



**Adsorpcja anionu fosfododekamolibdenowego na elektrodzie grafitowej oraz określenie elektrokatalitycznego wpływu zaadsorbowanych hetropolianionów na elektroredukcję perhydrołu.
(Chemia fizyczna II)**

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



Poznań, 2010

ZAGADNIENIA:

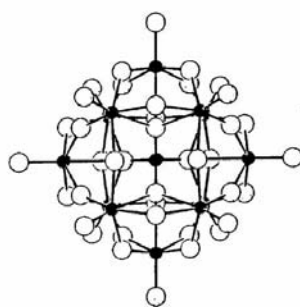
Budowa i właściwości heteropolianionów (polioksometalatów). Woltamperometria cykliczna – podstawy teoretyczne i zastosowanie tej metod do badania procesów elektrodowych.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zmodyfikowanie elektrody grafitowej anionami fosfododekamolibdenowymi. Określenie stężenia powierzchniowego i powierzchni zaadsorbowanego anionu. Zbadanie wpływu modyfikacji elektrody na przebieg procesu elektroredukcji H_2O_2 .

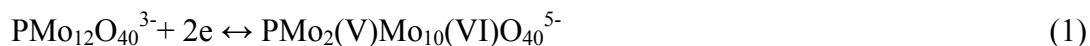
TEORIA

Heteropolianiony (polioksometalany) stosuje się w szeroko pojętej analizie zarówno chemicznej jak i biochemicznej. Związki te łatwo i nieodwracalnie adsorbują się między innymi na elektrodach złotych i węglowych, zachowując przy tym swoje właściwości elektrochemiczne, dzięki czemu znajdują coraz częściej praktyczne zastosowanie w elektrokatalizie. Heteropolianiony są układami o bardzo dobrze zdefiniowanej strukturze i o dużej stabilności. Obejmują grupę izo- i heteropolikwasów nieorganicznych oraz ich soli, o anionach określonych ogólnym wzorem $[\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{n-}$, w którym O to atom tlenu, M oznacza atom molibdenu, wolframu, rzadziej wanadu, niobu czy tantalumu, w ich najwyższym stopniu utlenienia, natomiast X to atom boru, krzemu, fosforu, arsenu, antymonu lub siarki. Przykładem heteropolianionu jest anion fosfododekamolibdenowy $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, którego strukturę przedstawiono na Rys.1. Anion ten można traktować jako produkt zastąpienia atomów tlenu w tetraedrycznym anionie PO_4^{3-} anionami kwasu trójmolibdenowego $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{3-}$. Centralny atom fosforu (heteroatom) wykazuje działanie stabilizujące wobec całego anionu.

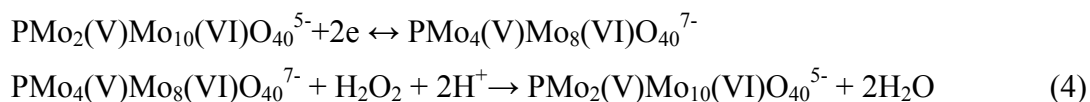


Rys. 1. Struktura anionu $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

W środowisku wodnym obojętnym i zasadowym aniony $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ są nietrwałe - ulegają hydrolizie. Stabilizację heteropolianionu uzyskuje się między innymi poprzez zakwaszenie roztworu (najczęściej kwasem H_2SO_4). Anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ może być redukowany elektrochemicznie, przy czym fosfor jako centralny atom polianionu jest nieaktywny elektrochemicznie. Elektroredukcja anionu przebiega poprzez trzy dwuelektronowe etapy, które można przedstawić następującymi równaniami reakcji:



Aniony kwasu fosfododekamolibdenowego wykazują właściwości katalityczne między innymi podczas redukcji nadtlenu wodoru. Katalityczna redukcja H_2O_2 przebiega w kilku etapach, a jej sumaryczną reakcję można zapisać następująco:



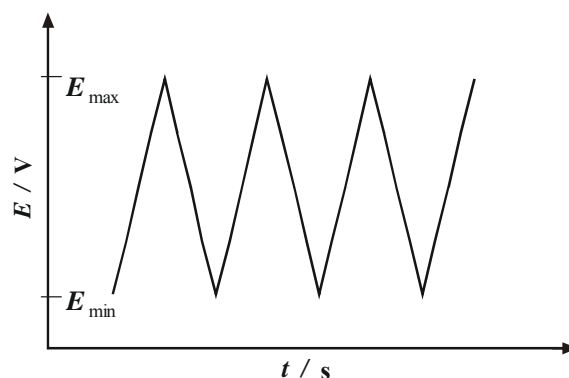
Wyznaczenie stężenia powierzchniowego adsorbentu na powierzchni elektrody metodą cyklicznej woltamperometrii.

Wysoka czułość, dokładność oraz precyzja poszczególnych serii pomiarowych sprawia, że w analizach chemicznych szerokie zastosowanie znajdują metody elektrochemiczne. Wśród technik elektrochemicznych powszechnie stosowanych należy wymienić techniki woltamperometryczne. Woltamperometria to elektroanalityczna metoda oparta na pomiarze natężenia prądu płynącego przez elektrodę (I) związanego z przebiegiem reakcji elektrodowej w funkcji przyłożonego do elektrody napięcia (E) (potencjału elektrody). Pomiar woltamperometryczny powinien być prowadzony tak, aby odzwierciedlał badany proces elektrodowy, a nie procesy towarzyszące (przeszkadzające). Taki przebieg procesu wymaga właściwego doboru warunków pomiaru. Pomiar woltamperometryczny najczęściej wykonuje się w układzie trójelektrodowym z elektrodą pracującą (badaną), odniesienia i pomocniczą. 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 sprawia, że ilości substancji elektroaktywnej biorącej udział w reakcji elektrodowej, mimo wielokrotnego powtarzania pomiaru, nie ulegają znacznemu zmniejszeniu. Elektroda odniesienia, to odwracalna elektroda o stałym

potencjale. Po zamknięciu obwodu elektrycznego prąd przepływa pomiędzy elektrodą pracującą i pomocniczą. Aby pomiar woltamperometryczny mógł być przeprowadzony naczynie elektrolityczne, w którym umieszczone są elektrody musi być napełnione roztworem o wystarczającym przewodnictwie. W związku z tym, oprócz badanej substancji elektroaktywnej konieczny jest dodatek tak zwanego elektrolitu podstawowego, którego rola powinna ograniczać się do przeniesienia ładunku przez roztwór, nie powinien on uczestniczyć w reakcjach elektrodowych jak również nie powinien zanieczyszczać substancji elektroaktywnej ani tworzyć z nią nierozpuszczalnych soli, powinien natomiast zapewnić stałą siłę jonową roztworu oraz umożliwić oznaczenie substancji elektroaktywnej w szerokim zakresie potencjałów.

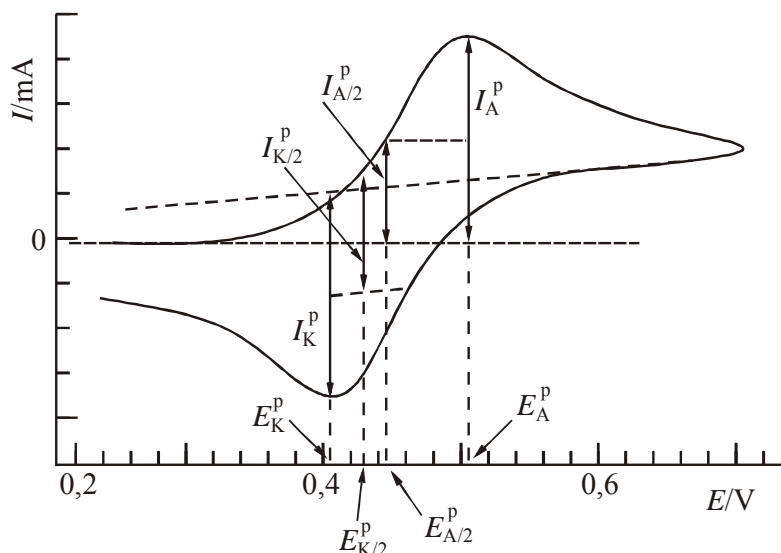
W woltamperometrii sygnałem mierzonym jest natężenia prądu związanego z redukcją lub utlenianiem oznaczanej substancji elektroaktywnej na elektrodzie pracującej. Proces ten traktowany jako całość podlega prawom elektrolizy. Natomiast chwilowa wielkość przepływającego prądu zależy od szeregu czynników. Zakładając, że potencjał elektrody jest wystarczający, aby mogła zajść reakcja elektrodowa wyróżnia się trzy stadia procesu: 1) doprowadzenie substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody (transport); 2) właściwa reakcja elektrodowa polegająca na przeniesieniu n elektronów z elektrody do substancji elektroaktywnej (redukcja) lub z substancji elektroaktywnej do elektrody (utlenienie) oraz 3) produkt reakcji, w zależności od jego postaci chemicznej może być odtransportowany od powierzchni elektrody (do głębi roztworu) bądź pozostać na powierzchni elektrody. O wielkości mierzonego natężenia prądu decyduje etap najwolniejszy.

Wśród wielu technik woltamperometrycznych, różniących się przebiegiem zmian potencjału elektrody pracującej, najbardziej popularną metodą stosowaną w badaniach zachodzących na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu jest cykliczna woltamperometria. W metodzie tej potencjał elektrody pracującej i pomocniczej zmienia się liniowo w czasie z szybkością v zgodnie ze schematem pokazanym na Rys. 2.



Rys. 2. Przebieg zmian potencjału w czasie stosowany w metodzie woltamperometrii cyklicznej

Zmiana potencjału rozpoczyna się od wartości E_{\min} , przy której nie przebiega żadna reakcja elektrodowa, a mierzony prąd jest wyłącznie prądem pojemnościowym, I_{poj} . Następnie, potencjał zmienia się do wartości, przy których zachodzą procesy utleniania lub redukcji, a przy wybranym potencjale E_{\max} następuje odwrócenie kierunku zmiany potencjału i potencjał powraca do wartości początkowej E_{\min} . Taki cykl zmiany potencjału elektrody badanej może być powtarzany, wielokrotnie, co ilustruje Rys. 2. Przebieg zależności $I - E$ zależy, między innymi, od szybkości procesu przeniesienia ładunku i szybkości dyfuzji substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody. W przypadku procesu odwracalnego (według kryteriów kinetyki elektrodowej), czyli takiego, w którym szybkość przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda/roztwór elektrolitu jest dużo większa od szybkości dyfuzji, na krzywej woltamperometrycznej powinny wykształcić się piki utleniania i redukcji, tak jak to przedstawiono na Rys. 3. Cykliczne woltamperogramy charakteryzują się następującymi parametrami anodowym i katodowym: potencjałem piku (odpowiednio E_A^p , E_K^p), potencjałem połowy piku (odpowiednio $E_{A/2}^p$, $E_{K/2}^p$); natężeniem prądu piku (odpowiednio I_A^p , I_K^p) oraz natężeniem prądu połowy piku (odpowiednio $I_{A/2}^p$, $I_{K/2}^p$). Wszystkie wymienione parametry spełniają określone zależności, dzięki którym można charakteryzować badane procesy elektrodowe pod względem ich odwracalności, a w przypadkach bardziej złożonych wnioskować o rodzajach mechanizmów.



Rys. 3 Cykliczny woltamperogram dla procesu odwracalnego z zaznaczonym sposobem odczytywania parametrów.

Wartość natężenia prądu piku 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 równanie Randlesa-Sevcika:

$$I^p = 0,04463 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot A \cdot \sqrt{\frac{nvFD}{RT}} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2} \text{ [mA]} \quad (5)$$

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

Na podstawie różnicy potencjałów pików anodowego (E_A^p) i katodowego (E_K^p) oraz stosunku natężenia prądu piku anodowego (I_A^p) i katodowego, (I_K^p) można określić czy badany proces jest odwracalny, quasi-odwracalny, czy też nieodwracalny. I tak dla procesów odwracalnych muszą być spełnione następujące warunki:

$$1) \Delta E^p = E_A^p - E_K^p = \frac{2,22RT}{nF} \text{ [V]} \quad (6)$$

co oznacza, że w temperaturze 298 K, $\Delta E^p = \frac{0,058}{n} \text{ [V]}$ i dla jednoelektronowej ($n = 1$)

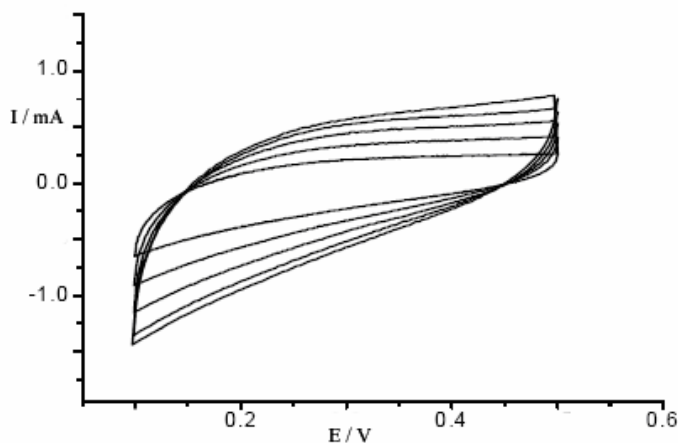
odwracalnej reakcji elektrodowej różnica pomiędzy anodowym i katodowym potencjałem pikowym powinna wynosić 0,058 V, dla procesu quasi-odwracalnego różnica ta może wynosić od 0,060 V do 0,100 V, natomiast gdy wartość ΔE^p jest większa od 0,100 V mówimy o nieodwracalnym procesie elektrodowym.

2) Dla jednakowych współczynników dyfuzji formy utlenionej i zredukowanej: $\frac{I_A^p}{I_K^p} = 1$.

3) Jak wynika ze wzoru Randlesa-Sevcika dla procesu odwracalnego I^p jest proporcjonalne do $v^{1/2}$.

4) Dla procesów odwracalnych potencjał pikowy E^p nie zależy od szybkości zmiany potencjału v nakładanego na elektrodę.

Gdy w roztworze i na powierzchni elektrody nie ma substancji elektroaktywnej, to prąd płynący w obwodzie ma bardzo małą wartość i jest prądem pojemnościowym, I_{poj} . Ponieważ w roztworze istnieje również pewien spadek omowy związany z oporem elektrolitu, to granicę faz elektroda/roztwór można opisać schematem zastępczym składającym się z kondensatora połączonego szeregowo z oporem, i wobec tego krzywa woltamperometryczna powinna mieć przebieg analogiczny do przedstawionego na Rys. 4:



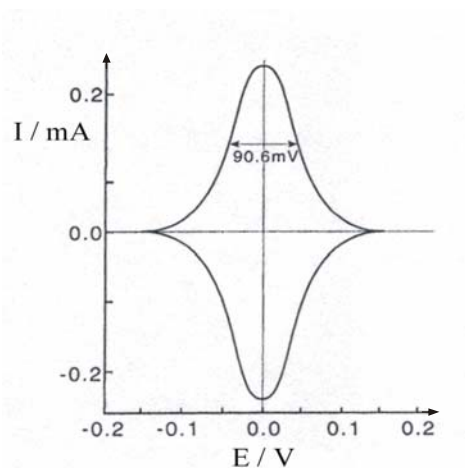
Rys.4. Przykładowy przebieg zależności $I - E$ zarejestrowanych w roztworze elektrolitu podstawowego przy różnych szybkościach zmiany potencjału.

Mierzony prąd pojemnościowy jest wprost proporcjonalny do szybkości zmiany potencjału i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu (C_{dl}),

$$I_{poj} = v \cdot C_{dl} \quad (7)$$

Z kąta nachylenia wykreślonej zależności $I_{poj} = f(v)$ można wyznaczyć pojemność podwójnej warstwy elektrycznej.

W przypadku, gdy powierzchnia elektrody pokryta jest warstwą substancji elektroaktywnej, natomiast substancji tej nie ma w roztworze, to proces red-ox przebiega jedynie w tej warstwie pokrywającej elektrodę, a na krzywej woltamperometrycznej powinny wykształcić się idealnie symetryczne piki utleniania i redukcji, co prezentuje Rys. 5.



Rys. 5. Przykładowy przebieg zależności $I - E$ w przypadku pokrycia powierzchni elektrody warstwą substancji elektroaktywnej.

Dla rozważanego przypadku, liczbę elektronów biorących udział w procesie elektrodowym można wyznaczyć z połówkowej szerokości piku:

$$\Delta E_{1/2}^p = \frac{90.6}{n} \text{ [mV]}. \quad (8)$$

Z kolei natężenie prądu w pikie zależy od szybkości zmiany potencjału zgodnie z teoretyczną zależnością wyrażoną wzorem:

$$I^p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot \Gamma \cdot v}{4 \cdot R \cdot T} \quad (9)$$

Z ładunku biorącego udział w procesie elektrodowym (Q), wyznaczonego poprzez scałkowanie krzywych woltamperometrycznych, można wyznaczyć stężenie powierzchniowe, (Γ) substancji zaadsorbowanej na powierzchni elektrody zgodnie ze wzorem:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \text{ [mol} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (10)$$

APARATURA I ODCZYNNIKI

1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

Analizator do pomiarów elektrochemicznych - μ AUTOLAB; butla z argonem, zlewka, pipeta automatyczna, naczynie elektrolityczne, elektrody: pracująca -grafitowa, pomocnicza – drut platynowy i elektroda odniesienia - nasycona elektroda chlorosrebrowa, statywy tryskawka wąż i rurka do odpowietrzania roztworów.

2. Odczynniki

$1 \text{ dm}^{-3} 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu H_2SO_4 , $1 \text{ dm}^{-3} 0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu H_2SO_4 , kwas fosfododekamolibdenowy, 30% roztwór H_2O_2 , suspensja Al_2O_3 i materiał do polerowania elektrody pracującej.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Przygotowanie analizatora μ AUTOLAB do pomiarów elektrochemicznych.

Podłączyć analizator μ AUTOLAB do sieci, włączyć komputer, uruchomić program GPES (General Purpose Electrochemical System). Z menu programu wybrać opcję – woltamperometria cykliczna.

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

2. Przygotowanie elektrody grafitowej do pomiarów elektrochemicznych.

-Przed przystąpieniem do pomiarów badaną elektrodę grafitową należy wypolerować suspensją Al_2O_3 , następnie przemyć obficie w kolejności: wodą destylowaną, redestylowaną i rozcieńczonym roztworem $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$.

- Oczyszczoną elektrodę grafitową należy zaktywować elektrochemicznie, w tym celu do naczyń elektrolitycznych wlewamy przygotowany roztwór $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$, w naczyniu umieszczamy elektrodę badaną, elektrodę pomocniczą i elektrodę odniesienia.

-W celu odpowietrzenia roztworu przez 10 minut przepuszczamy przez roztwór argon.

-Do programu wpisujemy odpowiedni zakres potencjału oraz szybkość zmiany potencjału (według wskazówek asystenta).

-Układ elektrod włączamy w obwód analizatora μ AUTOLAB wciskając na płycie czołowej odpowiedni przycisk, po czym wciskając przycisk START w menu programu, zaczynamy rejestrację cyklicznych krzywych woltamperometrycznych do chwili uzyskania stabilnego woltamperogramu. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramów.**

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

3. Rejestracja cyklicznych woltamperogramów w roztworze $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

-Do naczynia elektrolitycznego wlewamy świeżą porcję $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu H_2SO_4 .

-Umieszczamy w nim elektrody: zaktywowaną elektrodę grafitową, elektrodę pomocniczą oraz elektrodę odniesienia. Roztwór odpowietrzamy przez 10 minut argonem.

-Do menu programu wprowadzamy odpowiednie parametry pomiaru: zakres potencjału (0.5 V do -0.1 V) oraz szybkość zmiany potencjału $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

-Przygotowany układ podłączamy do sieci wciskając odpowiedni przycisk na płycie czołowej analizatora μ AUTOLAB, wciskamy przycisk START w menu programu i rejestrujemy 5 cyklicznych woltamogramów. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu.**

-Po zarejestrowaniu cyklicznych woltamperogramów z $v = 0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ rejestrujemy kolejne woltamperogramy zmieniając stopniowo szybkość zmiany potencjału (poprzez zmianę w menu programu) na $v = 0.04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0.06 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0.08 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0.12 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0.14 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0.16 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0.18 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ i $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Dla każdej szybkości po wciśnięciu przycisku START w menu programu rejestrujemy 3 woltamperogramy. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu dla każdej szybkości zmiany potencjału.**

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

- Wyjmujemy elektrodę badaną z naczynia elektrolitycznego.

4. Adsorpcja anionu fosfododekamolibdenowego na elektrodzie grafitowej.

-W kolbie miarowej na 100 cm^3 przygotowujemy $0.0005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztwór kwasu fosfododekamolibdenowego w $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworze H_2SO_4 .

-Do zlewki wlewamy przygotowany roztworu kwasu fosfododekamolibdenowego,

umieszczamy w nim elektrodę grafitową wyjętą z naczynia elektrolitycznego i pozostawiamy na 5 minut. Elektrodę, po wyjęciu z roztworu $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a przed przeniesieniem do naczynia elektrolitycznego z roztworem $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, należy dokładnie opłukać wodą redestylowaną i rozcieńczonym roztworem H_2SO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

5. Rejestracja cyklicznych woltamperogramów na zmodyfikowanej elektrodzie grafitowej w roztworze $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

-Zmodyfikowaną elektrodę grafitową umieszczamy w naczyniu elektrolitycznym, odpowietrzamy roztwór przepuszczając przez 10 minut argon. Układ podłączamy do sieci wciskając odpowiedni przycisk na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$, po wciśnięciu przycisku START w menu programu rejestrujemy cykliczne woltamperogramy dla zmodyfikowanej elektrody w zakresie potencjałów od 0.5 V do -0.1 V przy takich samych szybkościach zmiany potencjału jak w punkcie (3). Dla każdej szybkości rejestrujemy 3 woltamperogramy. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu dla każdej szybkości zmiany potencjału.**

- Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ odpowiedni przycisk.

6. Sprawdzenie katalitycznych właściwości anionu fosfododekamolibdenowego zaadsorbowanego na elektrodzie grafitowej na elektroredukcję nadtlenu wodoru.

-Przy **wyłączonym** analizatorze $\mu\text{AUTOLAB}$ wprowadzamy do naczynia elektrolitycznego wprowadzamy pipetą automatyczną 0.2 cm^3 roztworu 30% H_2O_2 . Roztwór odpowietrzamy przez 5 minut przepuszczając argon. W menu programu zmieniamy zakres potencjałów od 0.5 V do -0.2 V oraz szybkości zmiany potencjału na $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Układ podłączamy do sieci wciskając odpowiedni przycisk na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ i po wciśnięciu przycisku START w menu programu rejestrujemy 3 cykliczne woltamperogramy. Powyższe czynności powtarzamy dodając kolejno: 0.3, 0.4 i 0.5 cm^3 roztworu 30% H_2O_2 . Za każdym razem pamiętamy o tym, że roztwór H_2O_2 wprowadzamy do naczynia przy wyłączonym układzie. Po dodaniu każdej kolejnej porcji H_2O_2 roztwór odpowietrzamy argonem przez 5 minut. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu dla każdej szybkości zmiany potencjału.**

- Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ odpowiedni przycisk.

- Z naczynia elektrolitycznego wyjmujemy elektrodę badaną.

7. Sprawdzenie katalitycznego wpływu anionu fosfododekamolibdenowego zaadsorbowanego na elektrodzie grafitowej na elektroredukcję nadtlenku wodoru.

- Zmodyfikowaną elektrodę grafitową dokładnie polerujemy suspensją Al_2O_3 , następnie obficie przemywamy ją wodą destylowaną i redestylowaną i roztworem $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Tak oczyszczoną elektrodę umieszczamy ponownie w naczyniu elektrolitycznym, w którym był wykonany ostatni pomiar w obecności H_2O_2 . Roztwór odpowietrzamy przez 5 minut przepuszczając argon. Układ podłączamy do sieci wciskając przycisk xx na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ i po wciśnięciu przycisku START w menu programu rejestrujemy 3 cykliczne woltamperogramy w zakresie potencjału i szybkością zmiany potencjału taką samą jak w punkcie 6. **Uwaga: należy pamiętać o zapisaniu na dysku zarejestrowanych woltamperogramu dla każdej szybkości zmiany potencjału.**

8. Zakończenie pomiarów.

- Rozłączamy układ wciskając na płycie czołowej analizatora $\mu\text{AUTOLAB}$ odpowiedni przycisk.

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

OBLICZENIA

1. Wykreślić zależność prądu pojemnościowego od szybkości zmiany potencjału dla niemodyfikowanej elektrody grafitowej i wyznaczyć pojemność podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu (wzór 7).

2. Na jednym wykresie, dla jednej wybranej szybkości zmiany potencjału porównać przebieg cyklicznych woltamperogramów zarejestrowanych dla elektrody grafitowej przed i po adsorpcji jonów $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

3. Z zarejestrowanych cyklicznych woltamperogramów, dla wybranego piksu red-ox anionu fosfododekamolibdenowego wykreślić zależność natężenia prądu piksu katodowego i anodowego w funkcji szybkości zmiany potencjału.

4. Wyznaczyć liczbę elektronów biorących udział w każdym z etapów procesu red-ox (wzór 8).
5. Wyznaczyć pole powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu na podstawie wyników eksperymentów przeprowadzonych metodą cyklicznej woltamperometrii (wzór 10). Porównać uzyskaną wartość z wielkością teoretyczną zakładając, że cząsteczka anionu fosfododekamolibdenowego w przekroju poprzecznym jest kwadratem o boku $10,8 \text{ \AA}$ (Literatura, pozycja 4).
6. Porównać cykliczne woltamperogramy zarejestrowane dla elektrody zmodyfikowanej anionami $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ w roztworze $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ w obecności kolejnych stężeń H_2O_2 .
7. Dla wybranego potencjału wykreślić zależność natężenia prądu katodowego od stężenia H_2O_2 .

LITERATURA

1. Z. Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN, Warszawa 1977.
2. A. Kiswa, Elektrochemia II. Elektrodyka, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
3. F. Schulz, Electroanalytical methods, Springer-Verlag, Berlin, 2010.
4. M. A. Barteau, I. K. Song, M. S. Kaba, J. Phys. Chem., 100 (1996) 19577.