



WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA

1. Woltamperometria cykliczna układu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Cel ćwiczenia: Celem ćwiczenia jest zbadanie procesów utlenienia-redukcji układu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Odczynniki:

- Chlorek potasu (KCl)
- Heksacyjanożelazian(III) potasu (żelazicyjanek potasu) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- Heksacyjanożelazian(II) potasu (żelazocyjanek potasu) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Aparatura pomiarowa:

Potencjostat/galwanostat Autolab PGSTAT204 wraz z oprogramowaniem NOVA.

Sprzęt laboratoryjny:

- Naczynko pomiarowe
- Kolba miarowa 100 ml
- Kolba miarowa 50 ml – 2 szt.
- Kolba miarowa 10 ml – 3 szt.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 5 ml
- Zlewka
- Ampułki plastikowe zakręcane – 5 szt.

Elektrody:

- elektroda pracująca – z węgla szklanego (GC – z ang. glassy carbon) lub elektroda platynowa o średnicy 3 mm
- elektroda odniesienia (elektroda referencyjna) - elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa
- elektroda pomocnicza – platynowa/grafitowa

Sposób wykonania:

1. Sporządzanie roztworu elektrolitu podstawowego – KCl w wodzie.

Należy obliczyć odpowiednią naważkę elektrolitu podstawowego, tak, aby uzyskać stężenie 0,5M w 100 ml, a następnie stosowną ilość odważyć na wadze analitycznej w naczynku wagowym. Naważkę przenieść ilościowo za pomocą lejka do kolby miarowej i rozpuścić w wodzie. Po rozpuszczeniu roztwór uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. **Używamy wyłącznie wody podwójnie dejonizowanej!!!**

2. Sporządzanie roztworów badanych substancji.

Należy wyliczyć naważkę $K_3[Fe(CN)_6]$ i $K_4[Fe(CN)_6]$ w celu otrzymania roztworu o stężeniu 0,01M w 50 ml. Odpowiednie ilości substancji badanych odważyć na wadze analitycznej i przenieść razem ilościowo do jednej kolby miarowej. Rozpuścić w wodzie. Następnie poprzez rozcieńczenie przygotować kolejno roztwory o stężeniach 10, 6, 4 i 2 mM w kolbach 10 ml.

Przed każdym pomiarem należy przygotować elektrodę pracującą poprzez jej polerowanie na specjalnym zestawie. Polerowanie wykonywać ruchami w kształcie ósemki. Po wypolerowaniu elektrodę należy dokładnie wypłukać wodą destylowaną w celu całkowitego usunięcia wszystkich pozostałości środka polerskiego. Następnie elektrodę dokładnie osuszyć czystą bibułą.

3. Rejestracja okienka elektrolitycznego.

W pierwszej kolejności należy zmierzyć okienko elektrolityczne elektrody pracującej. W tym celu do naczynka wlewamy 10 ml roztworu elektrolitu podstawowego. Należy zwrócić uwagę, aby wszystkie elektrody były zanurzone w roztworze oraz aby całkowicie stykały się z roztworem (usunąć bąbelki pojawiające się przy elektrodzie).

ELEKTRODA	NAZWA	KABEL	RYСУNEK
PRACUJĄCA (WE)	elektroda glassy carbon lub platynowa	czerwony	
ODNIESIENIA (RE)	elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa	niebieski	
ELEKTRODA POMOCNICZA (CE)	platynowa lub grafitowa	czarny	
UZIEMIENIE		zielony	

Należy zgodnie z instrukcją NOVA ustawić parametry pomiaru i następnie zarejestrować pomiar. Pomiar należy powtórzyć trzykrotnie. Pomiary powinny się zgadzać w zakresie 2-3%. Jeśli nie, należy wyjąć elektrodę pracującą i ją wyczyścić.

Następnie należy roztwór odtlenić za pomocą strumienia gazu obojętnego (czas około 1 minuty) i zarejestrować kolejne trzy pomiary. To samo wykonać przy czasie odtleniania równym 2, 5 i 10 minut. Na podstawie zarejestrowanych pomiarów wybrać optymalny czas odtleniania roztworu.

ŚCIEŻKA	PARAMETR	WARTOŚĆ
CV staircase	Start potential	0
	Upper vertex potential	1.2
	Lower vertex potential	-1.2
	Stop potential	0
	Step potential	0.00944
	Scan rate	0.1 [V/s]
CV staircase (po "i vs E")	Export ASCII data	Podać ścieżkę i nazwę pliku

Wartości potencjałów proszę uzgodnić z prowadzącym. W zależności od zastosowanej elektrody pracującej będą one inne.

4. Rejestracja pomiaru układu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Z naczynka pomiarowego wyciągamy 5 ml elektrolitu i wlewamy 5ml roztworu 0,01 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Należy zgodnie z instrukcją ustawić parametry pomiaru i następnie zarejestrować pomiar. Pomiar należy powtórzyć trzykrotnie. Odtleniamy roztwór przez czas określony jako optymalny w poprzednim punkcie i ponownie rejestrujemy pomiar. Pomiary wykonujemy dla poszczególnych stężeń roztworu przechodząc od najniższego stężenia do najwyższego (dla 100 mV/s).

Następnie należy wykonać pomiary dla roztworu o stężeniu 5 mM zmieniając następujące parametry:

PARAMETR	JEDNOSTKA	WARTOŚCI
Prędkość skanowania (scan rate)	[mV/s]	10, 20, 40, 50, 80, 100, 200, 400, 500 i 1000 [mV/s]
PARAMETRY NIEZMIENNE		
Step potential	[V]	0.00944
Zakres potencjału	[V]	Od +0.6 do -0.5

Każdy pomiar powtarzamy trzykrotnie.

5. Zarejestruj pomiar próbki otrzymanej od prowadzącego dla prędkości skanowania 100 mV/s.

2. Woltamperometria cykliczna układu chinon/hydrochinon.

Cel ćwiczenia: Celem jest zbadanie procesów utlenienia-redukcji układu chinon/hydrochinon.

Odczynniki:

- Chlorek potasu (KCl)
- hydrochinon

Aparatura pomiarowa:

Potencjostat/galwanostat Autolab PGSTAT204 wraz z oprogramowaniem NOVA.

Sprzęt laboratoryjny:

- Naczynko pomiarowe
- Kolba miarowa 50 ml – 2 szt.
- Kolba miarowa 10 ml – 3 szt.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 5 ml
- Zlewka
- Ampułki plastikowe zakręcane – 5 szt.

Elektrody:

- elektroda pracująca – z węgla szklanego (GC – z ang. glassy carbon) lub elektroda platynowa o średnicy 3 mm
- elektroda odniesienia (elektroda referencyjna) - elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa
- elektroda pomocnicza – platynowa/grafitowa

Sposób wykonania:

1. Sporządzanie roztworów badanych substancji.

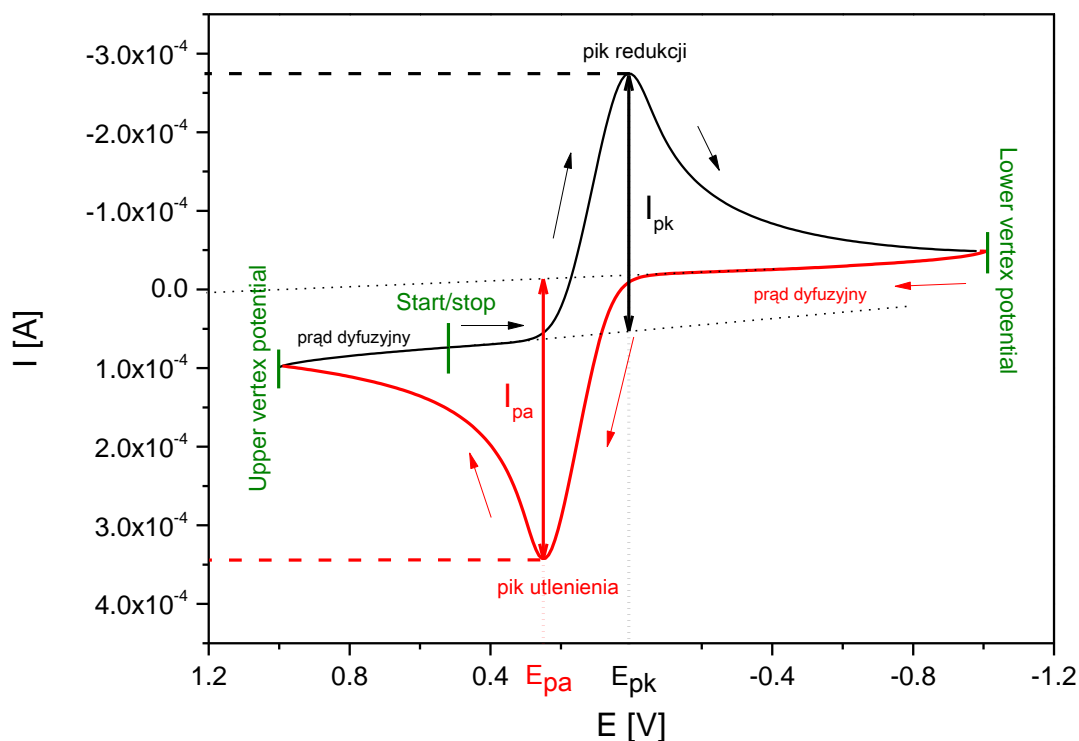
Należy wyciągnąć naważkę hydrochinonu w celu otrzymania roztworu o stężeniu 0,01 M w 50 ml. Odpowiednie ilości substancji badanej odważyć na wadze analitycznej i przenieść ilościowo do kolby miarowej. Rozpuścić w wodzie podwójnie dejonizowanej. Przygotowujemy roztwory o stężeniu 10, 6, 4 i 2 Mm W 10 ml.

2. Rejestracja pomiaru układu chinon/hydrochinon.

Z naczynka pomiarowego wyciągamy 5 ml elektrolitu i wlewamy 5ml roztworu hydrochinonu. Należy zgodnie z instrukcją ustawić parametry pomiaru (zakres potencjałów podaje prowadzący, pozostałe parametry jak w pierwszej części ćwiczenia) i następnie zarejestrować pomiar. Pomiar należy powtórzyć trzykrotnie. Odtleniamy roztwór przez czas określony jako optymalny w poprzednim punkcie i ponownie rejestrujemy pomiar.

Opracowanie wyników:

1. Narysuj woltamogram dla prędkości skanowania 100 mV/s dla stężenia $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ równej 5 mM. Na woltamogramie zaznacz kierunek pomiaru, piki utlenienia i redukcji. Na podstawie woltamogramu określ położenie pików oraz ich wysokość.
2. Na podstawie uzyskanych pomiarów narysować wykres zależności I_p od stężenia dla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Na podstawie tej zależności oblicz stężenie próbki otrzymanej od prowadzącego.
3. Na podstawie uzyskanych danych narysować wykresy zależności I_{pa} , I_{pk} od $v^{1/2}$.
4. Na podstawie pomiarów wykonanych przy różnych szybkościach skanowania oraz zależności ΔE_p od v , określ odwracalność obserwowanych reakcji redoks.
5. Stosując wzór Randlesa-Sevcika obliczyć współczynniki dyfuzji badanych układów.



Rysunek 1. Sposób wyznaczania parametrów I_{pa} , I_{pk} , E_{pa} , E_{pk} z krzywych woltamperometrycznych.

Literatura:

1. A. Cygański, „Metody elektroanalityczne”, WNT 1995, Warszawa.
2. A. Cygański, „Podstawy metod elektroanalitycznych”, WNT 2004, Warszawa.
3. W. Szczepaniak, „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, PWN 2005, Warszawa.
4. J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia Analityczna. Tom 3. Analiza Instrumentalna”, PWN 1998, Warszawa.
5. Poradnik fizykochemiczny, PWN 2006, Warszawa.
6. A.J. Bard, R.L. Faulkner, “Electrochemical methods. Fundamentals and applications” Wiley, 2001.