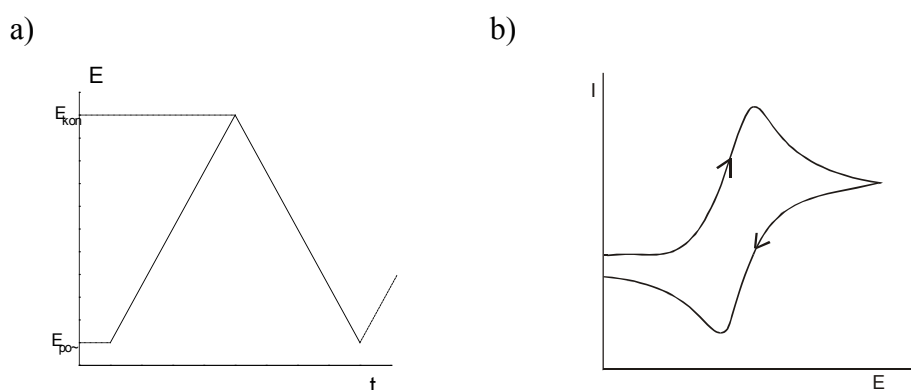


Vježba 1. CIKLIČKA VOLTAMetriJA

Ciklička voltametrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenljivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (slika 1.a).



Slika 1. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude (slika 1.b), elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

- 1.) Prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode. - **reverzibilan proces.**
- 2.) Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. - **ireverzibilan proces.**

- 3.) Za procese koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojam **kvazireverzibilan proces**.

Reverzibilni procesi

Tipičan voltamogram za reverzibilni proces dan je na slici 2.

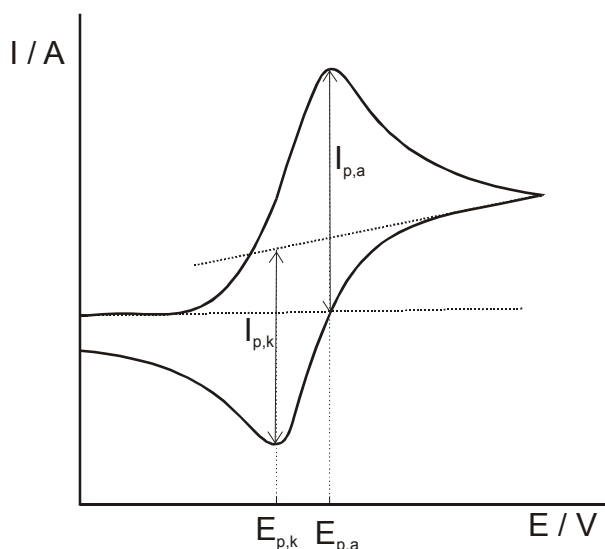
Kod procesa oksidacije, na početku tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog (ili formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja.

Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha.

$$E^o = \frac{E_{p,a} - E_{p,k}}{2} \quad (1.)$$

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što se vidi na slici 2. Nakon što je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna, i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu

elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje.



Slika 2. Voltamogram za reverzibilni elektrodni proces.

Izraz za struju vrha vala dali su *Randles i Ševčik*:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \frac{C}{\text{molV}^{1/2}} z^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} c_0 \quad (2.)$$

Odatle, za isti depolarizator i elektrodu, vrijedi:

$$I_p = k c_0 v^{1/2} \quad (3.)$$

tj.

$$I_p / v^{1/2} = \text{konst.} \quad (4.)$$

Kada je površina (A) radne elektrode iskazana u cm^2 , D_0 u $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, c_0 u mol cm^{-3} i brzina promjene potencijala (v) u V s^{-1} , onda je struja vrha vala (I_p) iskazana u amperima. Broj elektrona je označen sa z .

Za reverzibilni proces ciklički je voltamogram karakteriziran sljedećim eksperimentalnim parametrima:

$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ - ne ovise o brzini promjene potencijala.

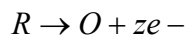
$E_{p,k} - E_{p,a}$ - je $57/z$ mV, kod 25°C , ne ovise o v .

$I_{p,k} / I_{p,a}$ - je 1, ne ovisi o v .

$I_p / v^{1/2}$ - konstantan, ne ovisi o v .

Ireverzibilni procesi

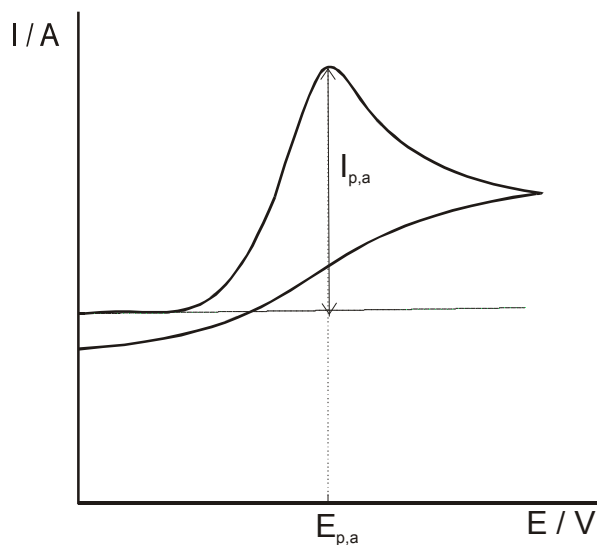
Voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije



u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces.

Konstanta brzine prijelaza elektrona (k^0) gore navedene reakcije vrlo je malena. Stoga elektrodna reakcija oksidacije reaktanta (R) nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standardnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste.

Kod potencijala kod kojeg započinje proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Možemo dakle uzeti da u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks-sustava (R). Potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala (v).



Slika 3. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa.

Za ireverzibilni voltamogram vrijede ovi parametri:

E_p - ovisi o v . Za proces oksidacije se pomiče za $(30/\alpha z_a)$ mV prema pozitivnijim vrijednostima kod deseterostrukog povećanja brzine (v), a obratno kod redukcije

$I_p / v^{1/2}$ - konstantan, ne ovisi o v .

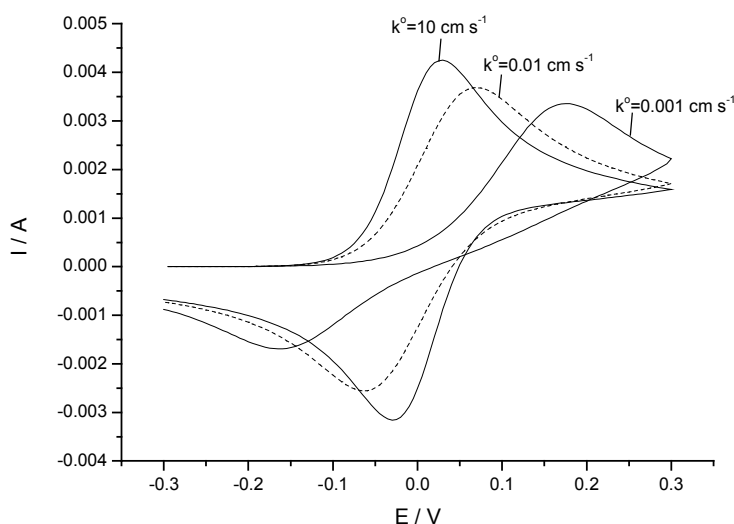
- nema struje odziva kod povrata.

- ciklički voltamogram ima samo val u polazu

Kvazireverzibilni procesi

U kvazireverzibilnoj reakciji oksidacije struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnih vrhova ovisi o koeficijentu prijelaza (α), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije (k^0), brzini promjene potencijala (v), i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks - sustava (D_O, D_R).

Slika 4. prikazuje cikličke voltamograme za razne konstante brzine prijenosa elektrona (k^0). Ona nam govori o brzini odvijanja reakcije. Što je k^0 manji izmjena naboja je sporija te će pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak biti veći. Poznato je da se vrijednosti k^0 najčešće kreću u rasponu od 10 cm s^{-1} do $10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$.



Slika 4. Ciklički voltamogram redoks para O/R za različite vrijednosti standardnih konstanti izmijene naboja (k^0) ($E^0 = 0 \text{ V}$, $C_O = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 1 \text{ V/s}$, $D_O = D_R = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

EKSPERIMENTALNI DIO:

Mjerenje se provodi u ćeliji uz tro-elektrodni sustav koji se sastoji od:

- radne elektrode-Pt, Au ili staklasti ugljik disk (0.07 cm^2)
- referentne elektrode Ag/AgCl ($3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$)
- protu elektrode (pomoćne elektrode) –Pt pločica

Radna elektroda se polira Al_2O_3 prahom, ispiri redestiliranom vodom i zatim etanolom. Elektrode se postavljaju u ćeliju s $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ gdje se radna elektroda polarizira u granicama potencijala od $E_{\text{poč}}=-0,3 \text{ V}$ do $E_{\text{kon}}=1,3 \text{ V}$, uz brzinu promijene potencijala 100 mV s^{-1} , broj ciklusa je 20. Prethodno je potrebno pola sata propuhivati dušik. U navedenom području potencijala dolazi do razvijanja vodika i kisika te se elektroda na taj način čisti.

Nakon što je elektroda očišćena prenosi se u $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ gdje se snimaju ciklički voltamogrami uz razne brzine promijene potencijala (50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 500 mV s^{-1} , 1000 mV s^{-1} , $10\,000 \text{ mV s}^{-1}$). Tu je također prije mjerenja potrebno pola sata propuhivati dušik. Granice potencijala su $E_{\text{poč}}=-0.2 \text{ V}$ i $E_{\text{kon}}=0.9 \text{ V}$.

ZADATAK:

Snimiti cikličke voltamograme oksidacije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ u $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ kod raznih brzina promijene potencijala.

Odrediti da li je reakcija reverzibilna, kvazireverzibilna ili ireverzibilna.

Odrediti konstantu brzine prijenosa elektrona ($k^0 / \text{cm s}^{-1}$) u redoks reakciji oksidacije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ u $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Konstanta se određuje matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka s određenim mehanizmom uz pomoć programa DigiElch.

APARATURA:

