o})^{\alpha}(c_{Oks}^{o})^{(1-\alpha)}(c^{o})^{-1}$$
(13b)

gdzie c^{θ} to stężenie standardowe.

Dla procesów nieodwracalnych Nicholson i Shain [1] wyprowadzili również alternatywne równanie wyrażające zależność między natężeniem prądu w maksimum piku anodowego i katodowego a potencjałem, przy którym to maksimum występuje przy danej szybkości zmiany potencjału:

$$I_{a,p} = 0,227 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_{Red}^{o} \cdot k_{s} \cdot exp\left[\frac{\alpha_{a}n_{a}F}{RT}(E_{a,p} - E_{f}^{o})\right]$$
(14a)

$$\left| \mathbf{I}_{c,p} \right| = 0,227 \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{c}_{Oks}^{o} \cdot \mathbf{k}_{s} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha_{c} \mathbf{n}_{c} \mathbf{F}}{\mathbf{RT}} (\mathbf{E}_{c,p} - \mathbf{E}_{f}^{o}) \right]$$
(14b)

W powyższych równaniach nie występuje parametr v, jednak zarówno natężenie prądu piku jak i potencjał piku zależne są od szybkości zmiany potencjału. Po obustronnym logarytmowaniu otrzymujemy liniową zależność ln I_{a,p} od $(E_{a,p} - E_f^o)$ lub ln $|I_{c,p}|$ od $(E_{c,p} - E_f^o)$, obejmującą wielkości zmierzone przy rosnącej szybkości zmiany potencjału, v. Zależności te wyraża ogólne równanie y = ax +b. W przypadku procesu anodowego (wzór 14a) z parametru b określonego przez punkt przecięcia prostej z osią rzędnych (lnI) przy $E_{a,p} - E_f^o = 0$ obliczamy wartość standardowej stałej szybkości, k_s. Z kolei ze współczynnika kierunkowego prostej względem osi odciętych wynika wartość iloczynu $\alpha_a n_a$. Analogiczną procedurę stosujemy w przypadku procesu katodowego (wzór 14b).

Kinetykę procesów elektroutleniania i elektroredukcji można również scharakteryzować wyznaczając stałe szybkości przy potencjale równym zero względem elektrody odniesienia $(k_{Oks,E=0}^{o} i k_{Red,E=0}^{o})$. Postępujemy tak w szczególności w przypadku układów o nieznanej wartości potencjału standardowego. Istotnym jest to, że wyznaczenie stałych szybkości $k_{Oks,E=0}^{o}$ względnie $k_{Red,E=0}^{o}$, tak jak i k_s , daje podstawę do przewidywania 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:

$$k_{Oks,E} = k_s \cdot exp[\alpha_a n_a F(E - E_f^{\circ})/RT] = k_{Oks,E=0}^{\circ} \cdot exp[\alpha_a n_a FE/RT]$$
(15a)

$$k_{\text{Red},\text{E}} = k_{\text{s}} \cdot \exp[-\alpha_{\text{c}} n_{\text{c}} F(\text{E} - \text{E}_{\text{f}}^{\text{o}})/\text{RT}] = k_{\text{Red},\text{E}=0}^{\text{o}} \cdot \exp[-\alpha_{\text{c}} n_{\text{c}} F\text{E}/\text{RT}]$$
(15b)

Z kombinacji równań 10a i 15a oraz 10b i 15b otrzymujemy odpowiednio:

$$E_{a,p} = 0.78 \frac{RT}{\alpha_a n_a F} - \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \ln \frac{k_{Oks,E=0}^0}{D_{Red}^{1/2}} + \frac{RT}{2\alpha_a n_a F} \ln \left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} v\right) [V]$$
(16a)

$$E_{c,p} = -0.78 \frac{RT}{\alpha_c n_c F} + \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \ln \frac{k_{Red, E=0}^o}{D_{Ox}^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha_c n_c F} \ln \left(\frac{\alpha_c n_c F}{RT} v\right) [V]$$
(16b)

Zauważamy, że analiza przesunięcia wyznaczonych doświadczalnie wartości potencjałów pików przy różnych szybkościach zmiany potencjału badanej elektrody, przeprowadzona w oparciu o równania 16a i 16b, pozwala na określenie stałych szybkości przy potencjale zerowym względem elektrody odniesienia $k_{Oks,E=0}^{o}$ i $k_{Red,E=0}^{o}$. Parametry te można też wyznaczyć z zależności między wartością potencjałów połowy piku prądowego a szybkością zmiany potencjału, otrzymaną z kombinacji równań 11a i 15a oraz 11b i 15b.

2. 2. Część eksperymentalna

Celem ćwiczenia jest określenie parametrów kinetycznych dla procesów utleniania i redukcji w układzie Fe³⁺, Fe²⁺ + 1 mol dm⁻³ HClO₄ ($E_f^o = 0,771$ V względem standardowej elektrody wodorowej (SEW)) oraz w układzie Fe(CN)³⁻₆, Fe(CN)⁴⁻₆ + 1 mol dm⁻³ KCl, ($E_f^o = 0,466$ V względem SEW), na elektrodzie Pt, przy zastosowaniu metody cyklicznej woltamperometrii. Według danych literaturowych gęstość standardowego prądu wymiany w pierwszym z układów z elektrodą Pt wynosi j₀₀ = 0,23 A cm⁻², a w drugim j₀₀ = 5 A cm⁻²[8].

Pomiary zależności natężenia prądu (I) od potencjału elektrody badanej (E) przy różnych szybkościach zmiany potencjału (v) przeprowadzamy przy pomocy typowej aparatury (rys. 2), np. korzystając z analizatora elektrochemicznego f-my Autolab, dla kilku roztworów o stałym stosunku lecz o różnych wartościach stężenia postaci utlenionej i zredukowanej badanych jonów. W proponowanych eksperymentach elektrodą badaną (WE) będzie blaszka Pt o znanej powierzchni geometrycznej (np. 0,5 cm²). Istotnym jest, aby z tego samego materiału wykonana była elektroda pomocnicza (CE), jednak o znacznie większej powierzchni (np. siatka). Jako elektrodę odniesienia można zastosować nasyconą elektrodę kalomelową (NEK) z kluczem elektrolitycznym. Te trzy elektrody umieszcza się w trójkomorowym naczyniu elektrolitycznym [6], zawierającym roztwór elektrolitu podstawowego bądź tego elektrolitu i substancji elektroaktywnych. Mieszaniu się roztworów między komorami elektrod WE i CE zapobiega diafragma szklana, a klucz elektrolityczny z kapilarą Luggina zapewnia zminimalizowanie oporu elektrolitu między elektrodą odniesienia i elektrodą badaną.

Przygotowujemy roztwory zawierające jony Fe^{3+} i Fe^{2+} o jednakowym stężeniu zmienianym w granicach 0,0001 mol dm⁻³ do 0,01 mol dm⁻³ w elektrolicie podstawowym, 1 mol dm⁻³ HClO₄. Taki sam zakres stężeń jest właściwy w przypadku układu Pt/Fe(CN)³⁻₆Fe(CN)⁴⁻₆, dla którego elektrolitem podstawowym będzie 1 mol dm⁻³ KCl. Przygotowujemy ponadto roztwory elektrolitów podstawowych.

2.1. Aktywacja elektrody badanej i pomiar krzywych chronowoltamperometrycznych.

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów należy przeprowadzić aktywację badanej elektrody w odpowietrzonym roztworze elektrolitu podstawowego (przepływ azotu lub argonu przez 15 minut) przez cykliczną zmianę jej potencjału między potencjałem wydzielania wodoru i tlenu (np. w zakresie od -250 mV do 1400 mV względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK), z szybkością 1 V/s). Gdy naczynie zostanie napełnione roztworem elektrolitu należy włączyć aparaturę do sieci, połączyć elektrody RE, CE i RE z gniazdami wejściowymi potencjostatu i wybrać program sterujący, właściwy dla pożądanego wariantu pomiarów. Rozpoczęcie pomiaru następuje przez ikonę "Start" w menu programu. Otrzymany odtwarzalny woltamperogram zostaje zapisany komputera. Następnie na dysku pamietajac o wyłaczeniu programu sterującego i odłączeniu naczynia pomiarowego od potencjostatu, wymieniamy roztwór podstawowy na roztwór badany.

Po wprowadzeniu roztworu wybranego układu red-oks do naczynia elektrolitycznego umieszczamy w nim elektrodę badaną, pomocniczą i odniesienia. Roztwór odpowietrzamy przepuszczając przez około 15 minut gaz obojętny (azot lub argon). W roztworze stacjonarnym mierzymy potencjał równowagowy elektrody badanej (E.) względem elektrody odniesienia i łaczymy elektrody RE, CE i RE z zaciskami potencjostatu. Korzystajac z oprogramowania sterującego wybieramy w menu pożądany zakres potencjałów, w którym cyklicznie (liniowo w czasie) zmieniany będzie potencjał elektrody badanej (około \pm 300 - 400 mV względem E_{f}^{o} badanego układu). Na przykład w przypadku układu: Pt/Fe³⁺, Fe²⁺ proponowany jest zakres od +200 mV do 900 mV wzgl. NEK, a dla układu Pt/Fe(CN) $_6^{3-}$ Fe(CN) $_6^{4-}$ zakres od -150 mV do 700 mV. Zadajemy również szybkość zmiany potencjału (v) oraz liczbę rejestrowanych cykli i właściwy zakres prądowy. Rejestrujemy kolejne cykliczne woltamperogramy w szerokim zakresie szybkości zmiany potencjału (zmiana w menu programu): v = 0,005 V/s, 0,01 V/s, 0,02 V/s, 0,05 V/s, 0,075 V/s, 0,1 V/s, 1V/s, 2,5 V/s 5V/s itd. Przed rozpoczęciem każdego pomiaru badany roztwór mieszamy przy pomocy gazu obojętnego przez 3 minuty, a po o zamknieciu dopływu gazu odczekujemy około 3 minuty w celu wyeliminowania ewentualnego transportu masy na drodze konwekcji.

Wyżej wymienioną procedurę można powtórzyć dla kilku roztworów o stężeniu postaci utlenionej i zredukowanej zmienianym w granicach 0,0001 mol dm⁻³ do 0,01 mol dm⁻³, przy zastosowaniu takiego samego elektrolitu podstawowego. Uwaga: Każda wymiana roztworu, jak również zakończenie cyklu pomiarowego musi być poprzedzone wyłączeniem programu sterującego i odłączeniem elektrod od potencjostatu.

2.2. Opracowanie wyników.

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

stężenie postaci	szybkość zmiany	$E_{\rm ap}$	$E_{\rm ap/2}$	E_{cp}	$E_{\rm cp/2}$	$E_{\rm ap}$ – $E_{\rm cp}$	$E_{\rm ap}$ – $E_{\rm ap/2}$	$E_{\rm cp}$ – $E_{\rm cp/2}$	I _{ap}	Icp
Oks i Red mol dm ⁻³	potencjału v [V/s]	V	V	V	V	V	V	V	mA	mA
c ₁	\mathbf{v}_1									
itd.	v _n									
c ₂	\mathbf{v}_1									
	v _n									
c ₃	\mathbf{v}_1									
	v _n									

Tab.2. Zestawienie wyników pomiarów metodą cyklicznej woltamperometrii

Analizując otrzymane dane na podstawie równań 3 i 4 oraz 12a i 12b ustalamy naturę etapu określającego szybkość badanych procesów elektroutleniania i elektroredukcji w warunkach eksperymentu. Obliczamy E_f^o korzystając z wzoru 6 i z równania Nernsta.

Określamy zakresy szybkości zmiany potencjału (v), w których badany proces można zaliczyć do procesów kinetycznie odwracalnych lub nieodwracalnych. W tym ostatnim przypadku

sporządzamy 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 wyznaczamy wartości iloczynów $\alpha_a n_a$ i $\alpha_c n_c$.

Przedstawiamy na wykresie zależności I_{ap} oraz I_{cp} od pierwiastka kwadratowego z szybkości zmiany potencjału (v) i przy pomocy metody regresji liniowej obliczamy współczynnik dyfuzji jonów uczestniczących w procesie utleniania i redukcji w badanym układzie (na podstawie równania 7 dla procesu odwracalnego, a z równania 9a i 9b dla procesu nieodwracalnego).

Przy znanej wartości formalnego potencjału standardowego badanych układów (E_f^o), na podstawie równań 10a i 10b względnie 11a i 11b właściwych dla nieodwracalnych procesów utleniania i redukcji, wyznaczamy standardową stałą szybkości (k_s). Następnie korzystając z równań 16a i 16b określamy stałe szybkości przy potencjale równym zero względem elektrody odniesienia ($k_{Oks,E=0}^o$ i $k_{Red,E=0}^o$). Równolegle testujemy zależność ln $|I_{a,p}|$ od ($E_{a,p} - E_f^o$) i ln $|I_{c,p}|$ od ($E_{c,p} - E_f^o$) przy rosnącej szybkości zmiany potencjału, v (patrz równania 14a i 14b) i w liniowym zakresie tej zależności opisanej ogólnym równaniem y = ax +b z parametru b obliczamy wartość standardowej stałej szybkości, k_s , a ze współczynnika kierunkowego prostej względem osi odciętych wynika wartość iloczynu $\alpha_a n_a$ lub $\alpha_c n_c$.

Literatura uzupełniająca:

- 1. R. S. Nicholson, I.Shain, Anal. Chem., 36 (1964) 704
- 2. F. Scholz, Electroanalytical Methods, Spriger-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010
- 3. A. J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications., John Wiley & Sons, New York, Chiochester, Brisbane, Toronto 2001
- 4. Z. Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN Warszawa, 1977
- 5. A Kisza Elektrochemia II, Elektrodyka, WNT, Warszawa, 2001
- 6. M. Bełtowska-Brzezinska, Kinetyka reakcji utleniania i redukcji w układach elektrochemicznych, www.wbc.poznan.pl/publication/149796
- 7. M. Bełtowska-Brzezinska, Wprowadzenie do elektrochemii, www.wbc.poznan.pl/publication/113877
- 8. W. Vielstich, W Schmickler, Kinetik elektrochemischer Systeme, Steinkopff Vrl. Darmstadt, 1976

Dziękuję pani mgr Barbarze Stoińskiej za współpracę w przygotowaniu ilustracji.