



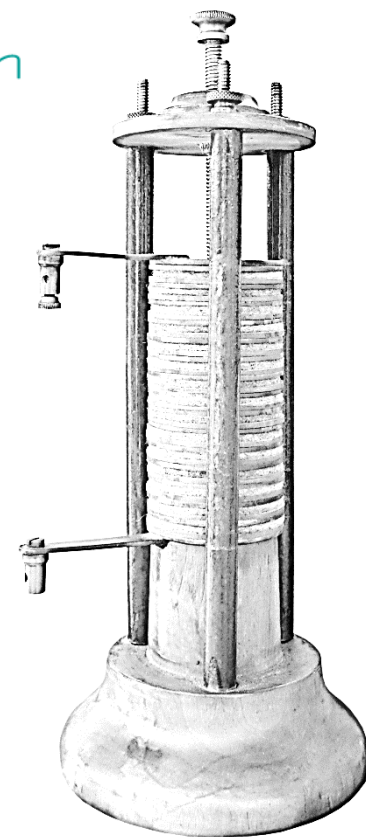
Podstawy elektrochemii i korozji

wykład dla III roku kierunków chemicznych

Wykład VI

Dr Paweł Krzyczmonik

Kwiecień 2024





Plan prezentacji

Procesy transportu w roztworach elektrolitów

Elektrochemiczne metody pomiarowe

Woltamperometria liniowa

Woltamperometria cykliczna

Polarografia

Metoda wirującej elektrody dyskowej (RDE)

Woltamperometria strippingowa



Procesy transportu w roztworach elektrolitów

Migracja

Konwekcja

Dyfuzja

Migracja w polu elektrycznym- jest transportem naładowanych cząstek na skutek działania zróżnicowanego pola elektrycznego.

Metody oparte na migracji – pomiar przewodnictwa elektrolitów i cieczy jonowych, elektroforeza

Wielkości związane z migracją - natężenie pola elektrycznego, ruchliwość jonów liczby przenoszenia, przewodnictwo elektryczne.

Obecność elektrolitu podstawowego minimalizuje udział migracji w mierzonym prądzie, warunkiem jest co najmniej 100 krotny nadmiar elektrolitu podstawowego nad depolaryzatorem

Elektrolit podstawowy cechy:

Dobrze zdysocjowany

Duża rozpuszczalność

Niereagujący z rozpuszczalnikiem i depolaryzatorem

Nieulegający reakcją elektrodowym w jak największym zakresie potencjałów





Procesy transportu w roztworach elektrolitów - konwekcja

Konwekcja – rozróżniamy konwekcję mechaniczną i cieplną

Konwekcja mechaniczna jest transportem substancji pod wpływem zewnętrznych sił mechanicznych lub impulsu związanego z ruchem części układu, różniących się np. gęstością.

Konwekcja termiczna - jest transportem substancji na skutek mieszania wywołanego gradientem temperatury.

Metody oparte na migracji – elektroliza stałoprądowa i stałopotencjałowa, metoda wirującego dysku (RDE).

Wielkości związane z konwekcją - lepkość, gęstość, ruchliwość jonów.



Procesy transportu w roztworach elektrolitów - dyfuzja

Dyfuzja - jest transportem substancji pod wpływem gradientu stężenia.

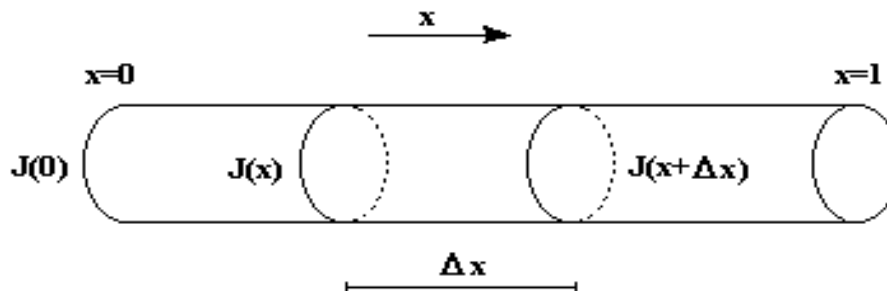
Szybkość dyfuzji określa zależność znana pod nazwą *I prawa Ficka*:

$$J_{dyf} = - D \frac{dc}{dx}$$

gdzie **D jest współczynnikiem dyfuzji** o wymiarze $[m^2s^{-1}]$

lub częściej stosowane $[cm^2s^{-1}]$.

Dla większości nieorganicznych kationów i anionów jest w roztworach ciekłych rzędu $10^{-6} cm^2s^{-1}$.



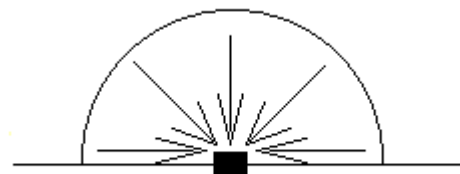
Procesy transportu w roztworach elektrolitów - dyfuzja

Zmiany stężenia dyfundującego składnika w czasie opisuje //
prawo Ficka

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Rodzaje dyfuzji

- Dyfuzja liniowa
- Dyfuzja sferyczna
- Dyfuzja cylindryczna
- Dyfuzja z konwekcją
- Inne złożone układy



Metody prądowe i potencjałowe

Metody statyczne

Potencjostatyczne – krzywa polaryzacyjna w warunkach potencjostatycznych, elektroliza przy stałym potencjale

Galwanostatyczne – krzywa polaryzacyjna w warunkach galwanostatycznych, elektroliza przy stałym prądzie

Metody dynamiczne

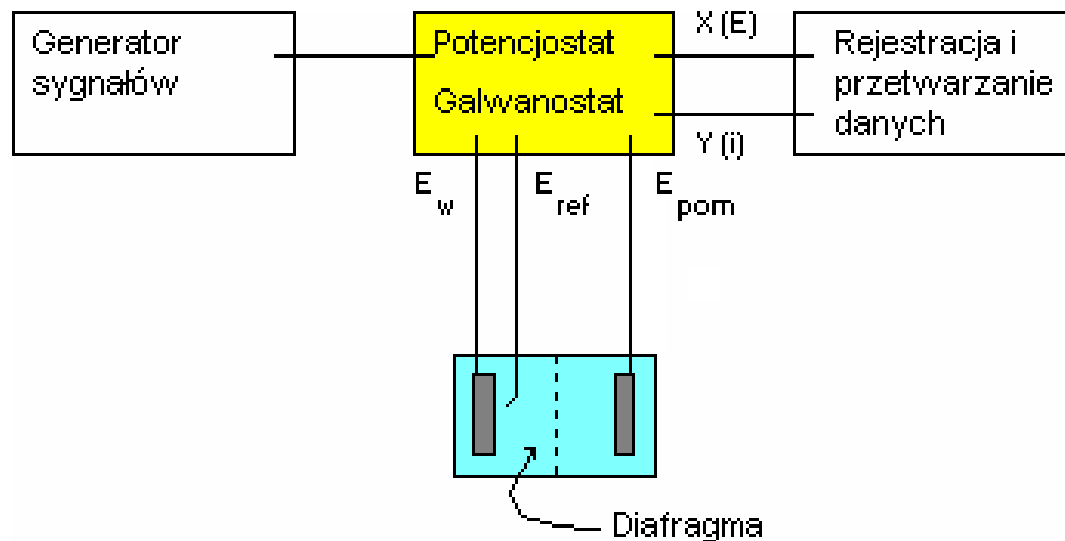
Potencjodynamiczne – woltamperometria liniowa i cykliczna, polarografia, chronoamperometria, chronokulometria.

Galwanodynamiczne – metoda pojedynczego i podwójnego skoku prądu.

Metody zmiennoprądowe AC i pulsowe – Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna, polarografia zmiennoprądowa, polarografia pulsowa, woltamperometria pulsowa.



Aparatura do prowadzenia pomiarów metodami elektrochemicznymi



Schemat układu aparatury do prowadzenia pomiarów metodami elektrochemicznymi w układzie trójelektrodowym.

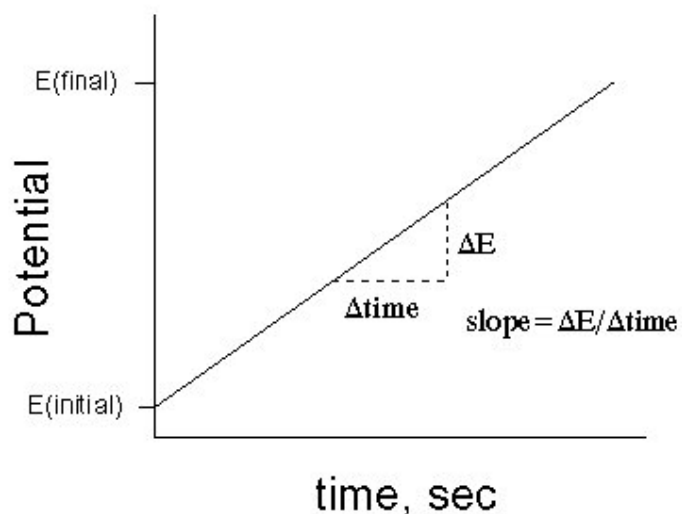
Oznaczenia elektrod

E_w (working electrode) - elektoda robocza

E_c (counter electrode) - elektoda pomocnicza

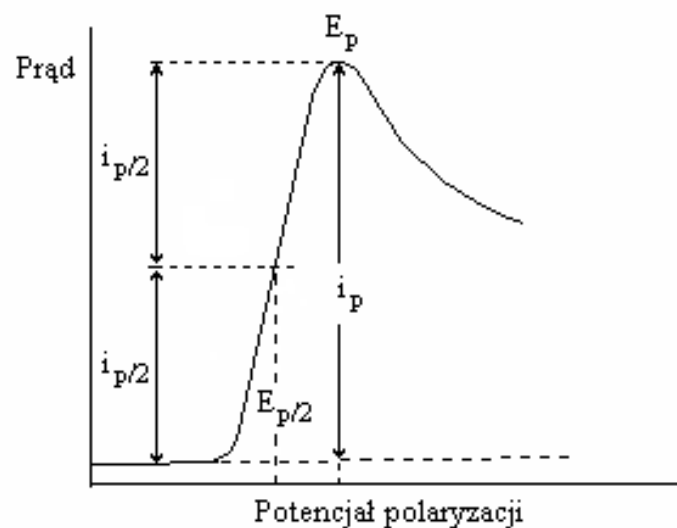
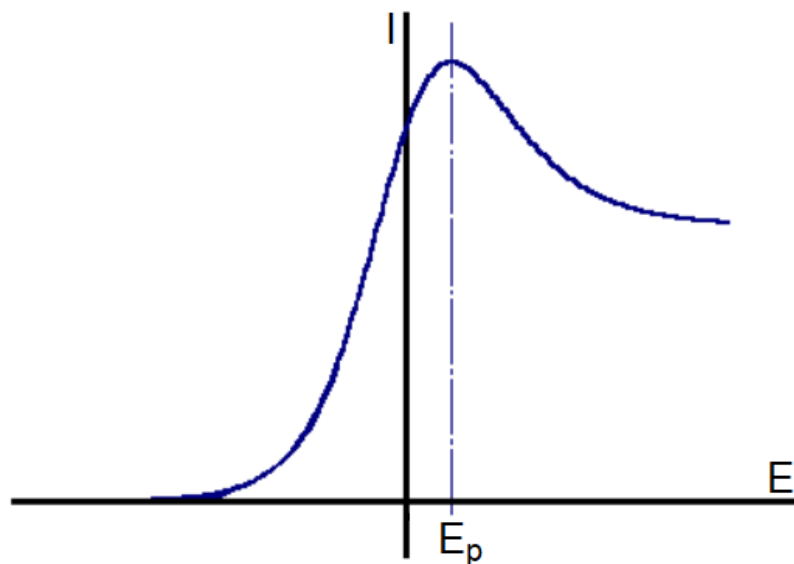
E_{Ref} (reference electrode) - elektoda odniesienia

Woltamperometria liniowa



E_w (elektroda robocza) – Au, Pt, GCE, inne metale i stopy, odmiany węgla, elektrody modyfikowane

v (szybkość zmian potencjału, szybkość skanowania) – od 10 mV/s do kV/s



$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \left(\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \right)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red} \left(\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} \right)$$

Warunki początkowe - $t = 0 \quad x \geq 0 \quad C_{Ox} = C_{Ox}^0 \quad C_{Red} = 0$

Warunki brzegowe - $t \geq 0 \quad x \rightarrow \infty \quad C_{Ox} \rightarrow C_{Ox}^0 \quad C_{Red} = 0$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = \exp \left[\frac{n \cdot F \cdot (E - E^0)}{R \cdot T} \right]$$

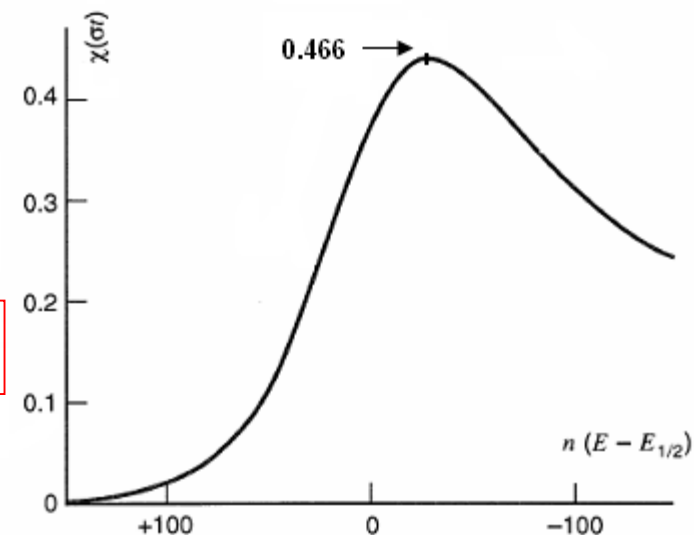
$$E = E_i - v \cdot t$$

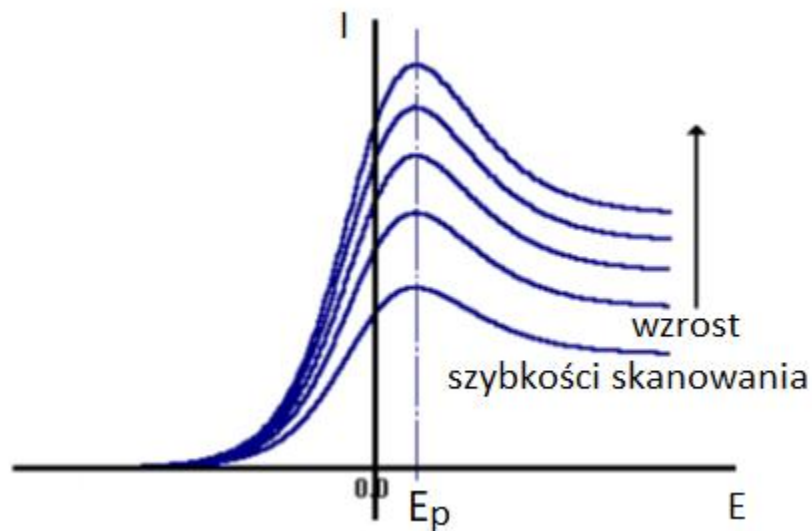
$$i = n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^0 \sqrt{\pi \cdot D_{Ox} \cdot a} \cdot \chi(at) \quad a = \frac{n \cdot F \cdot v}{R \cdot T}$$

$$i_p = 0.466 \frac{n^{3/2} \cdot F^{3/2}}{R^{1/2} \cdot T^{1/2}} \cdot A \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_{Ox}^0$$

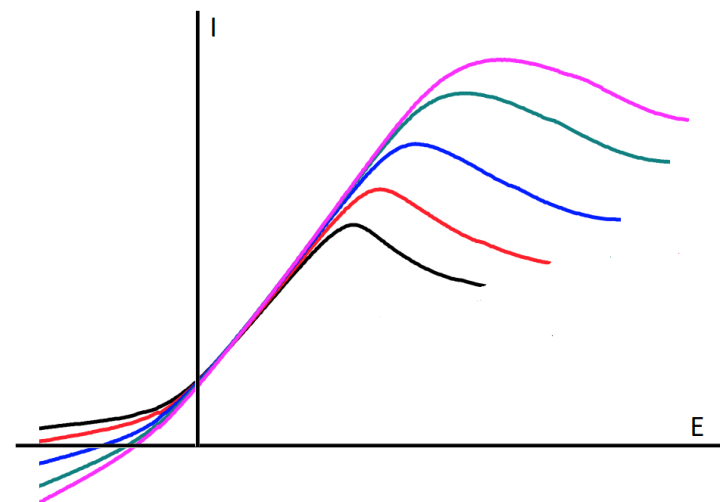
$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_{Ox}^0$$

RÓWNANIE RANDLESA I SEVČIKA

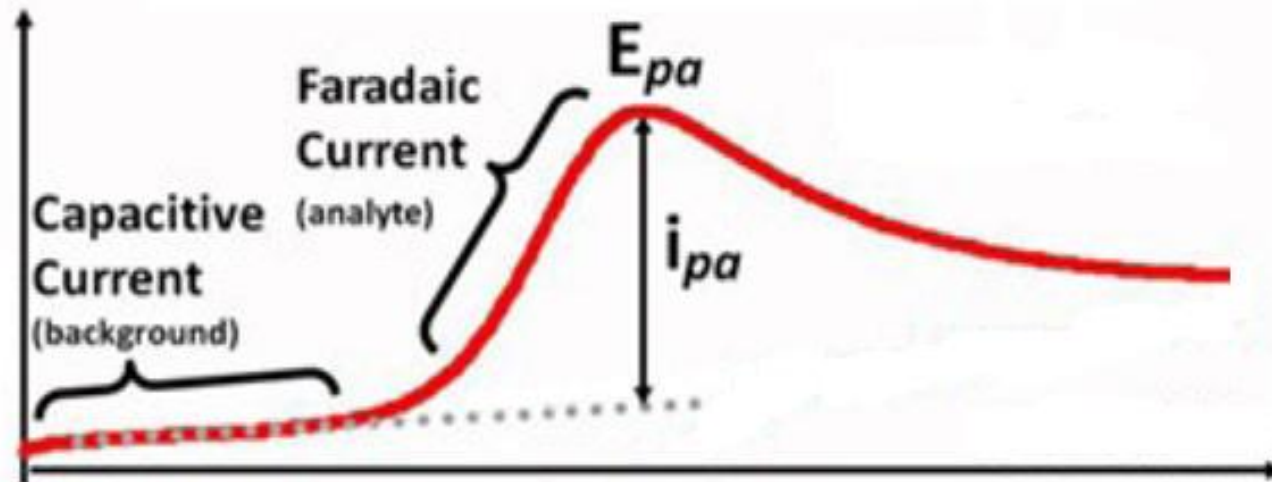




Wpływ wzrostu szybkości zmian potencjału (v) na kształt krzywych woltamperometrycznych (process odwracalny)



Wpływ wzrostu szybkości zmian potencjału (v) na kształt krzywych woltamperometrycznych (process nieodwracalny)



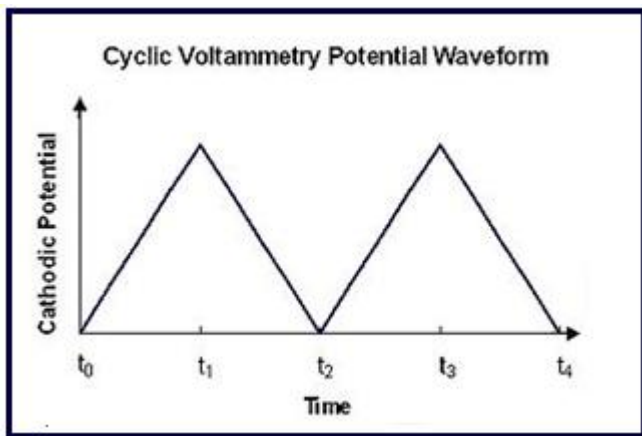
Prąd pojemnościowy (capacitive current)

$$i_c = AC_{dl} \frac{dE}{dt} = AC_{dl} v$$

Prąd faradajowski (faradaic current)

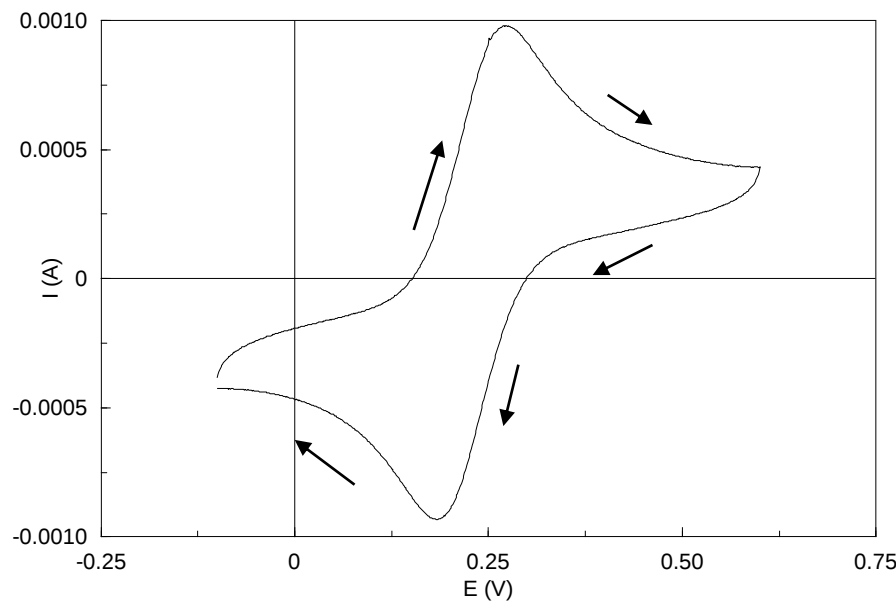
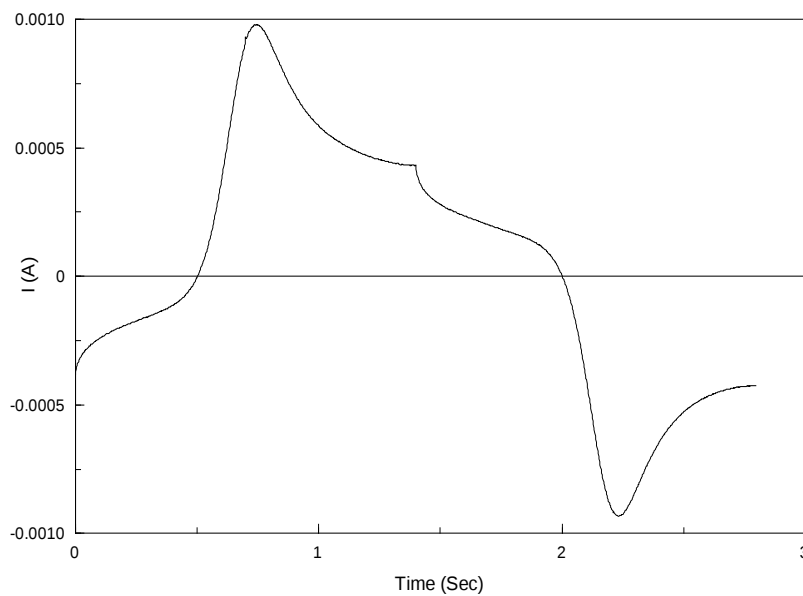
$$i_F = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^0 v^{1/2}$$

Woltamperometria cykliczna

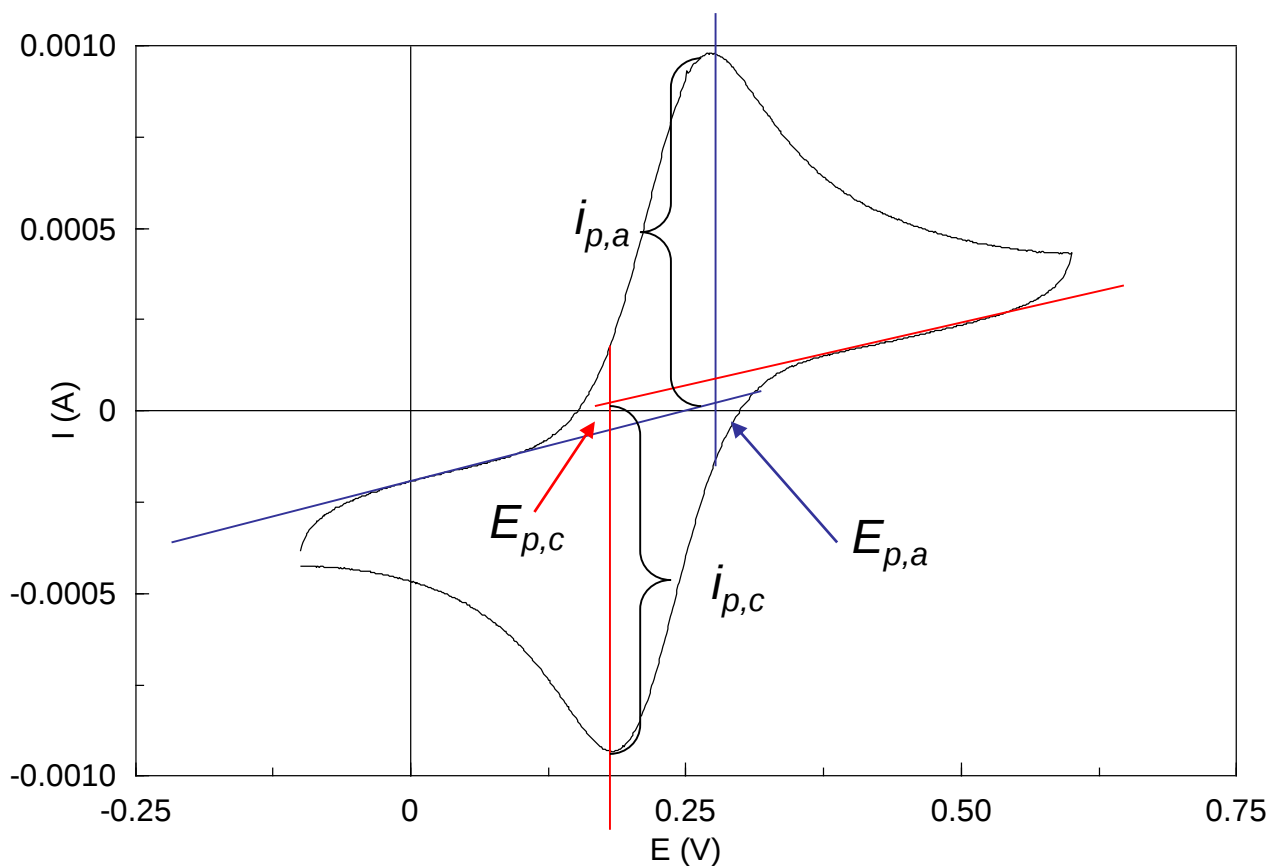


$$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c}$$

$$\left| \frac{i_{p,a}}{i_{p,c}} \right|$$



Woltamperometria cykliczna – wyznaczanie parametrów z krzywej



$i_{p,a}$ – prąd piku anodowego
 $E_{p,a}$ – potencjał piku anodowego

$i_{p,c}$ – prąd piku katodowego
 $E_{p,c}$ – potencjał piku katodowego

Proces odwracalny

Prądy pików są proporcjonalne do $v^{0,5}$

Stosunek prądów pików $\frac{i_{p,Red}}{i_{p,Ox}} = 1$

Potencjał półpiku ($E_{p/2}$) nie zmienia się ze zmianą v

Różnica potencjałów pików $\Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}| = 58/n$ mV i nie zależy od v

Proces nieodwracalny

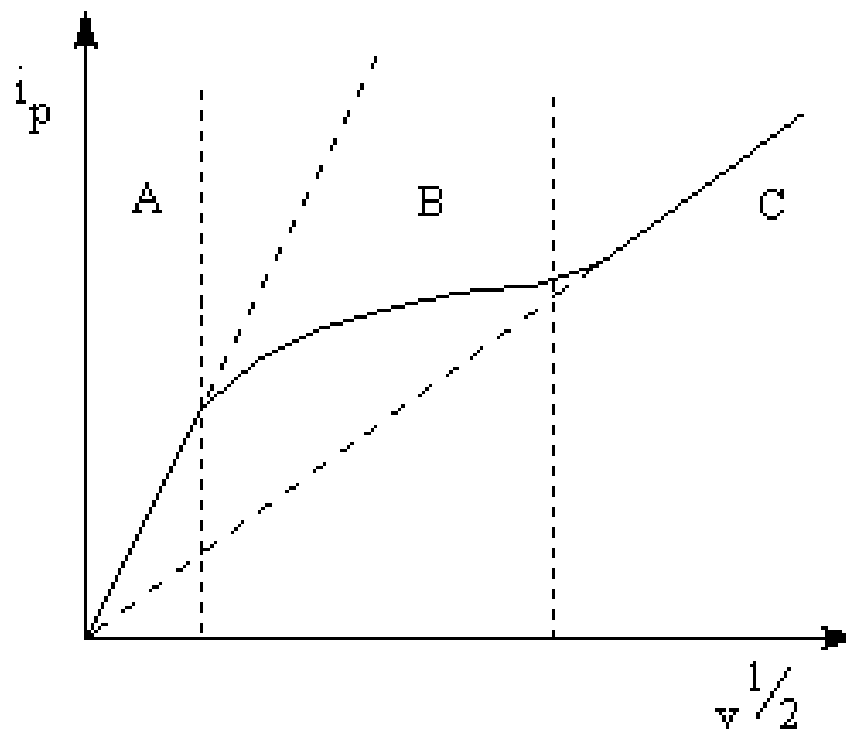
Dla procesu redukcji stosunek $\frac{i_{p,Red}}{i_{p,Ox}} < 1$

Potencjał półpiku redukcji przesuwa się w stronę potencjałów katodowych o $30 \text{ mV}/\alpha n \cdot \text{dekada}$ wzrostu v

Prądy pików są proporcjonalne do $v^{0,5}$

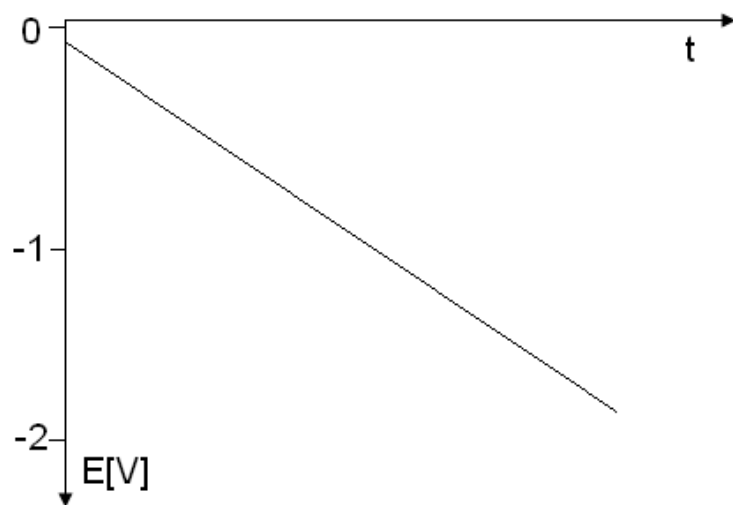
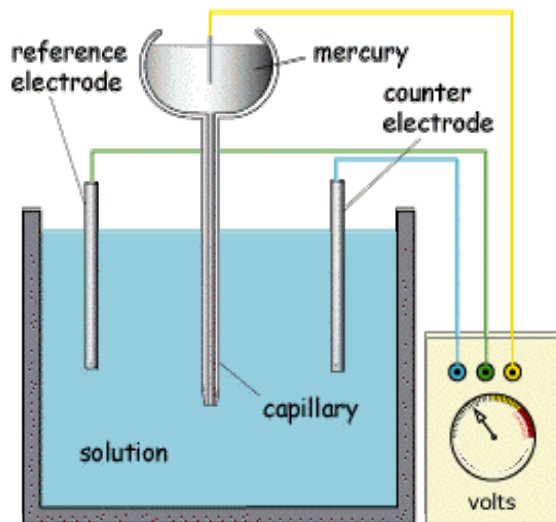
Różnica potencjałów pików $\Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}| > 58/n$ mV i rośnie ze wzrostem szybkości skanowania v

Woltamperometria – kryteria odwracalności



Zależność prądu piku od pierwiastka z
szybkości zmian potencjału

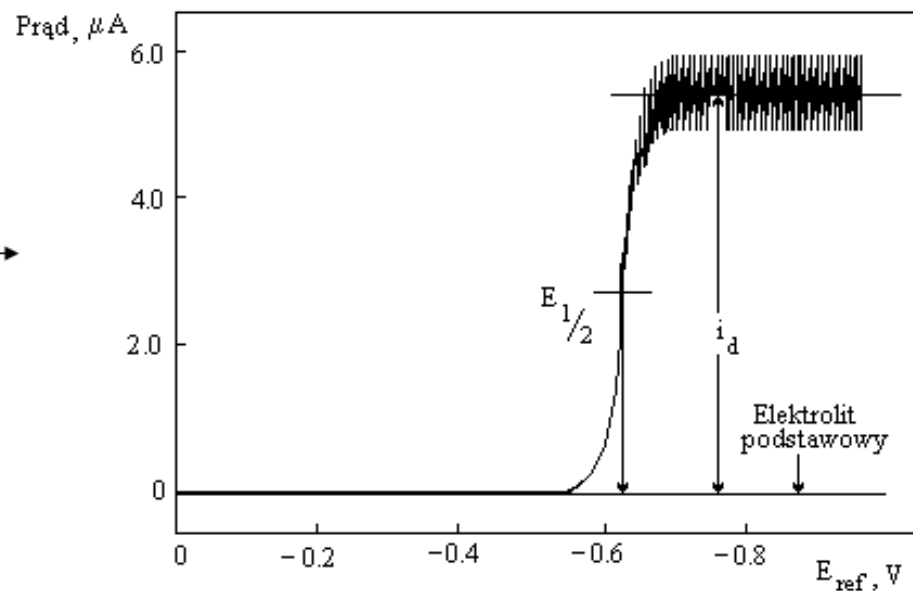
Polarografia



E_W – KER (kroplowa elektroda rtęciowa)

v = od 1 do 20 mV/s

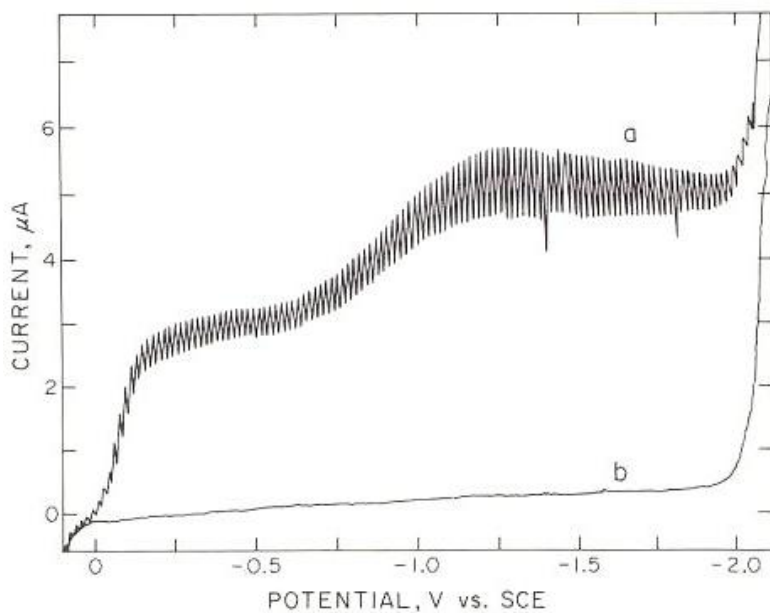
Konieczność odtleniania roztworu



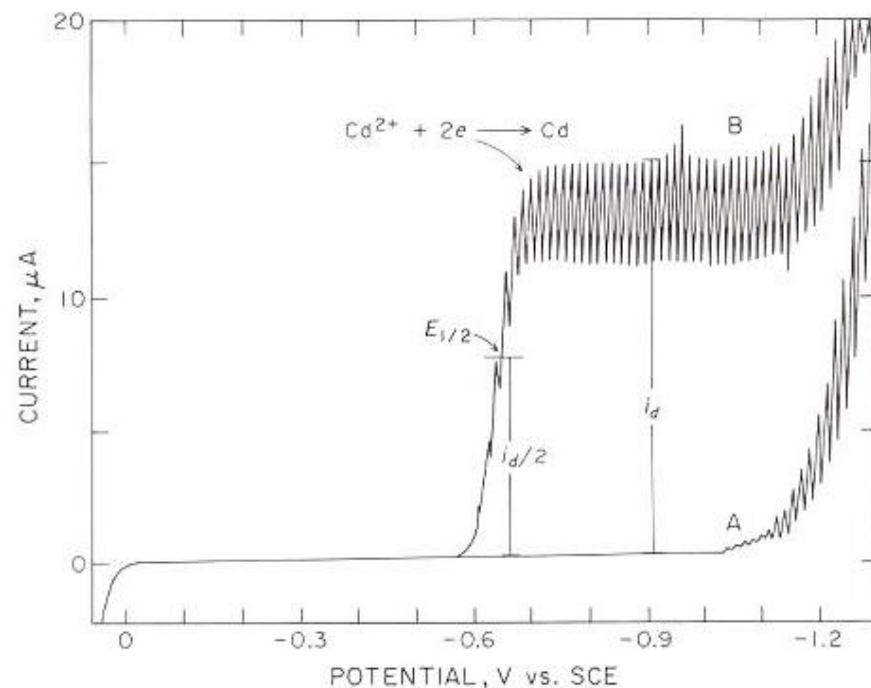
$$i_g = 605nD^{1/2}cm^{2/3}t^{1/6}$$

RÓWNANIE ILKOVIČA:

Polarografia



Polarograms of 0.1 M KCl. (a) Saturated with air, (b) after deoxygenation by nitrogen bubbling.



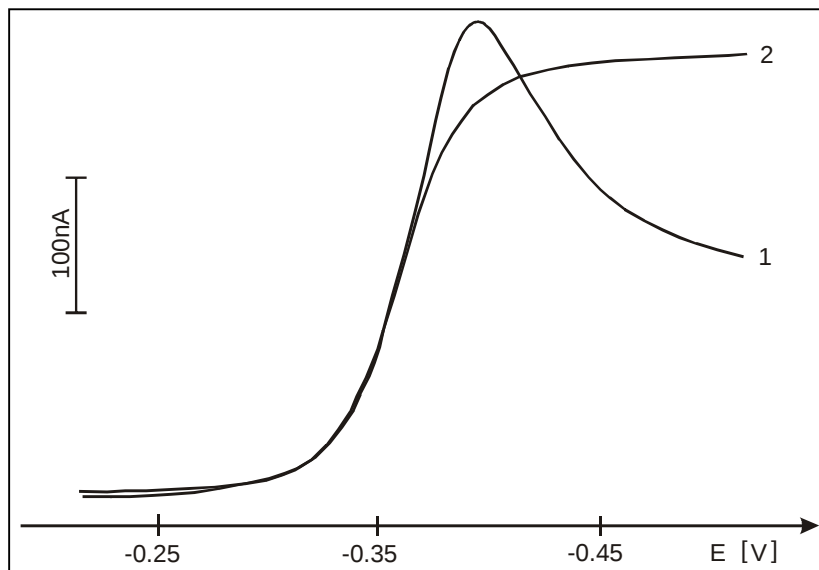
Polarograms. (A) Supporting electrolyte, 1M HCl. (B) 0.5 mM Cd^{2+} in 1M HCl. (From "Experimental Electrochemistry for Chemists." D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr.,

RÓWNANIE ILKOVIČA:

$$i_g = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

$$A = 0.85(mt)^{2/3}$$

- Powierzchnia
kropli



Krzywa woltamperometryczna (1) i fala polarograficzna (2), dla $20\mu\text{mol/l Pb}^{2+}$ w 0.1mol/l KNO_3 . Technika LSV, elektrody: WER (1) i KER (2)

RÓWNANIE RANDLESA I SEVČIKA:

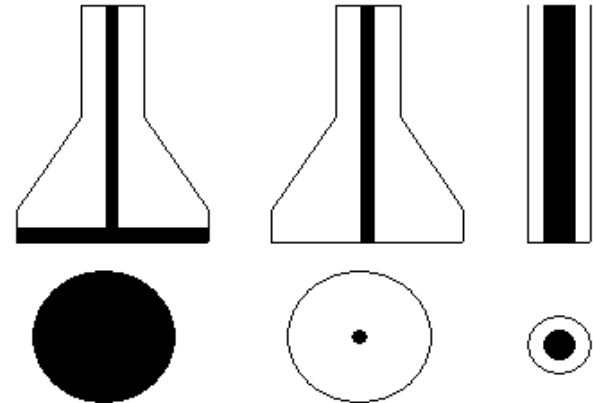
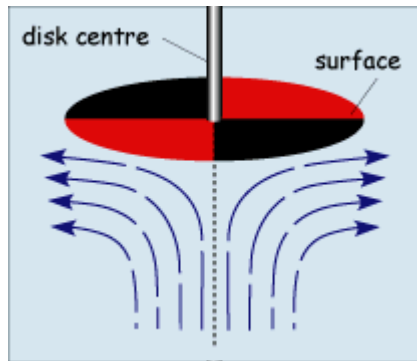
$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C$$

RÓWNANIE ILKOVIČA:

$$i_g = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

$$A = 0.85 (mt)^{2/3} \quad \text{- Powierzchnia kropli}$$

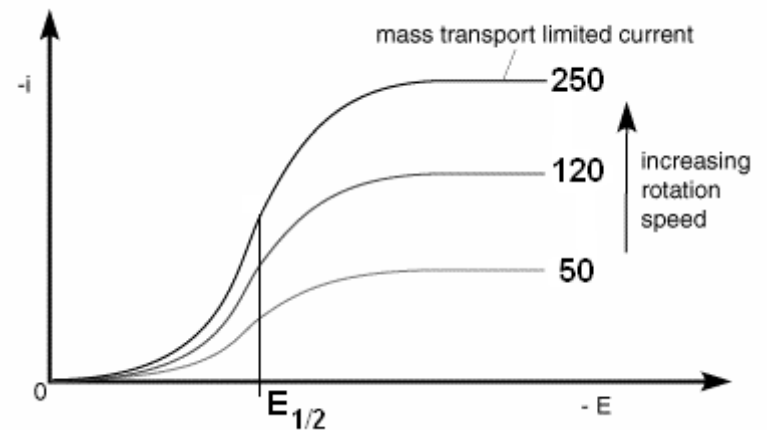
Metoda wirującej elektrody dyskowej (RDE)



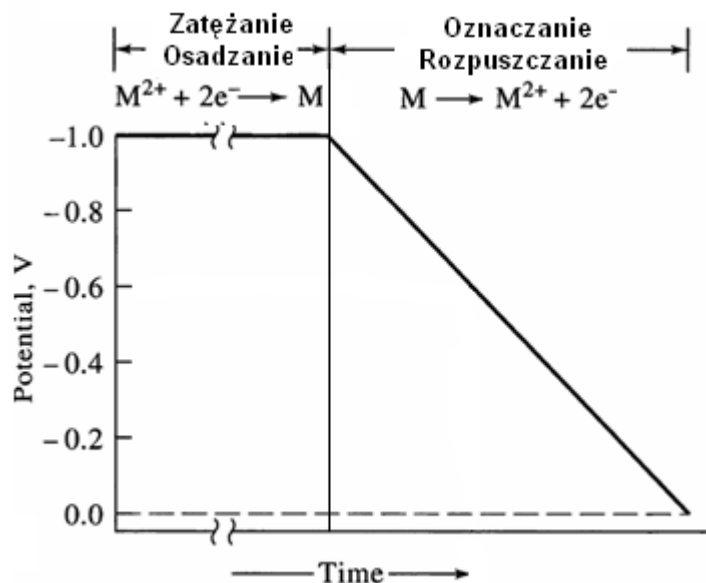
Prąd graniczny określony jest równaniem Leviča:

$$i_g = 0.62 \cdot 10^{-3} zFAcD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

**Gdzie: ν – lepkość kinematyczna,
 ω – prędkość kątowa dysku.**



Woltamperometria strippingowa



1 etap zatężanie –

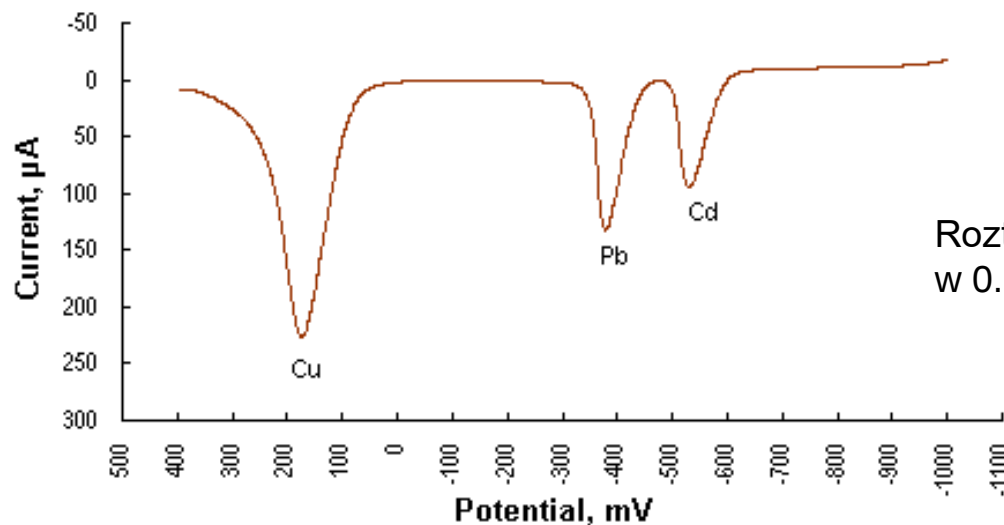
$E = -1.0V$ $t = 10$ min 200rpm

2 etap oznaczanie –

$E = -1.0V + 0.3V$ $V = 200$ mV/s 0 rpm

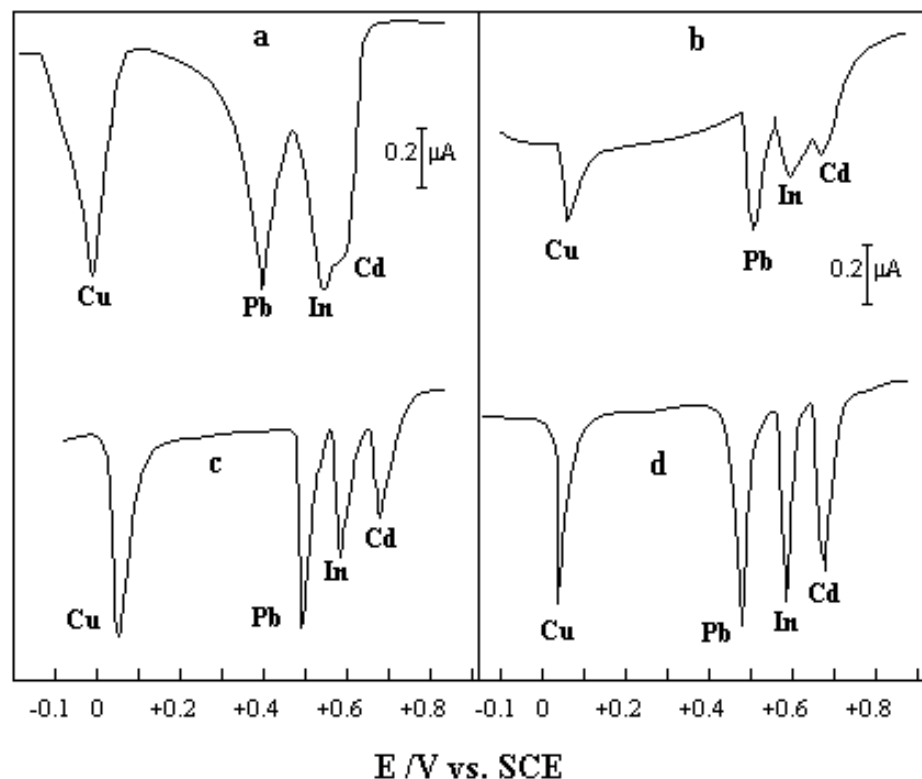
Linear Sweep ASV

1 ppm Cd, Pb and Cu



Roztwór 1 ppm of Cu(II), Pb(II) and Cd(II)
w 0.1 M KNO_3 , 5% HNO_3 i 30 ppm Hg(II).

Woltamperometria strippingowa



a) Wisząca kropla rtęci, 30 min. elektroosadzania;

b) Grafit pyrolityczny, 5 min. elektroosadzania;

c) Szklisty węgiel (GCE) niepolerowany, 5 min. elektroosadzania;

d) Szklisty węgiel polerowany, 5 min. elektroosadzania;

Roztwór jonów: Cd^{2+} , In^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} o stężeniach $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ w 0.1 mol/dm^3 KNO_3 . Hg^{+2} w stężeniu $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. $v=0,3 \text{ V/min}$. a prędkość obrotów elektrody - 2000 obr/min..



1. J.O'M. Bockris, J.K. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Rosetta, New York, 1973
2. H.Scholl, T. Błaszczuk , P.Krzyczmonik, " Elektrochemia - Zarys teorii i praktyki", Wyd. U Ł , 1998
3. I.Koryta, I.Dvorak,V.Bohackowa, "Elektrochemia", PWN , 1980 .
4. A. J. Bard, L. R. Faulkner, „ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications”, JOHN WILEY & SONS, New York 2001
5. W.Libuś, Z.Libuś, "Elektrochemia", PWN , 1987 .
6. A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, Electrochemical Dictionary Springer,2008
7. A.Kisza, Elektrochemia I, Jonika, WNT Warszawa, 2000
8. A.Kisza, Elektrochemia II, Elektrodyka, WNT Warszawa, 2001



Dziękuję za uwagę

