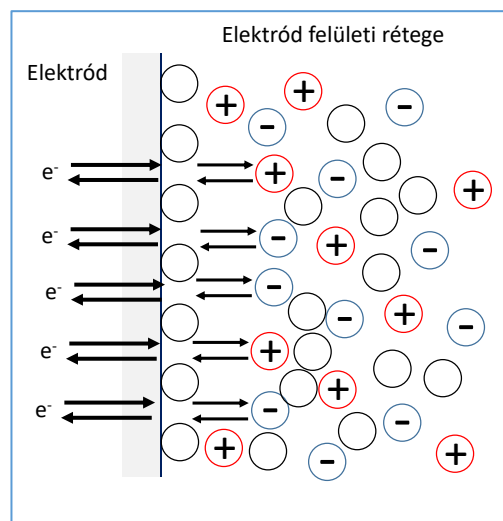


26. Töltésátviteli folyamatok termodinamikai és kinetika paramétereinek meghatározása. Kronoamperometria.

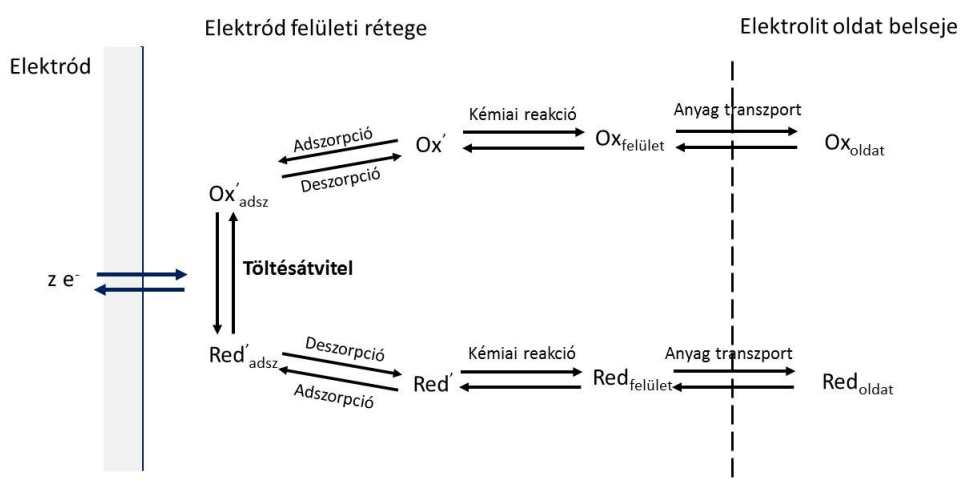
1. Elméleti bevezető

1.1. Elektrokémiai alapfogalmak

Egy elektronvezető-ionvezető fázishatáron (elektrodon) a legegyszerűbb esetben is töltés szeparáció történhet, elektron, ill. ion felhalmozódás alakulhat ki a két fázis határán (1. ábra). Ekkor a fázishatár úgy viselkedik, mint egy kondenzátor, s a kapacitásával (C) jellemezhető. Ha az ionvezető fázisban van olyan anyag, amely elektron leadására vagy felvételére képes adott fázishatár potenciál különbség estén, akkor lehetséges a töltések átjutása is, töltésátviteli, ún. Faraday-folyamat történhet (2. ábra). A töltésátviteli folyamat több részlépésre osztható, kinetikailag (általában) összetett. Szükséges a reagáló anyag felületre jutása (anyagtranszport, azaz konvekció, migráció vagy diffúzió), lehetséges köztes kémiai átalakulás (pl. protonálódás, deprotonálódás, ligandumcsere, bármely más kémiai reakció), a felületre történő megkötődés (adszorpció), illetve a töltésátviteli reakció után mindezek fordítva.



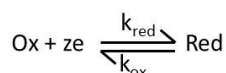
1. ábra Ideálisan polarizálható elektród. Az üres körök az oldószer molekulákat reprezentálják.



2. ábra Töltésátviteli folyamat lehetséges részlépései

Ahogy az összetett heterogén kinetikai folyamatoknál érvényes, a Faraday-folyamat sebességét a leglassúbb lépés fogja meghatározni. A legegyszerűbb esetben is ez a töltésátvitel és az anyagtranszport versenyét jelenti. A töltésátvitel elektromos töltések áramlását, azaz áramot jelent, de ez nem lehet nagyobb, mint az anyagtranszport által biztosított fluxus, a kettő szoros kapcsolatban van egymással.

Egy egyszerű (elemi) redoxi folyamatban, pl. egy



átalakulásban, ahol nem kell figyelembe venni megelőző vagy utólagos kémiai folyamatokat, a reakció sebessége (r) megadható, mint

$$r = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \frac{\frac{1}{zF} dQ}{dt} = \frac{I}{AzF} \quad 1.1.$$

ahol A a felület nagysága, dn/dt az átalakuló anyag mennyiségének idő szerinti deriváltja, z a töltésszámváltozás, F a Faraday-állandó (moláris elemi töltés), Q a töltésátviteli folyamat során átvitt töltés mennyisége, I a mérhető áram.

Mivel r és I egyenes arányban állnak egymással és az arányossági tényező egy adott rendszernél állandó, ezért az elektrokémiában szokásos a reakciósebességet egyszerűen a mérhető árammal (vagy az I/A áramsűrűséggel) kifejezni. Ahogy a heterogén kinetikában szokásos, ez a reagáló komponensek mennyiségével arányos, s egyszerűbb esetben, pl.

$$I = AzF \cdot r = (AzF) \cdot k \cdot \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i} \quad 1.2.$$

ahol c_i az i -edik anyag koncentrációja a felületen, β_i az i -edik komponens részrendje, k a sebességi együttható. Amennyiben a redoxi folyamat mindkét irányban elsőrendű, akkor

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{Red}}(0, t) = \frac{I_{\text{ox}}}{AzF} \quad 1.3.$$

$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \cdot c_{\text{Ox}}(0, t) = \frac{I_{\text{red}}}{AzF} \quad 1.4.$$

ahol r_{ox} és r_{red} az oxidáció és a redukció sebessége, k_{ox} és k_{red} a két folyamat sebességi együtthatója, $c_{\text{Ox}}(0, t)$ és $c_{\text{Red}}(0, t)$ az Ox és Red forma felületi ($x=0$) koncentrációja a t időpillanatban, I_{ox} és I_{red} az oxidációs (anódos) és a redukciós (katódos) áram abszolút értéke.

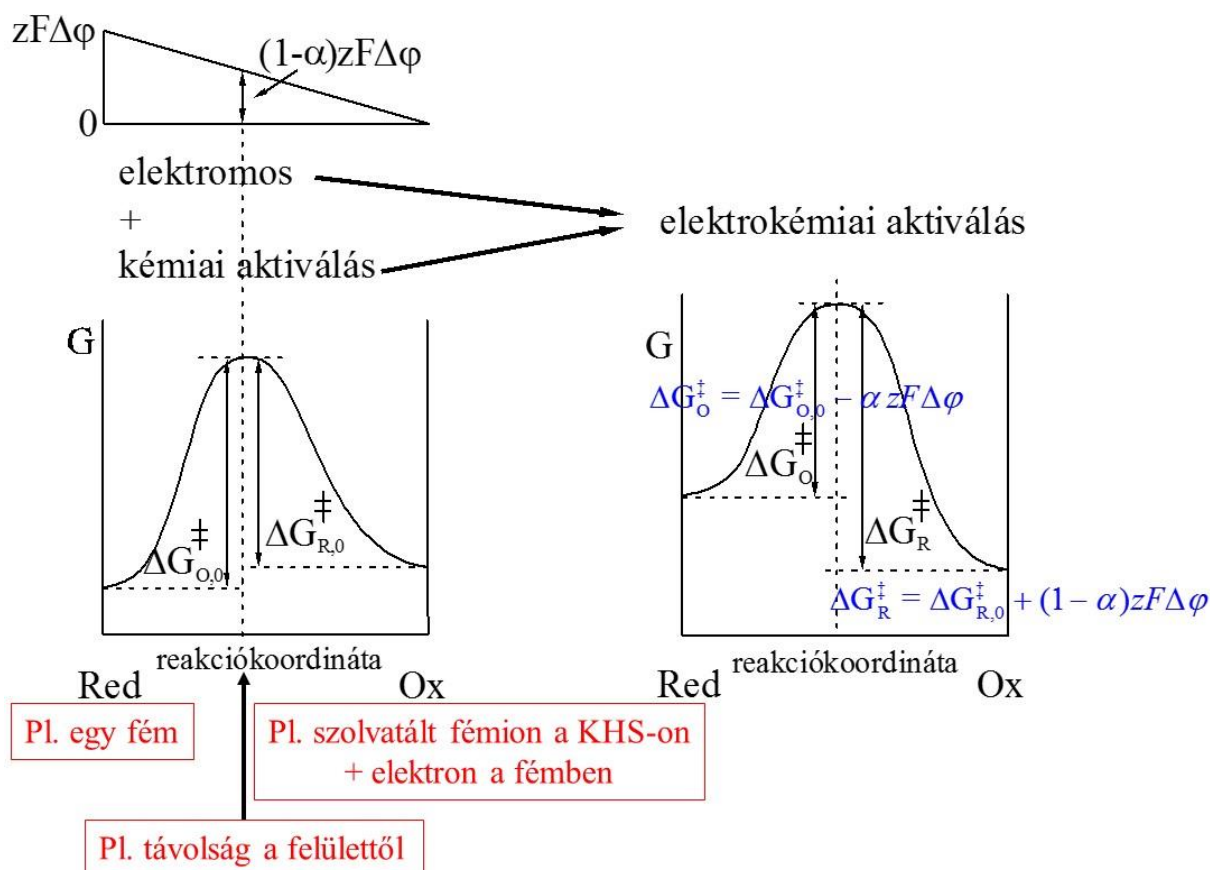
Az eredő reakciósebesség (és a nettó áram, I):

$$r_{\text{nettó}} = k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{Red}}(0, t) - k_{\text{red}} \cdot c_{\text{Ox}}(0, t) = \frac{I}{AzF} \quad 1.5.$$

(Definíciószerűen az oxidáció a pozitív áram, a redukció a negatív. Kivéve az USA-ban!) Azaz:

$$I = I_{\text{ox}} - I_{\text{red}} = AzF(k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{Red}}(0, t) - k_{\text{red}} \cdot c_{\text{Ox}}(0, t)) \quad 1.6.$$

Az elektrokémiai töltésátviteli folyamatok sajátossága, hogy a sebességi együttható nemcsak a hőmérséklettől, hanem a fázishatár potenciálkülönbségétől ($\Delta\phi$, abszolút elektródpotenciál), azaz az elektródpotenciáltól (valamely egyensúlyban levő másik elektródhoz mért potenciálkülönbségtől) is függ. Ez a potenciálkülönbség (ill. változása) ellentétesen módosítja az oxidációs és redukciós folyamatok aktiválási energiáját, s vele a sebességi együtthatókat.



3. ábra Kémiai és elektromos aktiválás együttes hatása az aktiválási szabadentalpiára (így a sebességi együtthatóra). $zF\Delta\phi$ az elektromos energiakülönbség zF töltésre az elektród felülete és a Külső Helmholtz Sík (KHS) között, $\Delta G^\ddagger_0$ az aktiválási energia hipotetikus kémiai tagja, $\Delta G^\ddagger$ az elektrokémiai folyamat (oxidáció és redukció) aktiválási szabadentalpiája, α az ún. átlépési tényező vagy szimmetria faktor.

A sebességi együtthatók egy szokásos formalizmussal kifejezhetők, mint:

$$k_{ox} = k^0 \cdot \exp\left[\alpha \frac{zF}{RT} (E - E^0)\right] \quad 1.7.$$

$$k_{red} = k^0 \cdot \exp\left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} (E - E^0)\right] \quad 1.8.$$

ahol α az ún. átlépési tényező (vagy szimmetriafaktor), a kiindulási és végállapot közötti átmeneti állapot (aktivált komplex) energetikai szimmetriáját mutatja a reakciókoordináta mentén. Teljesen szimmetrikus esetben $\alpha = 1/2$, szokásos értéke azonban $0,3 < \alpha < 0,7$. R a moláris gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet. E az aktuális elektródpotenciál, E^0 pedig az ún. formális standard elektródpotenciál, röviden formálpotenciál. Az egyensúlyi elektródpotenciált leíró Nernst- egyenlet egy egyszerű redoxi rendszernél:

$$E_{\text{egyensúlyi}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad 1.9.$$

ahol a_{Ox} és a_{Red} az oxidált és redukált forma aktivitása, E^0 a standard elektródpotenciál. E^0 helyett szokás használni a kinetikai vizsgálatokban a formálpotenciált:

$$E_{\text{egyensúlyi}} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad 1.10.$$

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \quad 1.11.$$

ahol γ_{Ox} és γ_{Red} az oxidált és redukált forma aktivitási koefficiense. Egy adott rendszernél (adott pH, ionerősség, stb.) $E^{0'}$ állandó és használható E^0 helyett. (Ha $\gamma_{\text{Ox}} = \gamma_{\text{Red}}$, akkor még egyenlők is.) A formálpotenciál másik jelentése, hogy ezen a potenciálon $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}}$ esetén $r_{\text{ox}} = r_{\text{red}}$, azaz a rendszer egyensúlyban van és $k_{\text{ox}} = k_{\text{red}} = k^0$. Bár kicsit helytelenül, de k^0 szokásos elnevezése standard sebességi állandó. (Helyesebb lenne: sebességi állandó a formálpotenciálon egyensúly esetén, de valamiért nem ez terjedt el. Pl. mert túl hosszú!) Így

$$I = I_{\text{ox}} - I_{\text{red}} = AzFk^0 \left(c_{\text{Red}}(0,t) \cdot \exp \left[\alpha \frac{zF}{RT} (E - E^{0'}) \right] - c_{\text{ox}}(0,t) \cdot \exp \left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} (E - E^{0'}) \right] \right) \quad 1.12.$$

Ez az ún. Butler-Volmer egyenlet speciális alakja, ami kiemeli, hogy ha áram folyik át a rendszeren, ez az Ox, Red felületi koncentrációjának változását kell, hogy okozza, azaz ezzel együtt a reakciósebességet, s így az áramot befolyásolja. (A kígyó beleharap a farkába!) Ha ettől eltekintünk és viszonyítási állapotként nem a formálpotenciált, hanem az aktuális rendszerben az egyensúlyi elektródpotenciált tekintjük, akkor

$$I = I^0 \left(\exp \left[\alpha \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] - \exp \left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] \right) \quad 1.13.$$

(időfüggetlen Butler-Volmer egyenlet) ahol I^0 az ún. csereáram (az egyensúlyi elektródpotenciálon egyenlő nagyságú oxidációs és redukációs áram abszolút értéke). Belátható, hogy

$$I^0 = AzFk^0 c_{\text{ox}}^\alpha c_{\text{Red}}^{1-\alpha} \quad 1.14.$$

Azaz I^0 arányos k^0 -al, mindkettő használható a kinetikai leírásra, de ez utóbbi formalizmus elfedi az időfüggést!

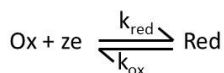
Egy fontos másik időfüggés a komponensek anyagtranszportja a felületre, ill. a felületről, amely időben szintén változtatja $c_{\text{Ox}}(0,t)$ és $c_{\text{Red}}(0,t)$ értékét. Ha nincs konvekció (nem kevert az oldat, nem mozog az elektród), ha nem kell számolnunk migrációval (pl. valamely nagy mennyiségű inert só hozzáadásával az oldatban az áramvezetést az a só biztosítja), csak a diffúzióval kell számolnunk. Egy nagy felületű, sík elektródhoz elegendően nagy térrészből ez egy egydimenziós, félvégtelen diffúziót jelent, azaz:

$$\left(\frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial t} \right)_x = D_{\text{Ox}} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}}{\partial x^2} \right)_t \quad 1.15.$$

$$\left(\frac{\partial c_{\text{Red}}}{\partial t} \right)_x = D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{Red}}}{\partial x^2} \right)_t \quad 1.16.$$

ahol D_{Ox} és D_{Red} az Ox, Red diffúziós együtthatója, x a felülettől mért távolság, t az idő.

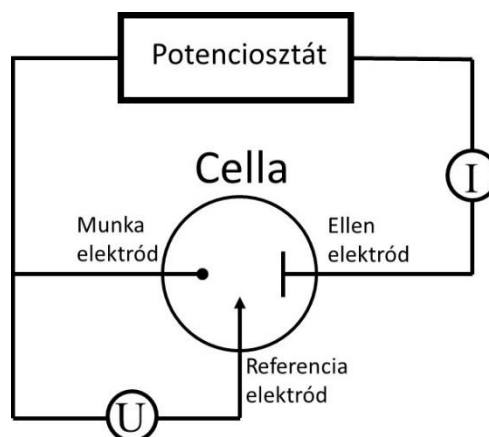
A rendszer teljes leírásához tehát még egy egyszerű



folymatnál is egy egyenletrendszer szükséges, amelynek általános megoldása nem létezik. Bizonyos speciális esetekre numerikus megoldás található, s ilyen pl. a potenciál ugrás, a lineáris, ill. ciklikus voltammetria technikája (kronoamperometria, az áram időfüggésének vizsgálata.)

1.2. Lineáris voltammetria

A lineáris voltammetriában (eredeti neve linear potential sweep chronoamperometry (lineáris potenciálváltoztatásos kronoamperometria), röviden linear sweep voltammetry, LSV (lineáris voltammetria)) a munka (vizsgált) és egy referencia (összehasonlítási) elektród közötti potenciálkülönbséget időben lineárisan változtatjuk, s közben mérjük a munka és egy ellenelektrod (segédelektrod) között folyó áramot. Azaz szokásosan háromelektrodos rendszert használunk. Egy speciális műszer, a potenciosztát „dolga”, hogy akkora áramot bocsásson át a munkaelektrodon (a vizsgált elektródon), hogy egy egyensúlyban levő, így referenciaként használható elektródhoz képest a potenciálja a megadott érték legyen. Az áram nem a referencián folyik (úgy nem lehetne egyensúlyban), hanem a munka és az ellen (segéd) elektród között. Azaz mintha a potenciál és árammérés két külön körben történne.



4. ábra 3 elektródos mérés elvi vázlata

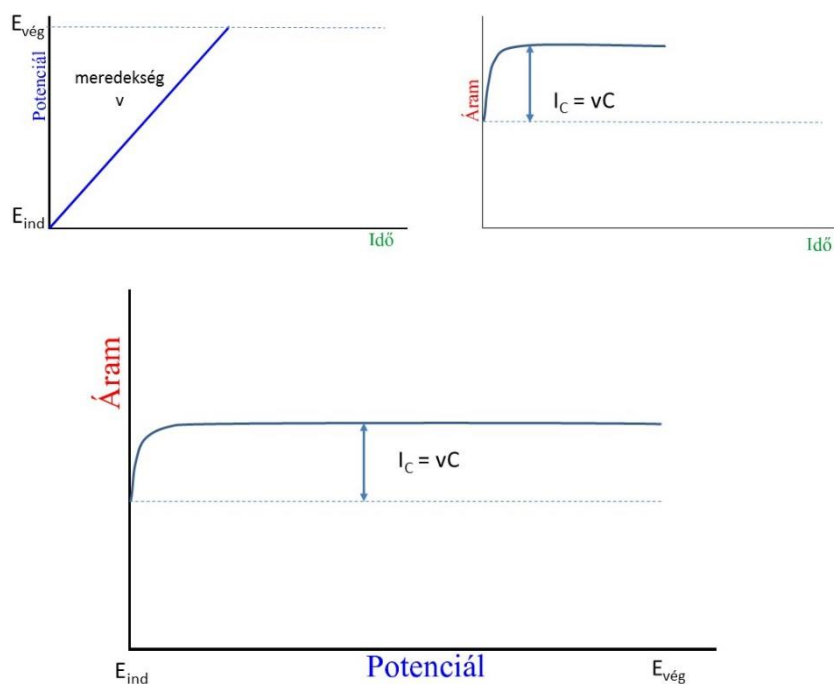
(Meg kell jegyezni, hogy árammentes állapotban a mért potenciál a munkaelektrod elektródpotenciálja a referencia elektródhoz képest, azonban ha áram folyik, akkor az elektródpotenciál és a munka és referencia elektród közötti potenciálkülönbség az áram nagyságától függően eltérhet egymástól. Az eltérést az okozza, hogy a munka és referencia elektród közötti oldatrészen átfolyó áram is egy potenciálkülönbséget okoz, $\Delta U_{\Omega} = I \cdot R$, az ún. ohmikus potenciálesést, ahol R a munka és a referencia elektród közötti oldatellenállás. Ez általában zavaró tényező, de ha az oldatellenállás kicsi, pl. egy nagy koncentrációjú inert elektrolit alkalmazásával, ill. a referencia elektród eléggé közel van a munka elektródhoz (pl. ún. Luggin-kapilláris alkalmazásával), akkor ΔU_{Ω} is kicsi, s a szabályozott potenciálkülönbség és az elektródpotenciál eltérése elhanyagolható.)

A lineáris voltammetriában a potenciálkülönbség (gerjesztő jel) időbeli változása:

$$E = E_{\text{ind}} + vt \quad 1.17.$$

ahol E_{ind} a kiindulási potenciálkülönbség a referencia elektródhoz képest, t az idő, v a potenciálváltoztatás sebessége (sweep rate, scan rate). Az áramot az idő (így a potenciálkülönbség) függvényében mérjük, majd a potenciálkülönbség függvényében ábrázoljuk. (Az áram-potenciál-idő háromdimenziós függvénynek egy metszetét ábrázoljuk.)

Mivel az elektródpotenciál nem állandó, még Faraday-folyamat mentes esetben is van „jel”, a kettősréteg áttöltéséhez szükséges kapacitív áram (ld. 1. ábra is).



5. ábra Ideálisan polarizálható elektród LSV válasza

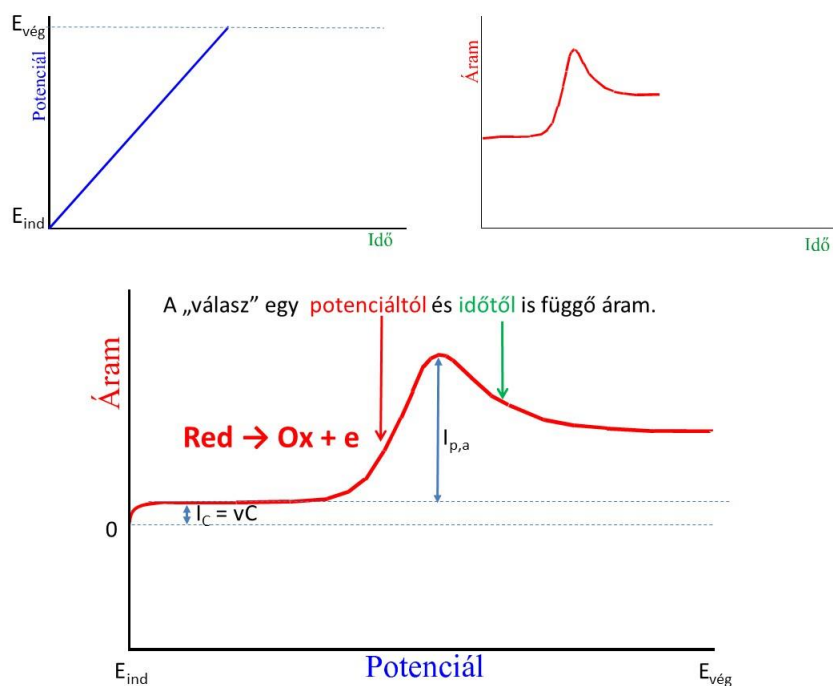
Ha a kapacitás nem függ a potenciáltól:

$$C = \frac{dQ}{dE} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dE}{dt}} = \frac{I_C}{v} \quad 1.18.$$

ahol C a kettősréteg differenciális kapacitása, dQ a felület többlettöltés változás, dE az elektródpotenciál (s így a fázishatár potenciál) változása, t az idő, I_C a kapacitív áram, v a potenciálváltoztatás sebessége.

azaz $I_C = vC$ (legalábbis egy rövid, tranziens idő után).

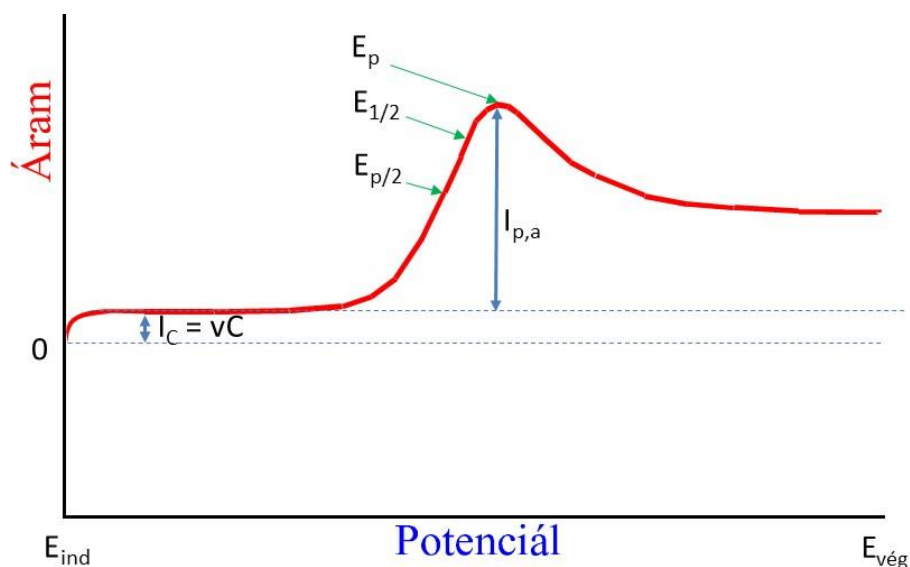
Ha van Faraday-folyamat is a vizsgált potenciáltartományban, az eredő áram $I_C + I_F$ lesz.



6. ábra Tipikus LSV görbe egy Red $\rightarrow$ Ox átalakulásnál

A voltammogram egyik jellemző paramétere a háttéráram. Ha egy olyan rendszerből indulunk ki, amelyben kezdetben csak Red van c_{Red} koncentrációban, akkor az egyensúlyi elektródpotenciáltól elég távolról indulva Faraday-folyamat nincs, csak kapacitív áram, ami a potenciálváltoztatás sebességével egyenesen arányos nagyságú ($I_C = vC$). A háttéráram potenciálváltoztatás sebességétől való függéséből a kettősréteg kapacitása becsülhető (ld. 5. ábra is).

Megfelelő potenciálkülönbségtől kezdve ehhez adódik a Faraday-áram az elektródpotenciál és az idő függvényében.



7. ábra Egy voltammogram jellemző paramétereit

A voltammogram jellemző paramétereit a (háttérárammal korrigált) csúcsáram, $I_{p,a}$, a csúcspotenciál, E_p , a félcsúcsáramhoz tartozó ún. félcsúcspotenciál, $E_{p/2}$, valamint az ún. féllépcső potenciál, $E_{1/2}$. (Ez utóbbi egy régi analitikai módszer, a polarográfia elnevezése. Egy ideális polarogramnál nem

áramcsúcs, hanem áramlépcső alakul ki egy Faraday folyamat esetén, s a lépcső felénél mért potenciál volt $E_{1/2}$.) A mai használatban:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \right)^{1/2} \quad 1.19.$$

Azaz a formálpotenciál és a diffúziós együtthatók arányának függvénye. Ha $D_{Ox} = D_{Red}$, $E_{1/2} = E^{0'}$.

Az elektrokémiában szokásos a voltammogramok jellege alapján három kategóriába sorolni a töltésátviteli folyamatokat.

1.2.1. Reverzibilis töltésátviteli folyamat

Ekkor bármely időpillanatban érvényes a Nernst-egyenlet az elektródpotenciál és a felületi koncentrációk viszonyára, azaz

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}(0,t)}{c_{Red}(0,t)} \quad 1.20.$$

Furcsa módon az elektrokémiai reverzibilitás kinetikailag definiált, hiszen a fenti egyenlet csak akkor lehet igaz, ha a töltésátviteli folyamat sebessége végtelen. (k^0 végtelen, ideálisan nempolarizálható elektródok. Ehhez közelítenek a referenciaként használt elektródok, hiszen azok így mindig (közel) egyensúlyban lehetnek.) Ilyen természetesen nincs, de bizonyos rendszerekben k^0 elegendően nagy ahhoz, hogy a diffúzió nagyságrendekkel kisebb sebességet jelentsen, így az legyen teljesen a sebességmeghatározó. Reverzibilis esetben a kinetikai egyenletrendszer numerikus megoldásával igazolható, hogy (a korrigált):

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} z^{3/2} A D_{Red}^{1/2} c_{Red} v^{1/2} \quad 1.21.$$

(Randles-Sevcik egyenlet.) A szorzótényező kiszámított értékéhez I Amperben, A cm^2 -ben, D cm^2/s -ban, c mol/cm^3 -ben, v V/s -ban kell, hogy szerepeljen. Az utóbbi egyenlet azt mutatja, hogy a csúcsáram négyzetgyökösén változik a potenciálváltoztatás sebességével, s az $I_p - v^{1/2}$ függvény meredeksége arányos $D^{1/2}$ -del ill. c-vel. Bármelyik ismeretében a másik meghatározható.

E_p nem függvénye a potenciálváltoztatás sebességének, s

$$E_p - E_{p/2} = 2,20 \frac{RT}{zF} \quad 1.22.$$

ami a töltésszámváltozás meghatározására használható,

$$\frac{1}{2} (E_p + E_{p/2}) = E_{1/2} + 0,05 \frac{RT}{zF} \quad 1.23.$$

ha $D_{Ox} = D_{Red}$, $E_{1/2} = E^{0'}$, ld. 1.19. egyenlet.

1.2.2. Kvázireverzibilis töltésátviteli folyamat

Ekkor a töltésátviteli folyamat sebessége összemérhető a diffúzió sebességével és egy kevert kinetika alakul ki. Jellemzője, hogy a csúcsáram nem változik a potenciálváltoztatás sebességével négyzetgyökösén, valamint a csúcspotenciál nem állandó. Mivel a csúcsáram nem lineáris függvénye

a potenciálváltoztatás sebessége négyzetgyökének, a diffúziós koefficiens meghatározására ez a módszer nem alkalmas.

1.2.3. Irreverzibilis töltésátviteli folyamat

Ha a töltésátviteli folyamat sebessége nagyon kicsi a diffúzióhoz képest, ill. ha a töltésátviteli folyamat irreverzibilis, azaz pl. oxidáció lehetséges az adott potenciál tartományban, de a redukció nem. Ekkor a csúcsáram arányos megint a potenciálváltoztatás sebességének gyökével, de az arányossági tényező más, mint a reverzibilis esetben és függ a szimmetria tényezőtől is.

$$I_p = 0,4967 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} z A D_{\text{Red}}^{1/2} C_{\text{Red}} v^{1/2} \quad 1.24.$$

A csúcspotenciál logaritmikusan változik a potenciálváltoztatás sebességével:

$$E_p = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_{\text{Red}}^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad 1.25.$$

azaz

$$E_p = \left\{ E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_{\text{Red}}^{1/2}}{k^0} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha F}{RT} \right) \right] \right\} + \frac{RT}{2 \cdot \alpha F} \ln v$$

A csúcsáram és a csúcspotenciál között a következő kapcsolat adható meg:

$$I_p = 0,227 \cdot z F A C_{\text{Red}} k^0 \exp \left[\alpha \frac{F}{RT} (E_p - E^{0'}) \right] \quad 1.26.$$

A csúcsáram logaritmusa az $(E_p - E^{0'})$ függvényében egyenest ad, amelynek meredekségéből α , tengelymetszetéből k^0 számítható.

$$\ln I_p = \ln (0,227 \cdot z F A C_{\text{Red}} k^0) + \frac{\alpha F}{RT} (E_p - E^{0'})$$

α meghatározására használható a következő kapcsolat is:

$$E_p - E_{p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha F} \quad 1.27.$$

ahol $E_{p/2}$ a félcsúcsáramhoz tartozó elektródpotenciál.

1.3. Ciklikus voltammetria

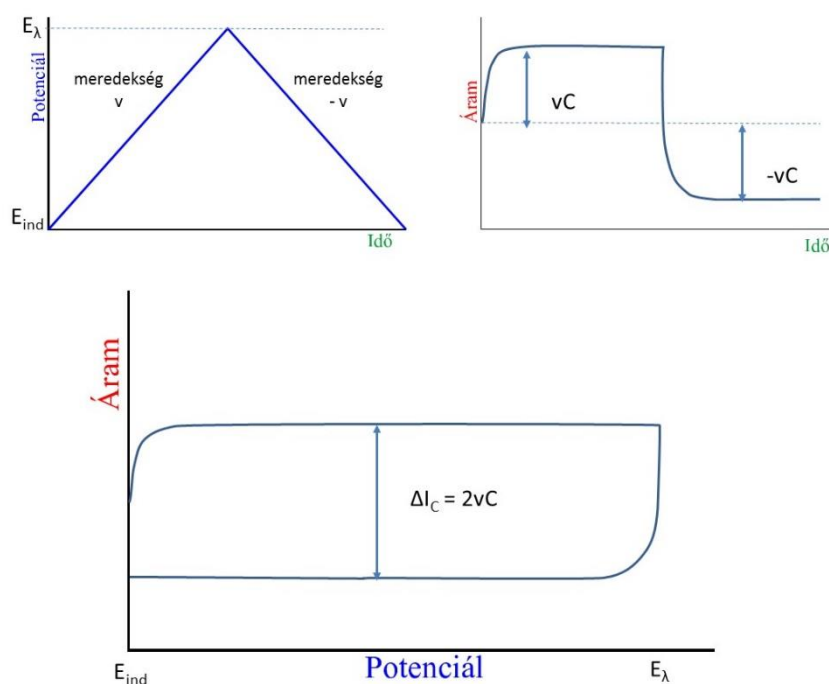
A ciklikus voltammetriában (teljes eredeti neve cyclic potential sweep chronoamperometry (ciklikus potenciálváltoztatásos kronoamperometria), röviden cyclic voltammetry (ciklikus voltammetria) a kiindulás hasonló, mint a lineáris voltammetriában, de egy vég potenciálkülönbség (E_λ) elérése után a potenciálváltoztatás sebessége negatívra vált, azaz megfordul a pásztázás.

$$E = E_{\text{ind}} + vt \quad (0 < t \leq \lambda) \quad 1.28.$$

$$E = E_{ind} + 2v\lambda - vt \quad (t > \lambda) \quad 1.29.$$

Itt ugyanúgy az áramot a munka és referencia elektród potenciálkülönbségének függvényében (azaz az idő függvényében is) ábrázoljuk. (Az áram-potenciál-idő háromdimenziós függvénynek egy metszetét ábrázoljuk, csak ciklikus potenciálváltoztatás eredményeként.) A ciklus ismételhető, s kémiaailag reverzibilis folyamat esetén néhány ciklus után stacionárius állapot (időben már nem változó voltammogram) alakulhat ki.

Mivel ezen mérések során a munkaelektrod potenciálja nem állandó, ezért töltésátviteli folyamat nélkül is van „jel”, azaz mérhető áram. Ez a munkaelektrod elektromos kettősrétegének változásából (töltés felhalmozásból, kiürülésből) származik (ld. 1. ábra, 5. ábra), a kettősréteg feltöltésének, kisütésének kapacitív árama. Azaz $I_C = vC$ (legalábbis egy rövid, tranzienst idő után), s a ciklus másik felében $I_C = -vC$.

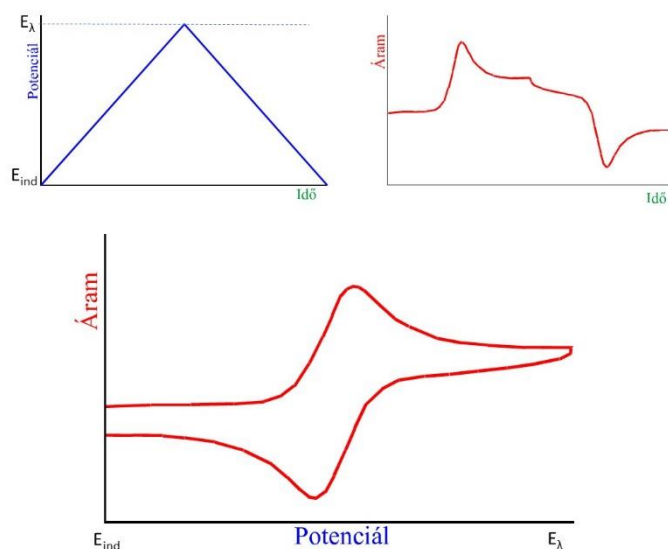


8. ábra Ciklikus voltammetria egy ideálisan polarizálható elektród esetén, ha a kettősréteg kapacitása nem függ az elektródpotenciáltól

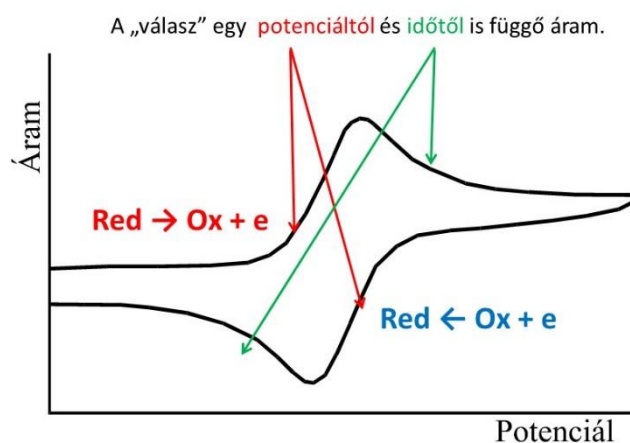
Ún. kapacitív hurok alakul ki, amelynek nagysága a potenciálváltoztatás sebességével egyenesen arányos, s a kettősréteg kapacitásának meghatározására nyújt egy egyszerű lehetőséget.

$$\frac{\Delta I_C}{2v} = C \quad 1.30.$$

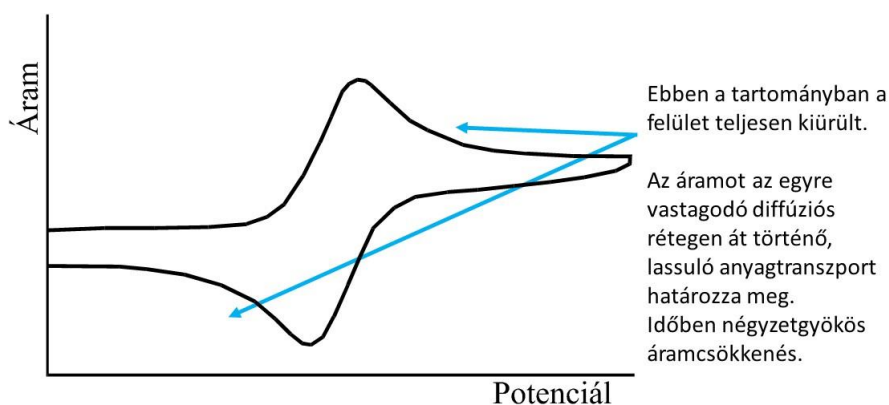
Ha Faraday-folyamat is történhet a felületen egy adott potenciáltartományban, az eredő áram a kapacitív és Faraday-áram összege lesz ($I = I_C + I_F$).



9. ábra Ciklikus voltammetria, ha töltésátviteli folyamat is történik az elektródfelületen



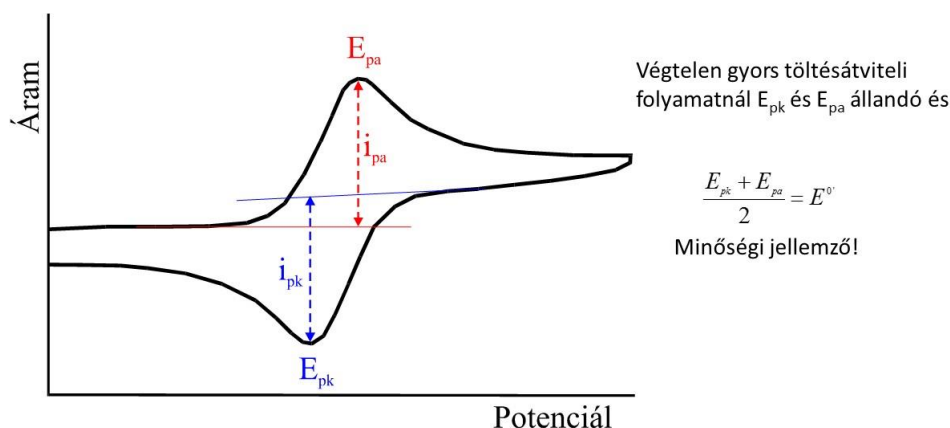
10. ábra A voltammogram egyes tartományainak értelmezése



11. ábra A diffúziós határáram

Ha olyan állapotból indulunk ki, hogy kezdetben csak Red volt jelen az oldatban, a ciklus első fele termel Ox-ot a felületen, s a ciklus második felében ezt az Ox-ot redukáljuk vissza a megfelelő potenciál tartományban.

A voltammogram jellemző paraméterei az anódos és katódos csúcsáram, $I_{p,a}$ és $I_{p,k}$, az anódos és katódos csúcspotenciál, $E_{p,a}$ és $E_{p,k}$ valamint a csúcspotenciálok különbsége, ΔE_p .



$$I_{p,a} = I_{p,k} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} z^{3/2} AD^{1/2} c v^{1/2} \quad \text{Mennyiségi jellemző!}$$

12. ábra A ciklikus voltammogram jellemző paraméterei

A csúcsáramok meghatározása kicsit „trükkös”, mert nem az áram abszolút értékét jelenti a csúcsnál, hanem a „háttér áram” (kapacitív áram és a lecsengő diffúziós határáram) és az aktuálisan mért csúcsáram különbségét (ld. 12. ábra). Ezzel szeparáljuk a tényleges oxidációs és redukciós folyamatokat a többi áramot jelentő folyamattól.

Az elektrokémiában szokásos a ciklikus voltammogramok jellege alapján három kategóriába sorolni a töltésátviteli folyamatokat.

1.3.1. Reverzibilis töltésátviteli folyamat

Reverzibilis esetben a kinetikai egyenletrendszer numerikus megoldásával igazolható, hogy (a korrigált):

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} \right| = 1 \quad 1.31.$$

$$\frac{1}{2} (E_{p,a} + E_{p,k}) = E_{1/2} \quad 1.32.$$

ha $D_{Ox} = D_{Red}$, $E_{1/2} = E^{0'}$, ld. 1.19. egyenlet.

$E_{p,a}$ és $E_{p,k}$ független a potenciálváltoztatás sebességétől és

$$\Delta E_p = 2,3 \frac{RT}{zF} \quad 1.33.$$

Ez felhasználható z meghatározásához.

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} z^{3/2} AD^{1/2} c v^{1/2} \quad 1.34.$$

(Randles-Sevcik egyenlet.) Az utóbbi egyenlet szigorúan csak akkor érvényes, ha az Ox és Red diffúziós együtthatója megegyezik (D). A szorzótényező kiszámított értékéhez I Amperben, A cm²-

ben, D cm²/s-ban, c mol/cm³-ben, v V/s-ban kell, hogy szerepeljen. Az utóbbi egyenlet azt mutatja, hogy a csúcsáram négyzetgyökösen változik a potenciálváltoztatás sebességével, s az $I_p - v^{1/2}$ függvény meredeksége arányos $D^{1/2}$ -del ill. c -vel. Bármelyik ismeretében a másik meghatározható.

1.3.2. Kvázireverzibilis töltésátviteli folyamat

Ekkor a töltésátviteli folyamat sebessége összemérhető a diffúzió sebességével és egy kevert kinetika alakul ki. Jellemzője, hogy a csúcsáramok hányadosa nem szükségszerűen egy, nem változnak a potenciálváltoztatás sebességével négyzetgyökösen, valamint a csúcspotenciálok nem állandóak, ΔE_p a potenciálváltoztatás sebességének függvénye lesz. Mivel a csúcsáram nem lineáris függvénye a potenciálváltoztatás sebessége négyzetgyökének, a diffúziós koefficiens meghatározására ez a függés nem alkalmas. A diffúziós koefficiens meghatározására más kísérleti módszer szükséges. Viszont ha a diffúziós koefficiens ismert, akkor a töltésátviteli folyamat kinetikáját jellemezhetjük.

Az ún. Nicholson-paraméter (Ψ) a töltésátviteli folyamat és a diffúziós folyamat sebességének arányát adja.

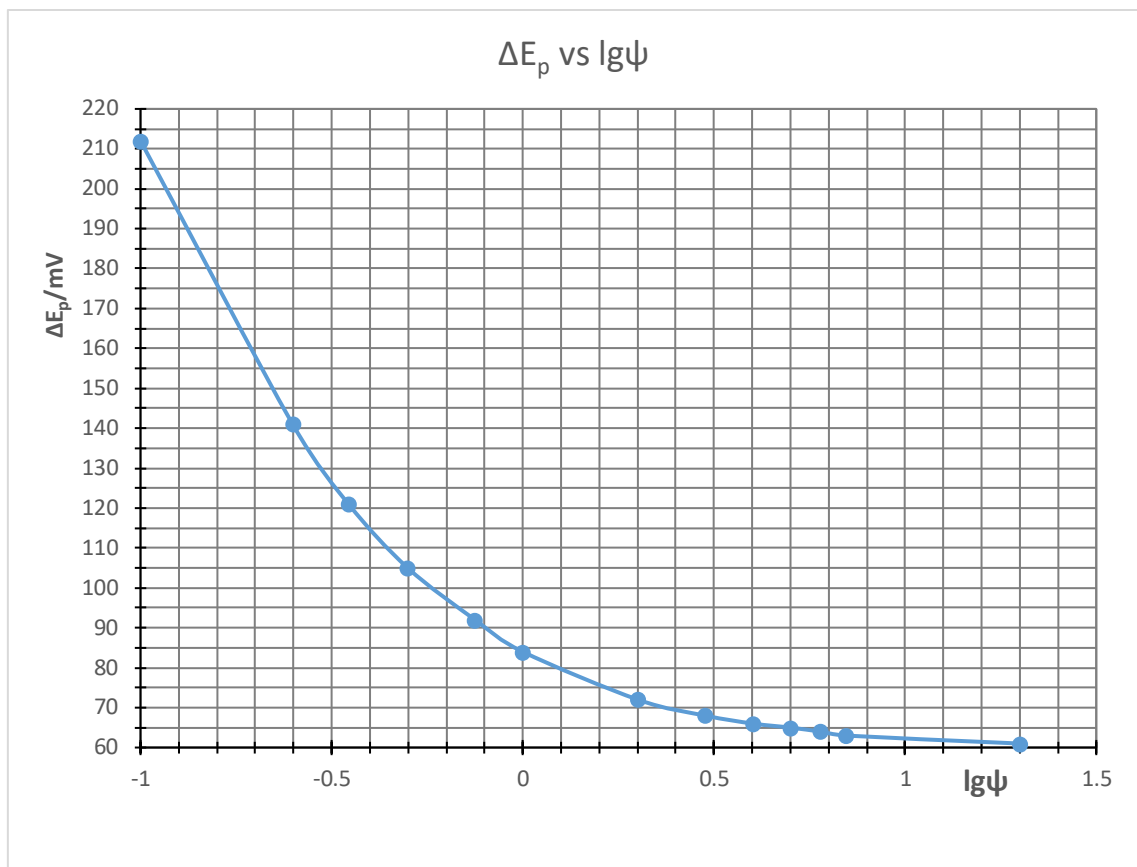
$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{\alpha/2} k^0}{\left(\pi D_{\text{Red}} \frac{zF}{RT} v \right)^{1/2}} \quad \text{ill. ha } D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D$$

$$\Psi = \frac{k^0}{\left(\pi D \frac{zF}{RT} v \right)^{1/2}} \quad 1.35.$$

Ennek értéke a csúcsszeparációval (ΔE_p) meghatározott, s numerikus módszerekkel a kettő közötti viszony:

Ψ	$\Delta E_p/\text{mV}$
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.75	92
0.5	105
0.35	121
0.25	141
0.1	212

1. táblázat A Nicholson-paraméter a csúcsszeparáció függvényében



13. ábra A csúcsszeparáció a Nicholson-paraméter logaritmusának függvényében

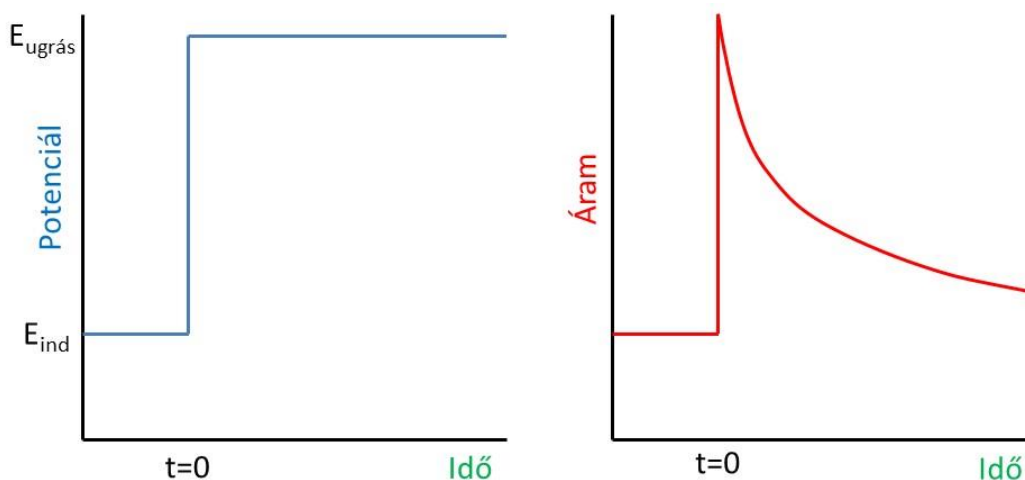
Ez lehetőséget ad a csúcskülönbségek mérésével ψ , ebből pedig k^0 meghatározására, ha a többi paraméter ismert.

1.3.3. Irreverzibilis töltésátviteli folyamat

Ha a Nicholson-paraméter értéke nagyon kicsi, a töltésátviteli folyamat sebessége nagyon kicsi a diffúzióhoz képest, ill. ha a töltésátviteli folyamat irreverzibilis, azaz pl. oxidáció lehetséges az adott potenciál tartományban, de a redukció nem. Ekkor a LSV-nél elmondottak érvényesek, a ciklus másik felének nincs információtartalma.

1.4. Potenciál ugrás módszere, kronoamperometria

Mivel kvázireverzibilis esetben a csúcsáram nem lineáris függvénye a potenciálváltoztatás sebessége négyzetgyökének, a diffúziós koefficiens meghatározására nem alkalmas. Sokkal egyszerűbb módszer a potenciál lineáris (vagy ciklikus) változtatása helyett a potenciál ugrás technikája. (large potential step chronoamperometry (nagy potenciál ugrásos kronoamperometria))



14. ábra A potenciál ugrás módszere

Ekkor egy (ideálisan) Faraday-folyamat mentes elektródpotenciál értékről akkorát „ugrunk” az elektródpotenciállal, hogy a töltésátviteli folyamat sebessége nagyon nagy legyen, így a reagáló anyag felületi koncentrációja gyakorlatilag azonnal nullává válik. A további töltésátvitel sebességét így teljesen az anyagtranszport, a diffúzió határozza meg, s ez az időben egyre vastagodó diffúziós rétegen keresztül egy egyre lassuló folyamatot jelent. Ha a kiindulási állapotban csak Red van c_{Red} koncentrációban, az ún. Cottrell egyenlet a diffúziós határáram időfüggését mutatja.

$$I = \frac{zFAD_{Red}^{1/2}c_{Red}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad 1.36.$$

Azaz az áram az idő négyzetgyökének reciprokával egyenes arányban változik, s a meredekségből a többi paraméter ismeretében D kiszámítható. Meg kell jegyezni, hogy az potenciál ugrás után rövid ideig az áram egy kapacitív áram és egy Faraday-áram összege, hiszen szükséges az elektrokémiai kettősréteg áttöltése is a potenciál változásához. A kapacitív áram azonban exponenciálisan csökken az időben, gyorsan lecseng, s a négyzetgyökös időfüggés utána tisztán mérhető. Nem túl hosszú ideig, amíg a konvekció, esetlegesen a rendszer vibrációja nem zavarja meg a mérést.

1.5. Potenciál ugrás módszere, kronokulometria

Gyakran az árammérés „zajos”, tartalmaz olyan komponenseket, amely nem Faraday-folyamathoz kapcsolódnak. Pl. a nagy potenciálugrás miatt túlvezérlődik a potenciosztát, s a túlvezérlődés lecsengése időbe telik. Elektromos méréseknél a környezet is zajforrás, pl. bárki elmegy a mérőrendszer mellett, az „zajt” okoz. Ezért szokásos, hogy az áram-idő függvény helyett a simább töltés-idő függvényt vizsgáljuk (chronocoulometry, kronokulometria). A Cottrell egyenlet integrálásával:

$$Q = \int_0^t I d\tau = \int_0^t \frac{zFAD_{Red}^{1/2}c_{Red}}{\pi^{1/2}\tau^{1/2}} d\tau = \frac{2zFAD_{Red}^{1/2}c_{Red}}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + Q_0 \quad 1.37.$$

Azaz a diffúzió limitált Faraday-folyamat eredő töltése az idő négyzetgyökével egyenesen arányosan változik. Az additív tag a kettősréteg áttöltéséből adódó kapacitív áram integrálja és az esetlegesen a potenciál ugrás előtt a felületen adszorbeált többlet anyagmennyiség átalakulásából származó mennyiség.

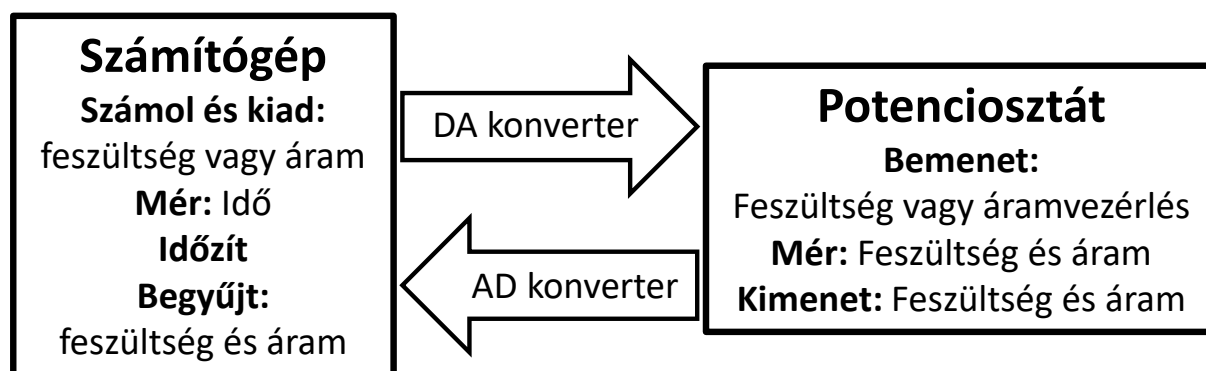
$$Q_0 = Q_{\text{kettősreteg}} + zF\Delta\Gamma$$

1.38.

ahol Γ a felületi anyagmennyiség többlet (az oldat koncentrációjának megfelelő mennyiségtől eltérő mennyiségű többlet adszorbeált anyag). A mai gyakorlatban nem közvetlenül a töltést mérjük, hanem az áramot, de ennek numerikus integrálásával a töltés meghatározható.

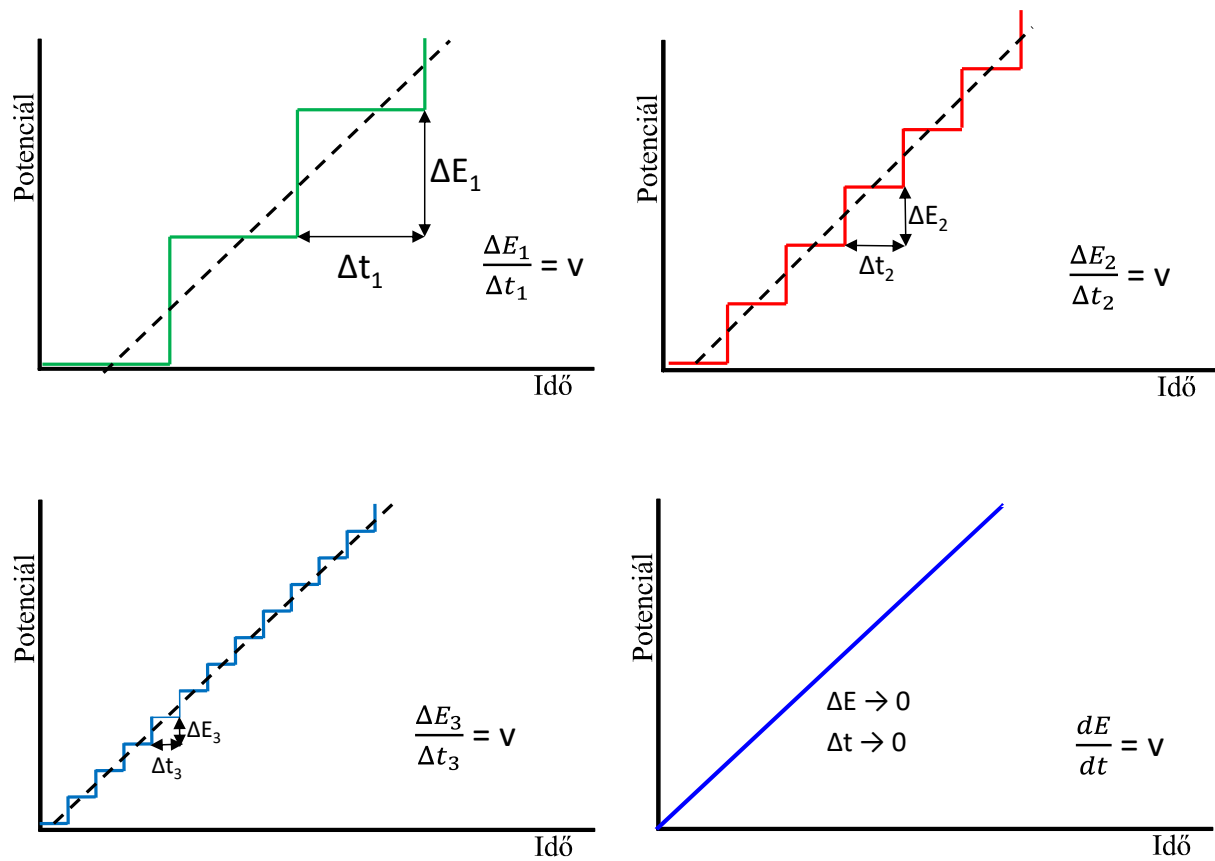
1.6. Számítógép vezérelt potenciosztátok

A mai potenciosztátok nagy része (hacsak nincs különleges kiegészítője) nem folytonos jelekkel dolgozik, hanem digitálisan vezérelt. Egy szabályozásra és adatgyűjtésre beállított számítógép ún. digitális-analóg (DA) konverteren keresztül küldi a vezérlő jeleket és egy analóg-digitális (AD) konverteren keresztül gyűjti a mért adatokat (ld. 15. ábra).

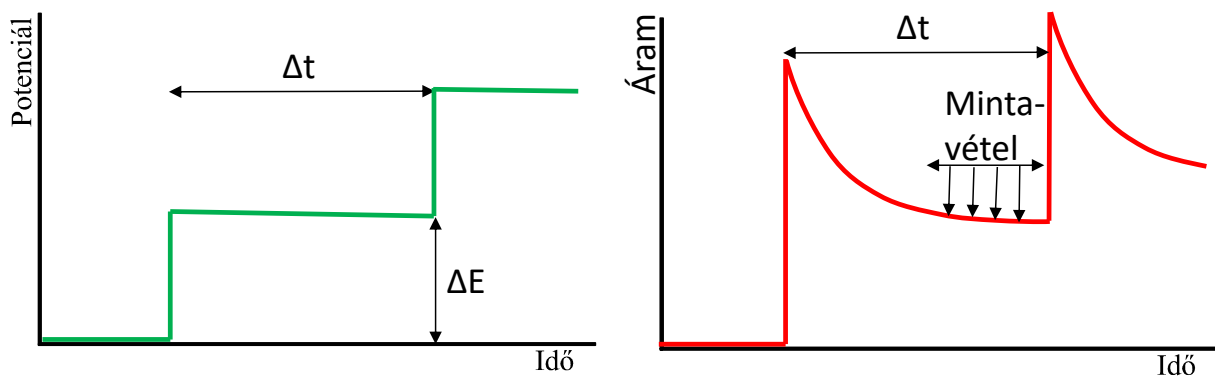


15. ábra Digitális vezérlés és adatgyűjtés elvi vázlata

Mindez azt jelenti technikailag, hogy a korábban vázolt lineáris, ill. ciklikus voltammetria potenciál – idő függése eltérő az analóg műszerekhez képest. A számítógép ütemezetten küldi ki a DA konverteren a potenciál(különbség) értékeket és olvassa vissza az AD konverteren az áram és potenciál értékeket. Azaz a tényleges potenciál – idő függvény egy lépcsőzetesen változó potenciál profilt (staircase voltammetry) jelent a lineáris függéshez képest (ld. 16. ábra). Az időlépcső értéke (Δt) nem lehet kisebb, mint a jelküldés és jel visszaolvasás idejének összege, így egy adott potenciálváltoztatási sebesség (v) esetén a potenciállépcső magassága sem lehet tetszőleges. Minimálisan $v \cdot \Delta t$ kell, hogy legyen. A „lépcső mód” voltammetriában az áram követése sem folytonos, hanem a potenciál lépcső bizonyos szakaszaiban mintavételezés történik (ld. 17. ábra), általában több, s az értékük átlagolódik a jel zajosságának csökkentése érdekében, s ez kerül át a számítógépbe. Nyilvánvalóan minél kisebbek és gyakoribbak a lépcsők, annál jobban közelíti a mérés a lineáris voltammetriát. Mindazonáltal ez a mérési módszer torzítja az elméleti bevezetőben ismertetett voltammogramok alakját és értékeit. Akkor használható ez a módszer, ha a torzítás nem számottevő, mint pl. ebben a kronoamperometriás gyakorlatban.



16. ábra Lépcsőmód (staircase) voltammetria

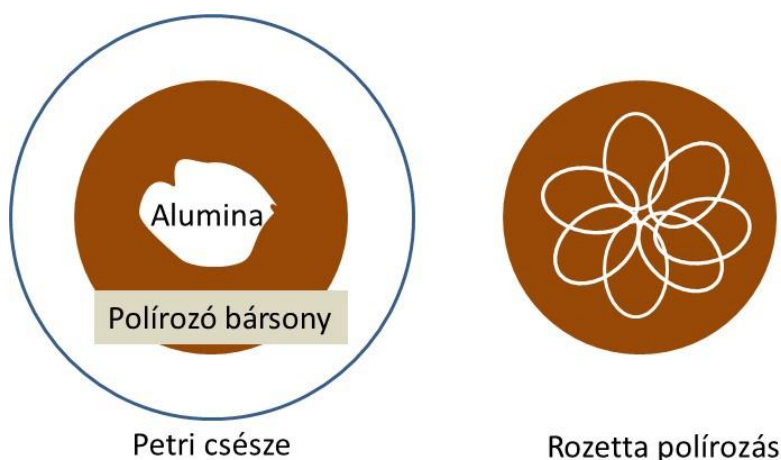


17. ábra Potenciállépcső, az áram válasz és az áram „mintavétel” egy "staircase" voltammetriában.

2. Mérések

2.1. Elektrod előkészítés

A mérésekhez használandó Teflon foglalatos, **3 mm átmérőjű** arany (Au) és üvegszén (glassy carbon, GC) korongelektrodokat meg kell polírozni! A polírozáshoz használjon γ -alumina polírport egy polírozó bársonyon, enyhén megnedvesítve desztillált vízzel! Az elektrodot függőlegesen tartva körkörös és rozetta alakban kell mozgatni, hogy ne történjen deformációja, torzulása a sík felületnek (ld. 18. ábra)!

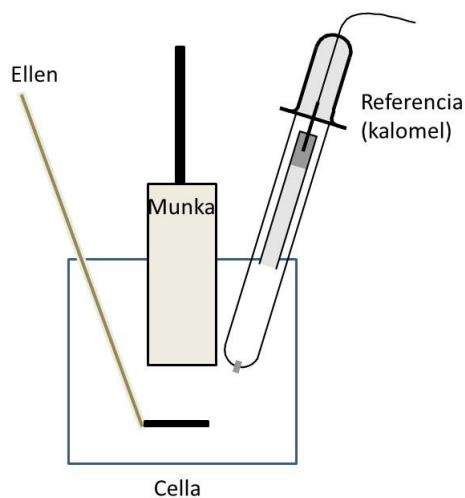


18. ábra Polírozás

A polírozás után (kb. 5 perc mindegyik elektróddal), az elektrodokat meg kell tisztítani, ultrahang fürdőben leráztatni a rájuk tapadt polírport (kétszer 1 perc, vízcserével), és desztillált vízzel leöblíteni!

2.2. A cella összeállítása

Egy alacsony 50 ml-es főzőpoharat használjon! A pohár közepébe helyezze a munkaelektrodot, mellé (alá) az ellenelektrodot s a másik oldalára a Luggin-kapillárist vagy magát a referencia elektrodot! Ha kapillárist használ, kapillárisba illessze a referencia elektrodot, s egy fecskendő segítségével az oldalsó csonkon keresztül szívhatja fel az elektrolit oldatot a referencia elektrodhoz! Vigyázzon, figyeljen arra, hogy a referencia elektrod gumi dugója rendesen tömítsen, s az oldat ne folyon le a mérés során, mert ha megszakad a cellával a kontaktus, a rendszer károsulhat! Csatlakoztassa a három elektrodot a potenciosztát megfelelő kivezetéseihez!



19. ábra Elektrodok elrendezése

Referencia elektródként használjon 1 M KCl oldattal feltöltött kalomel elektródot! (Normál Kalomel Elektród, NKE, azaz $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{cc. Hg}_2\text{Cl}_2(\text{aq}) + 1 \text{ M KCl}$)

A potenciosztát használati utasítását a gyakorlat felszerelése között találja meg.

2.3. Elektrokémiai reverzibilis rendszer

Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 50 cm^3 , 5 mmol/dm^3 -es koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (HCF) oldatot, amely tartalmaz 1 mol/dm^3 koncentrációjú KCl-ot is!

Ha az oktató nem jelöl ki mást, vegye fel az 5 mmol/dm^3 -es koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oldatban Au elektródon a ciklikus voltammogramokat $-50 \text{ mV} - +450 \text{ mV}$ potenciáltartományban 320, 160, 80, 40,

20, 10, 5 mV/s-os potenciálváltoztatási sebességgel! 1 ciklust elég felvenni, az áramtartomány $\pm 200 \mu\text{A}$ (vagy NOVA vezérlőprogrammal automatikus). A potenciálváltoztatás léptéke 1 mV. Az egyes mérések után kevergetéssel homogenizálja az oldatot az elektród körül, s várjon kb. egy percet, amíg az oldat mozgása megáll! (Ha az Autolab potenciosztátot használja NOVA vezérlőprogrammal, a paraméterek a megfelelő „Eljárásban” be vannak állítva, **CSAK** a potenciálváltoztatási sebességet kell megadni az egyes mérések előtt!)

Csináljon egy potenciálugrások mérését is -50 mV potenciálról +450 mV potenciálra ugorva! A potenciállépcső előpolarizációja 60 s, a lépcső ideje 10 s legyen! Az áramtartomány $\pm 200 \mu\text{A}$ (vagy automatikus). (Ha az Autolab potenciosztátot használja NOVA vezérlőprogrammal, a paraméterek a megfelelő „Eljárásban” be vannak állítva.)

2.4 Elektrokémiailag kvázireverzibilis rendszer

Ha az oktató nem jelöl ki mást, használja az előző összeállítást és oldatot, csak a munkaelektrodát kell kicserélni! Ha az oktató nem jelöl ki mást, vegye fel GC elektródon a ciklikus voltammogramokat -50 mV - +450 mV potenciáltartományban 320, 160, 80, 40, 20, 10, 5 mV/s-os potenciálváltoztatási sebességgel! 1 ciklust elég felvenni, az áramtartomány legyen $\pm 200 \mu\text{A}$ (vagy automatikus)! A potenciálváltoztatás léptéke 1 mV. Az egyes mérések után kevergetéssel homogenizálja az oldatot az elektród körül, s várjon kb. egy percet, amíg az oldat mozgása megáll! (Ha az Autolab potenciosztátot használja NOVA vezérlőprogrammal, a paraméterek a megfelelő „Eljárásban” be vannak állítva, **CSAK** a potenciálváltoztatási sebességet kell megadni az egyes mérések előtt!)

2.5. Irreverzibilis rendszer

Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 50 cm³, 5 mmol/dm³-es koncentrációjú L-aszkorbinsav oldatot, amely tartalmaz 1 mol/dm³ koncentrációjú KCl-ot is!

Vegye fel Au elektródon a ciklikus voltammogramokat -100 - +500 mV potenciáltartományban 160, 80, 40, 20, 10, 5 mV/s-os potenciálváltoztatási sebességgel! 1 ciklust elég felvenni, az áramtartomány legyen $\pm 200 \mu\text{A}$ (vagy automatikus)! A potenciálváltoztatás léptéke 1 mV. Az egyes mérések után kevergetéssel homogenizálja az oldatot az elektród körül, s várjon kb. egy percet, amíg az oldat mozgása megáll! (Ha az Autolab potenciosztátot használja NOVA vezérlőprogrammal, a paraméterek a megfelelő „Eljárásban” be vannak állítva, **CSAK** a potenciálváltoztatási sebességet kell megadni az egyes mérések előtt!)

Az elektródot újra kell polírozni a mérés előtt!

Csináljon egy potenciálugrások mérését is -100 mV potenciálról +500 mV potenciálra ugorva! A potenciállépcső előpolarizációja 60 s, a lépcső ideje 10 s legyen! Az áramtartomány $\pm 200 \mu\text{A}$ (vagy automatikus). (Ha az Autolab potenciosztátot használja NOVA vezérlőprogrammal, a paraméterek a megfelelő „Eljárásban” be vannak állítva.)

3. Kiértékelés

3.1. Elektrokémiailag reverzibilis rendszer

3.1.1. Ábrázolja egy ábrán a voltammogramokat!

Ehhez lehet használni a NOVA mérőprogramot is, de meg lehet csinálni az adatok Excel exportálása után Excel-ben is. Ezt javasoljuk a további adatfeldolgozás miatt! Az adatátvitel részleteit lásd a Mérések Kiértékelése mellékletben!

3.1.2. Készítsen egy összefoglaló táblázatot az Au/ $K_4[Fe(CN)_6]$ rendszer ciklikus voltammogramjainak kiértékeléséhez!

v[V/s]	$I_{p,a,mért}[A]$	$I_{p,k,mért}[A]$	$I_{p,a,háttér}[A]$	$I_{p,k,háttér}[A]$	$I_{p,a}[A]$	$I_{p,k}[A]$	$E_{p,a}[V]$	$E_{p,k}[V]$	$\Delta E_p[V]$

A háttéráramok csúcspotenciálhoz tartozó értékeinek meghatározásához illesszen egyeneseket a 12. ábra szerint a ciklus kezdő és fordulás utáni kezdeti szakaszára, ha Excel-t használ, ill. importálja a keresett paramétereket a NOVA „Peak search” (Csúskeresés) programból. Ekkor természetesen a táblázatot alakítsa át célszerűen! Pl.

v[V/s]	$I_{p,a}[A]$	$I_{p,k}[A]$	$E_{p,a}[V]$	$E_{p,k}[V]$	$\Delta E_p[V]$

3.1.3. A kis potenciálváltoztatási sebességű ciklikus voltammogramok csúcspotenciáljainak különbsége (ΔE_p) alapján becsülje meg a $K_4[Fe(CN)_6]$ esetén a töltésszámváltozás (z) értékét az 1.33. egyenlet alapján.

3.1.4. Ennek ismeretében a potenciál ugrás módszerével határozza meg a $K_4[Fe(CN)_6]$ diffúziós együtthatóját az adott körülmények között (Cottrell egyenlet, lineáris illesztéssel, ahol alkalmazható, ill. az integrált egyenlet lineáris illesztésével, ahol alkalmazható, 1.36., 1.37. egyenlet)! Az integrálást elvégezheti a NOVA „Integrate (Integrálás) programban is, s utána importálhatja Excelbe az ábrázolás és kiértékelés céljából!

3.1.5. Készítse el a csúcsáramok – négyzetgyök (potenciálváltoztatási sebesség), I_p vs $v^{1/2}$ diagramot és ebből is határozza meg a diffúziós együtthatót (1.34. egyenlet) a lineáris tartomány értékeiből!

3.1.6. $E_{p,a}$ és $E_{p,k}$ ismeretében határozza meg a formálpotenciált (1.32. egyenlet! Hasonlítsa össze a $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ redoxi rendszer irodalmi standard potenciál értékével, s értelmezze az eltérés okait!

3.1.7. Ha ΔE_p nem kisebb, egyenlő, mint 60 – 65 mV (azaz kvázireverzibilis a viselkedés), akkor a Nicholson paraméter alapján becsülje meg k^0 értékét (1.35. egyenlet, 1. táblázat, 13. ábra)!

3.2. Elektrokémiailag kvázireverzibilis rendszer

3.2.1. Ábrázolja egy ábrán a voltammogramokat!

3.2.2. Készítsen egy összefoglaló táblázatot az GC/ $K_4[Fe(CN)_6]$ rendszer ciklikus voltammogramjainak kiértékeléséhez!

v[V/s]	$I_{p,a,mért}[A]$	$I_{p,k,mért}[A]$	$I_{p,a,háttér}[A]$	$I_{p,k,háttér}[A]$	$I_{p,a}[A]$	$I_{p,k}[A]$	$E_{p,a}[V]$	$E_{p,k}[V]$	$\Delta E_p[V]$

A háttéráramok csúcspotenciálhoz tartozó értékeinek meghatározásához illesszen egyeneseket a 12. ábra szerint a ciklus kezdő és fordulás utáni kezdeti szakaszára, ha Excel-t használ, ill. importálja a paramétereket a NOVA programból. Ekkor természetesen a táblázatot alakítsa át célszerűen! Pl.

v[V/s]	$I_{p,a}$ [A]	$I_{p,k}$ [A]	$E_{p,a}$ [V]	$E_{p,k}$ [V]	ΔE_p [V]

3.2.3. Készítse el a csúcstartományok – négyzetgyökök (potenciálváltoztatási sebesség), I_p vs $v^{1/2}$ diagramot, a csúcspotenciálok - négyzetgyökök (potenciálváltoztatási sebesség), E_p vs $v^{1/2}$ diagramot, ill. a ΔE_p vs $v^{1/2}$ diagramot! Milyen potenciálváltoztatási sebesség tartományban teljesül az elektrokémiai reverzibilitás?

3.2.4. Ahol nem, ott z , D (előzőleg meghatározott értékek) ismeretében határozza meg k^0 értékét Nicholson módszere alapján! Értelmezze az eltéréseket az Au elektródon mértekkel szemben!

3.3. Irreverzibilis rendszer

3.3.1. Ábrázolja egy ábrán a voltammogramokat!

3.3.2. A voltammogramok Faraday-folyamat mentes részének áramaiból becsülje meg a kapacitív áramok értékét! Ehhez a -100 mV – 0 mV-os tartományban (ahol az L-aszkorbinsav oxidációja látszólag még nem indult meg és esetlegesen más Faraday-folyamat sem tapasztalható, azaz a voltammogram kb. vízszintes) olvassa le az anódos és katódos áramok értékét! (Ha a jel zajos, átlagoljon!) Ábrázolja a $\Delta I_c = I_{c,a} - I_{c,k}$ értékeket a potenciálváltoztatás sebességének (v) függvényében! A 8. ábra értelmében a függvény meredekségéből határozza meg az elektród kapacitását! Értelmezze a kapacitás értékét annak megfelelően, hogy irodalmi adatok szerint egy teljesen sima, inert elektród jellemző kapacitása 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$! Mekkora a vizsgált elektród tényleges felületének aránya a geometriai felülethez képest (mekkora az ún. érdességi tényező)?

3.3.3. Készítse el a következő táblázatot!

v[V/s]	$I_{p,a,\text{mért}}$ [A]	$I_{p,a,\text{háttér}}$ [A]	$I_{p,a}$ [A]	$E_{p,a}$ [V]	$E_{p/2}$ [V]

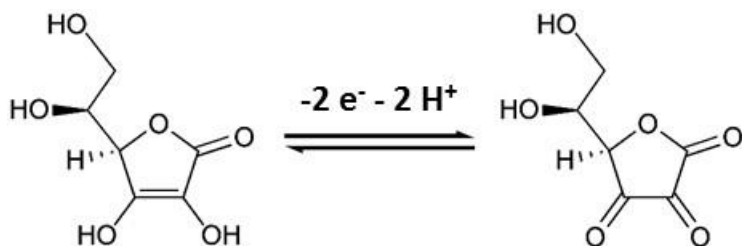
Az értékeket lehet Excel-ből, ill a NOVA programból is meghatározni. Utóbbi esetben alakítsa át a táblázatot! Pl.

v[V/s]	I_p [A]	E_p [V]	$E_{p/2}$ [V]

Az $(E_p - E_{p/2})$ értékek átlagából határozza meg a szimmetriafaktor értékét (1.27. egyenlet)!

3.3.4. A potenciál ugrás módszerével határozza meg az L-aszkorbinsav diffúziós együtthatóját az adott körülmények között (Cottrell egyenlet, lineáris illesztéssel, ahol alkalmazható, ill. az integrált egyenlet lineáris illesztésével, ahol alkalmazható, 1.36., 1.37. egyenlet)! Az integrálást elvégezheti a NOVA programban is, s utána importálhatja Excelbe az ábrázolás és kiértékelés céljából!

Ehhez tudni kell, hogy az adott körülmények között az L-aszkorbinsav oxidációja dehidro-L-aszkorbinsavat eredményez:



Azaz a bruttó elektronszám változás kettő. A mérési eredményekből ez az adat nem meghatározható! A folyamat tehát összetett, nem elemi töltésátviteli folyamat, hanem egy Elektrokémia-Kémiai-Elektrokémiai-Kémiai (ECEC) mechanizmus. ld. 2. ábra! Csak azért alkalmazhatók az elemi töltésátviteli folyamatokra levezetett összefüggések, mert az első lépés a leglassúbb, a sebességmeghatározó.

3.3.5. Ábrázolja I_p vs $v^{1/2}$ függvényt és a lineáris szakaszból α és z ismeretében szintén határozza meg a diffúziós együtthatót (1.24. egyenlet)! Értelmezze az eltérést, ill. azonosságot a 3.3.4. feladat eredményével!

3.3.6. Ábrázolja az $E_p - \ln v$ kapcsolatot és a meredekségéből határozza meg szintén a szimmetriafaktort (1.25. egyenlet)! Értelmezze az eltérést, ill. azonosságot a 3.3.3. feladat eredményével!

3.3.7. Ábrázolja az $\ln I_p - (E_p - E^0)$ -kapcsolatot és a tengelymetszetéből határozza meg k^0 értékét (1.26. egyenlet)! Ehhez tudni kell, hogy az adott körülmények között (ionerősség, pH, referencia elektród) a formálpotenciál értéke 0,210 V. A mérési eredményekből ez az adat nem meghatározható!

4. Összefoglalás

Készítsen egy összefoglaló táblázatot az eredményeiről!

Eredmények	Vizsgált rendszer		
	Au/[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	GC/[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Au/L-askorbinsav
z			
E^0 (V)			
k^0 (cm/s)			
D (átlag) (cm ² /s)			
α (átlag)			
C (μF)			
Érdesség			

Irodalom: Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications; JOHN WILEY & SONS, INC., 2001

Ellenőrző kérdések (1. hét)

1. Mi az elektródpotenciál, a standard elektródpotenciál és a formálpotenciál?
2. Mik az ideálisan polarizálható és az ideálisan nempolarizálható elektródok?
3. Milyen részfolyamatokat kell figyelembe venni egy töltésátviteli folyamat kinetikájában?
4. Hogy definiáljuk a heterogén reakciók reakciósebességét?
5. Az elektrokémiai töltésátviteli folyamatok sebessége hogy fejezhető ki a mérhető árammal?
6. Hogy változik a töltésátviteli folyamatok sebessége az elektródpotenciállal?
7. Írja fel a Nernst-egyenletet egy elemi Red – Ox átalakulásra!
8. Milyen jellemző paraméterei vannak egy lineáris voltammogramnak?
9. Milyen jellemző paraméterei vannak egy ciklikus voltammogramnak?
10. Mi a lényege a potenciál ugrásos technikának, s milyen adatok származtathatók a mérésekből?
11. Mit értünk elektrokémiaailag reverzibilis, kvázireverzibilis és irreverzibilis rendszeren?

Ellenőrző kérdések (2. hét)

1. Mi a szimmetriafaktor és mi a standard sebességi együttható?
2. Egy elektrokémiaailag reverzibilis folyamatban hogy határozná meg a formálpotenciált, a szimmetriafaktort és a standard sebességi együtthatót?
3. Egy elektrokémiaailag kvázireverzibilis folyamatban hogy határozná meg a formálpotenciált, a szimmetriafaktort és a standard sebességi együtthatót?
4. Egy elektrokémiaailag irreverzibilis folyamatban hogy határozná meg a formálpotenciált, a szimmetriafaktort és a standard sebességi együtthatót?
5. Milyen módszerekkel határozhatja meg elektroaktív részecskék diffúziós együtthatóját?
6. Hogy változik és miért a formálpotenciál az oldat összetételének változtatásával?
7. Egy elektrokémiaailag reverzibilis folyamatban hogy változik a csúcsáram a potenciálváltoztatás sebességének függvényében? Mi a reverzibilitás feltétele?
8. Egy elektrokémiaailag irreverzibilis folyamatban hogy változik a csúcsáram a potenciálváltoztatás sebességének függvényében? Mi az irreverzibilitás feltétele?
9. Mi az elektródkapacitás, s hogy becsülné meg az értékét?
10. A töltésátviteli folyamat reakciósebessége a geometriai vagy a tényleges felület függvénye? Mi a különbség a kettő között?
11. Miért irreverzibilis az L-aszkorbinsav oxidációja?