

Podstawy elektrochemii i korozji

wykład dla III roku kierunków chemicznych

Wykład VII

Dr Paweł Krzyczmonik

Kwiecień 2024





Plan prezentacji

Elektrochemiczne metody pomiarowe - cd

1. Polarografia zmiennoprądowa AC
2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)
3. Metody pulsowe – różnicowa pulsowa woltamperometria DPV
4. Metody pulsowe – normalna pulsowa woltamperometria NPV

Polarografia AC (zmiennoprądowa)

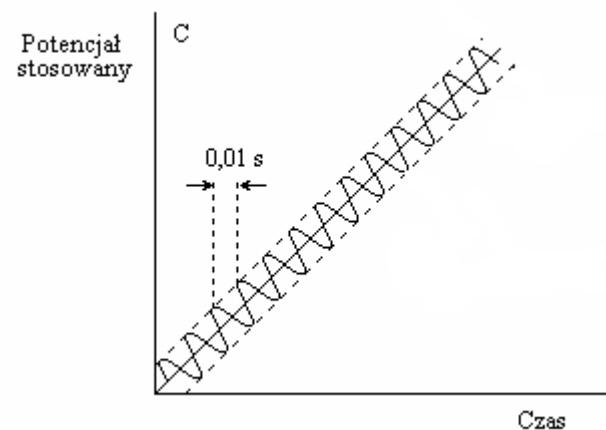
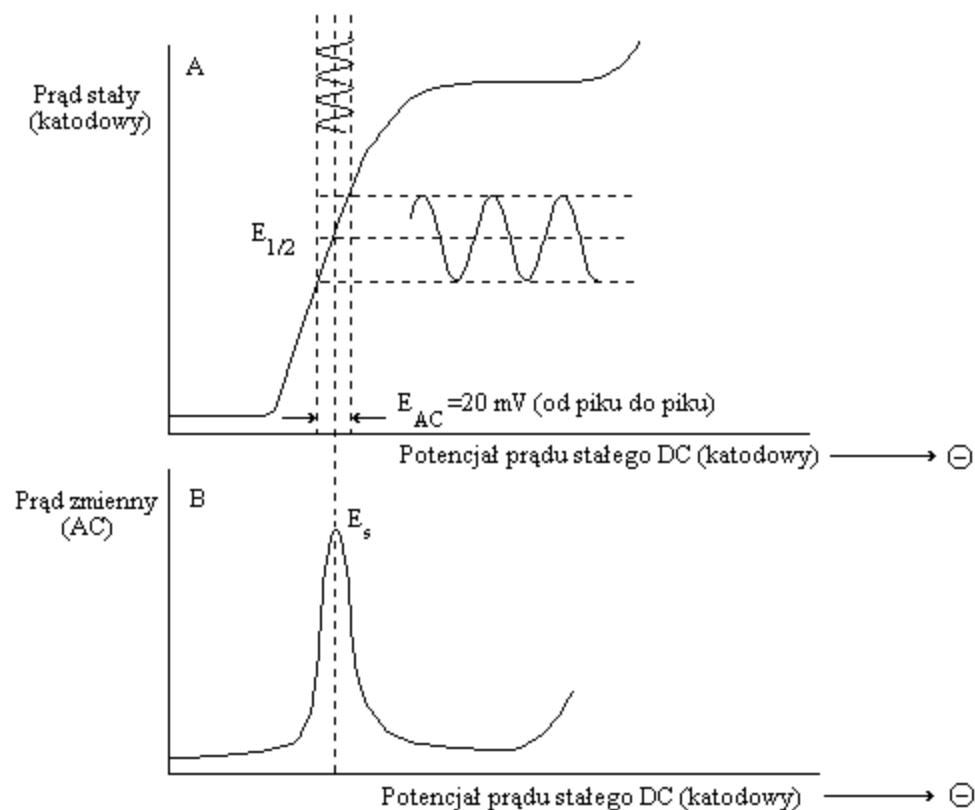
EW – KER (kropłowa elektroda rtęciowa)

v = od 1 do 20 mV/s

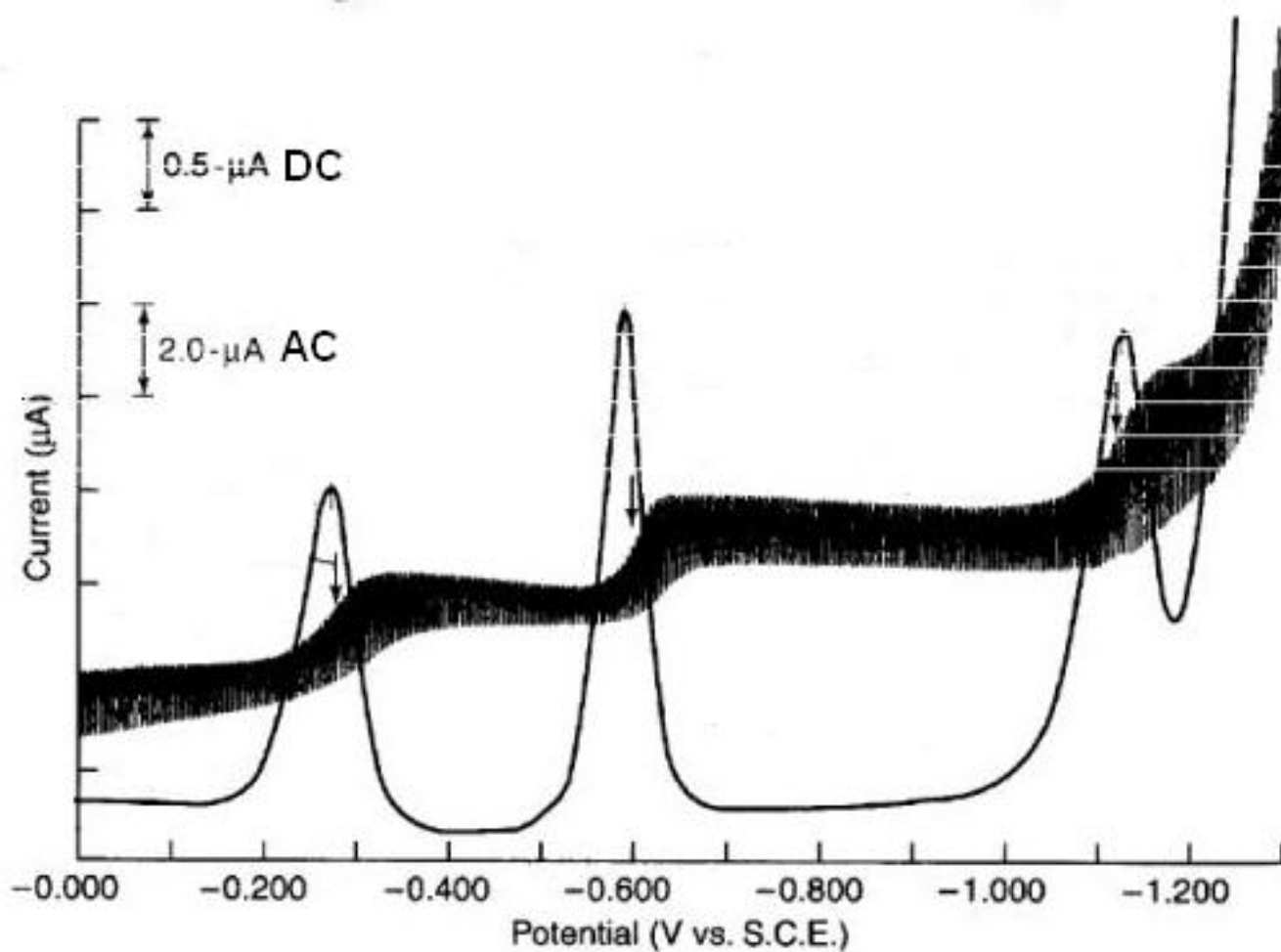
Konieczność odtleniania roztworu

Częstotliwość 60-120 Hz

Amplituda 5-20 mV



Polarografia AC (zmiennoprądowa) – porównanie z polarografią klasyczną



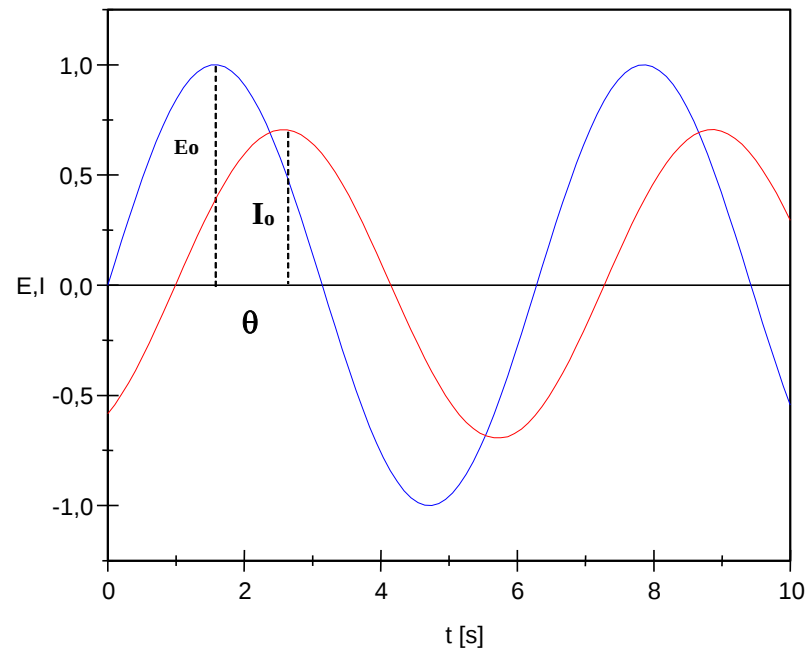
Impedancja (Z) jest wielkością określającą zależność między natężeniem prądu i napięciem w obwodach prądu zmiennego.

$$Z = \frac{E}{I}$$

$$E = E_o \sin \omega t \quad I = I_o \sin(\omega t + \Theta)$$

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_o \sin \omega t}{I_o \sin(\omega t + \Theta)}$$

$$Z = Z' + jZ'' \quad \begin{array}{l} Z' - \text{rezystancja (opór czynny)} \\ Z'' - \text{reaktancja (opór bierny)} \end{array}$$

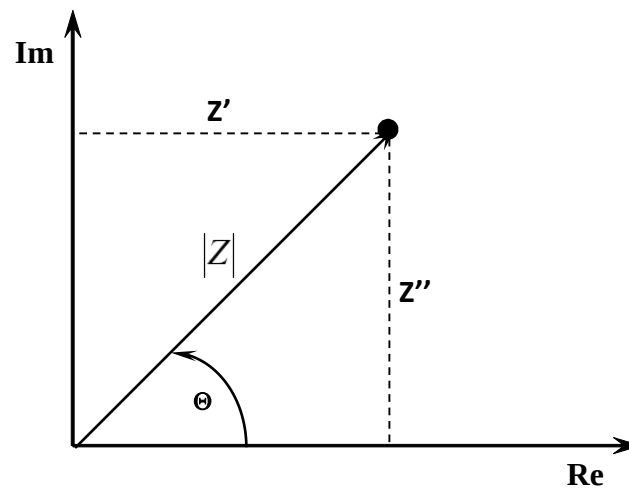


$$Z = Z' + jZ''$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

$|Z|$ - moduł impedancji

Θ – kąt przesunięcia fazowego



$$\tan \Theta = \frac{Z''}{Z'}$$

$$Z'' = \sqrt{|Z|^2 - (Z')^2}$$

$$\cos \Theta = \frac{Z'}{|Z|}$$

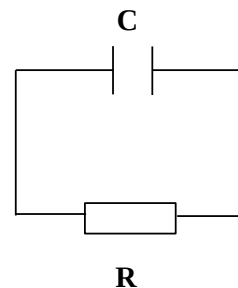
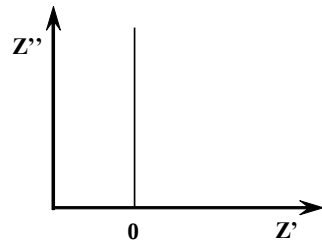
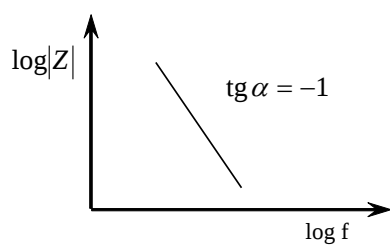
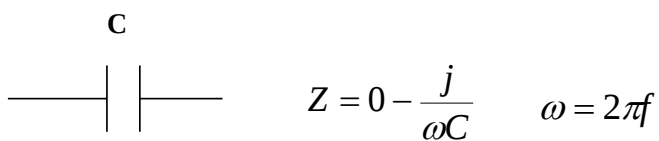
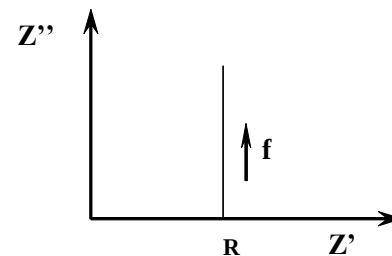
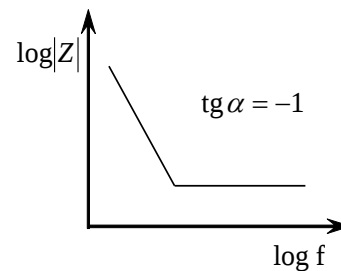
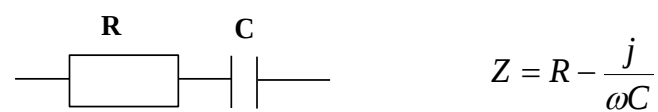
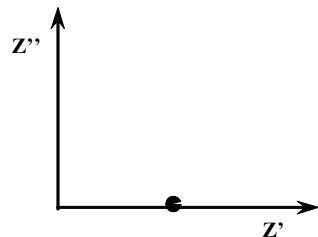
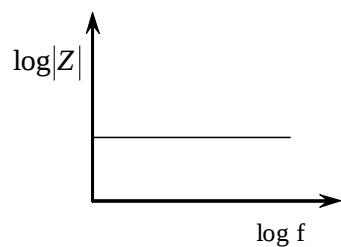
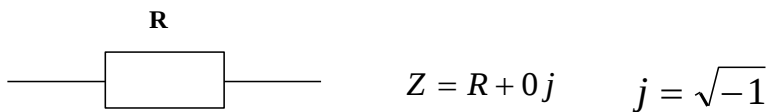
$$Z' = \frac{|Z|}{\sqrt{(\tan \Theta)^2 + 1}}$$

$$\sin \Theta = \frac{Z''}{|Z|}$$

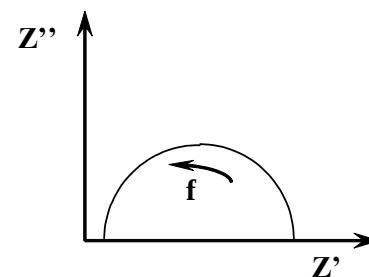
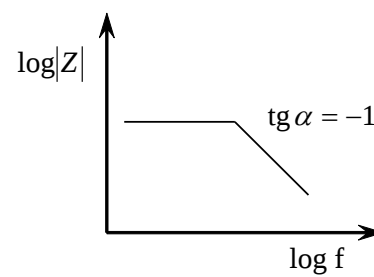
Y - admitancja

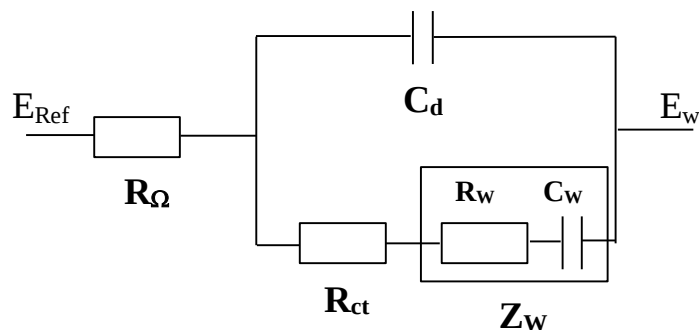
$$Y = \frac{1}{Z} = Y' + jY''$$

Y' – konduktancja
 Y'' – suspektancja



$$Z = \frac{R}{1 + j\omega CR}$$





Obwód zastępczy Randlesa

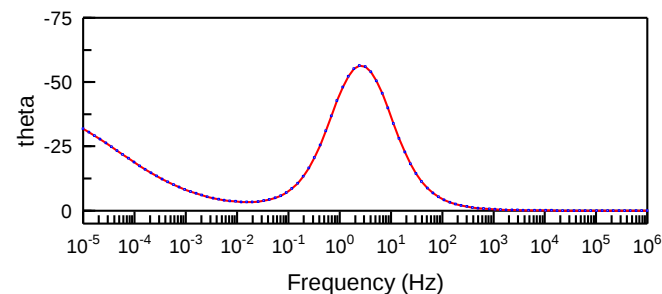
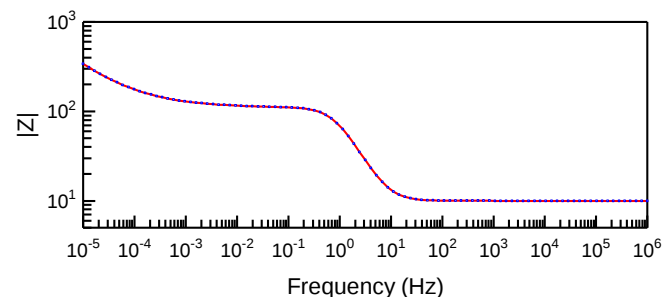
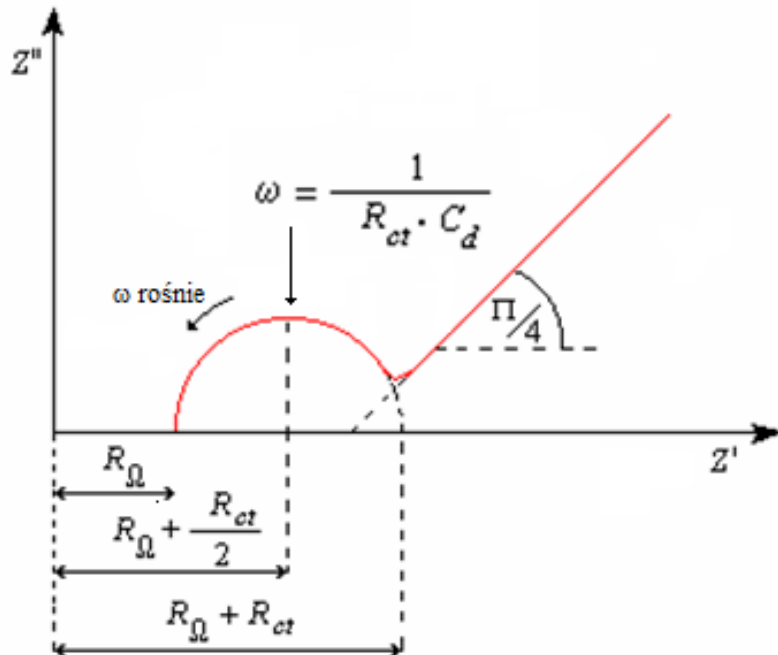
R_{Ω} – oporność elektrolitu

C_d – pojemność podwójnej warstwy elektrycznej

R_{ct} - oporność aktywacyjna

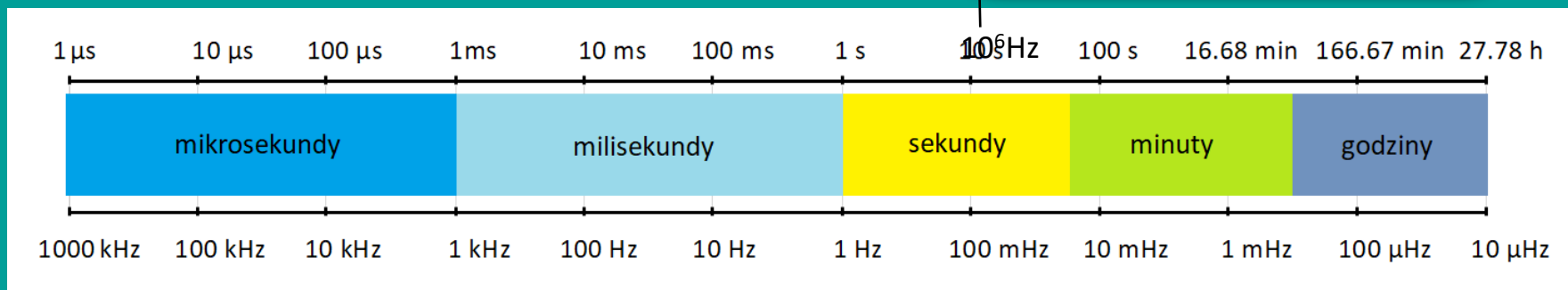
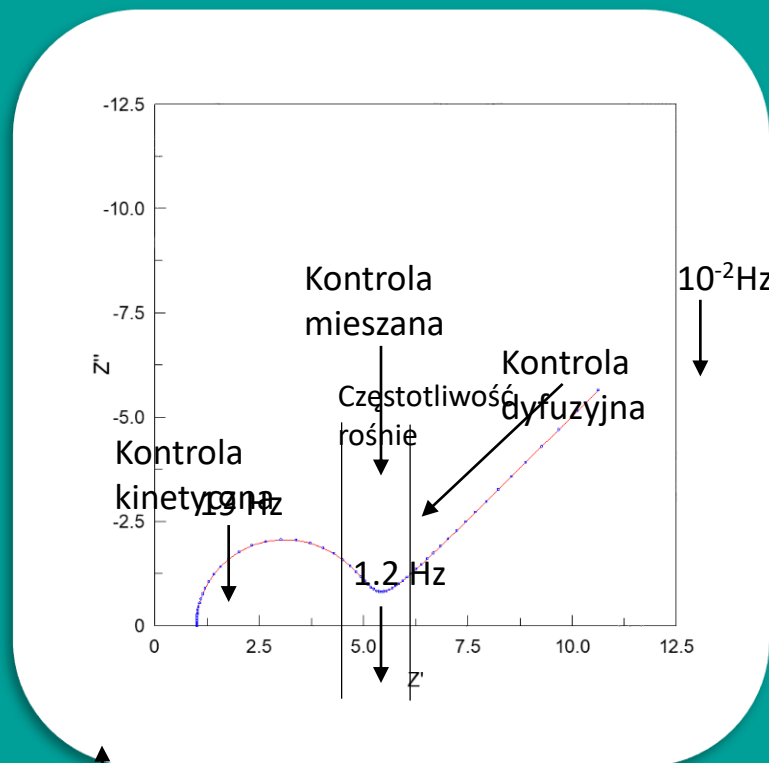
Z_w – impedancja Warburga

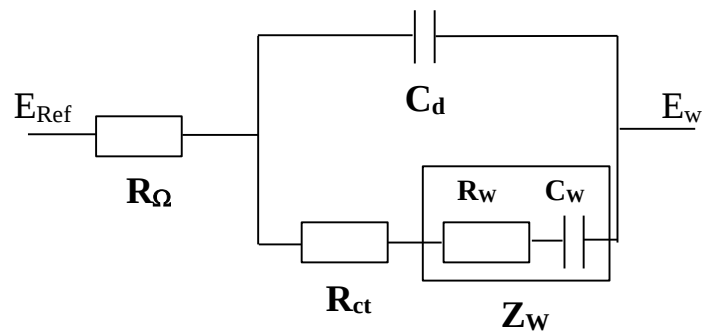
(R_w i C_w składowe tej impedancji)



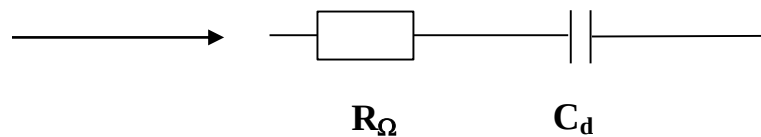
Odwracalność procesów

Jeżeli po procesie pierwotnym, który przebiega od stanu początkowego (x_p) do końcowego (x_k), zachodzi proces w odwrotnym kierunku, w wyniku którego parametry stanu układu przyjmują ponownie wartości początkowe (x_p) i zostaje przywrócony początkowy stan otoczenia, to mówimy o **procesie odwracalnym**. Cechą tego procesu jest to, że w każdej chwili proces znajduje się w stanie równowagi.

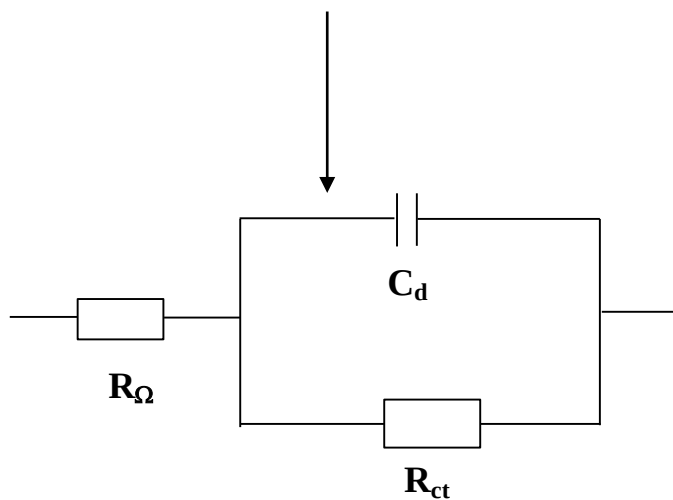




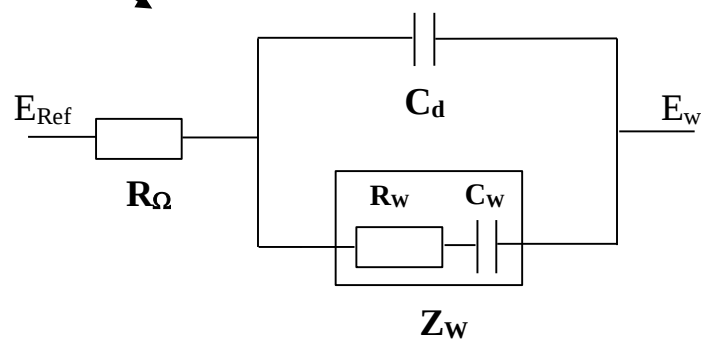
Obwód zastępczy Randlesa



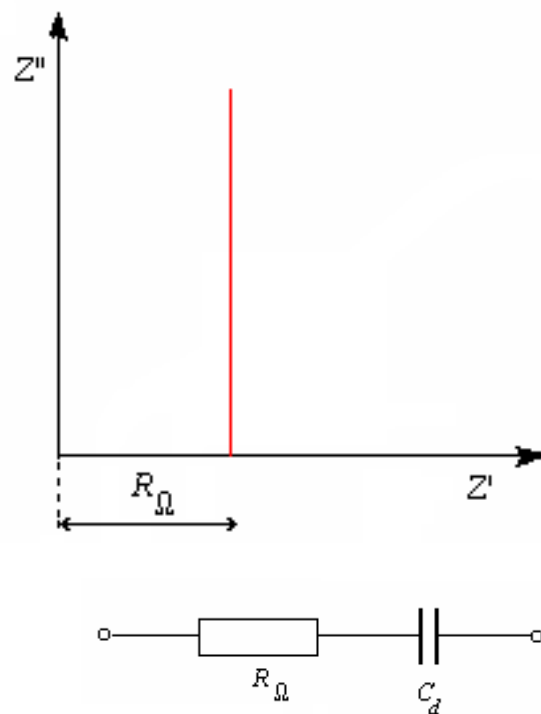
Układ bez reakcji elektrodowej



Układ z nieodwracalną reakcją elektrodową

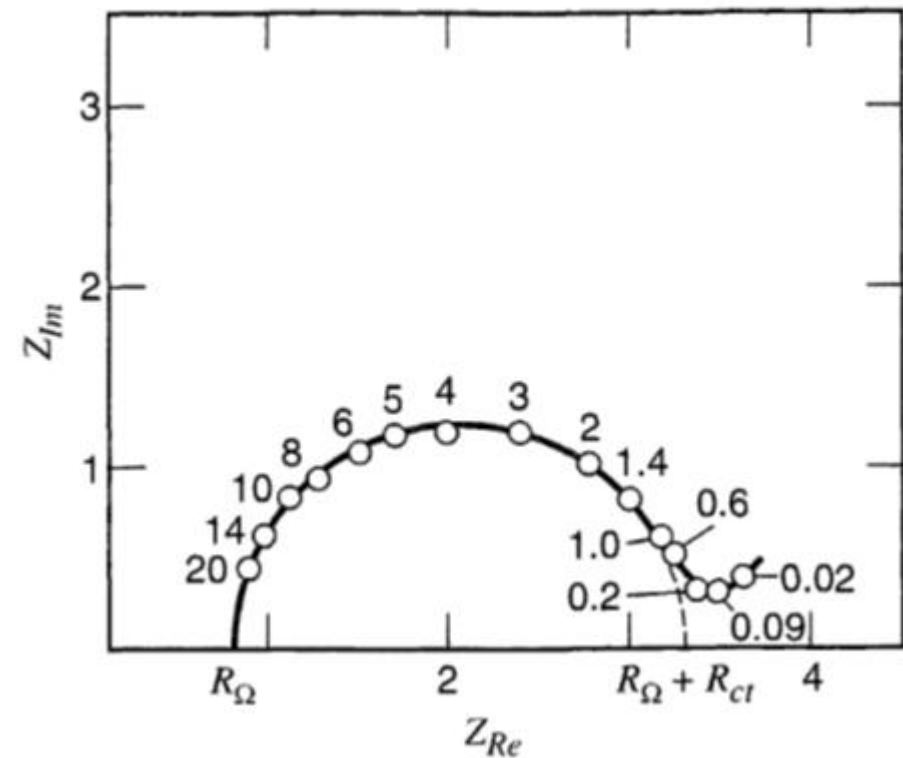


Układ z odwracalną reakcją elektrodową

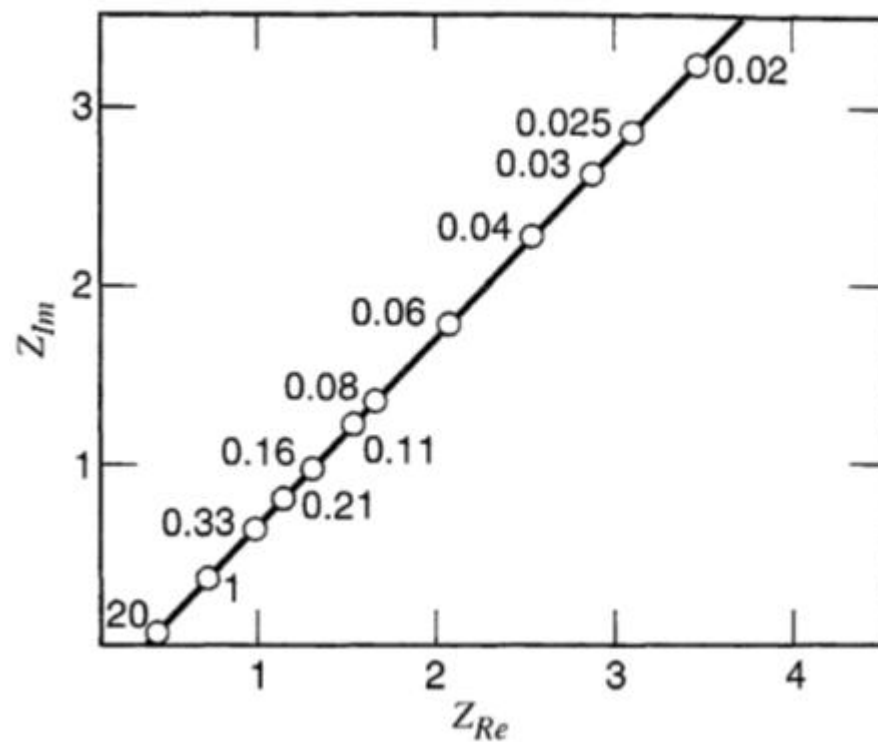
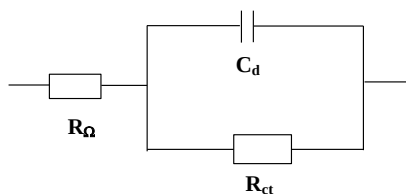
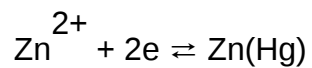


Elektroda idealnie polaryzowalna

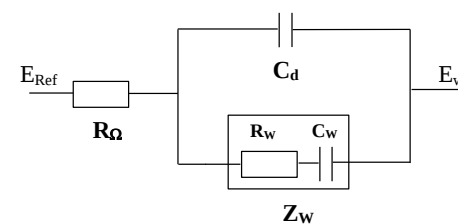
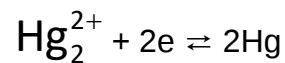
Hg_w 1M KF

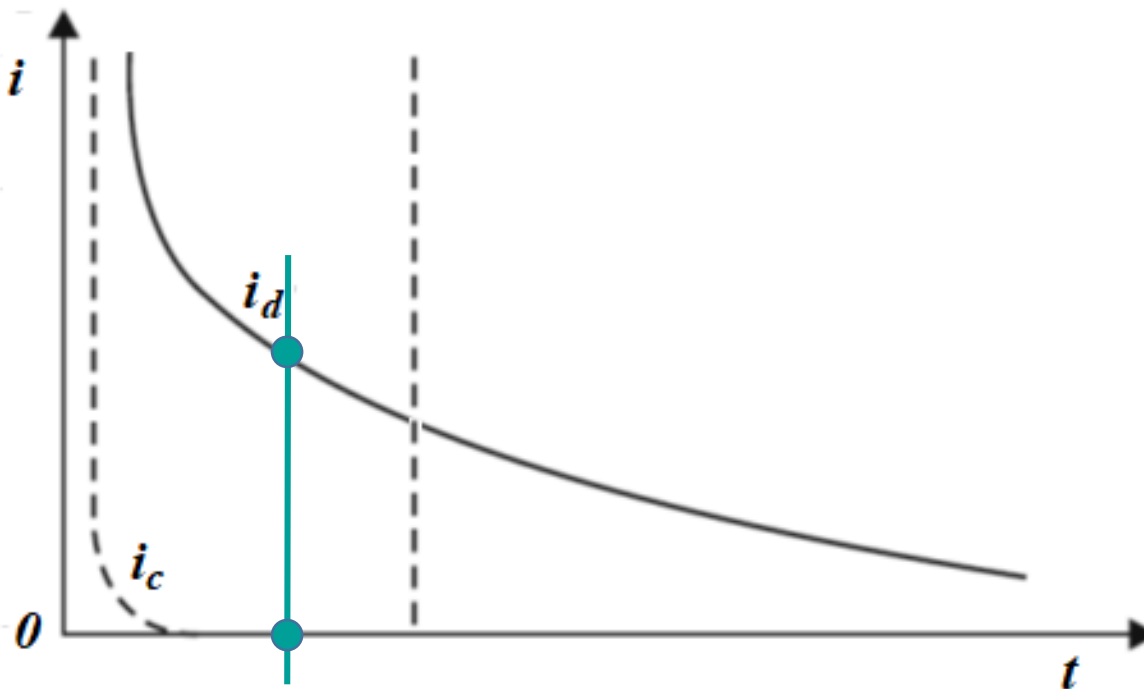


Wykres Nyquist'a dla reakcji nieodwracalnej



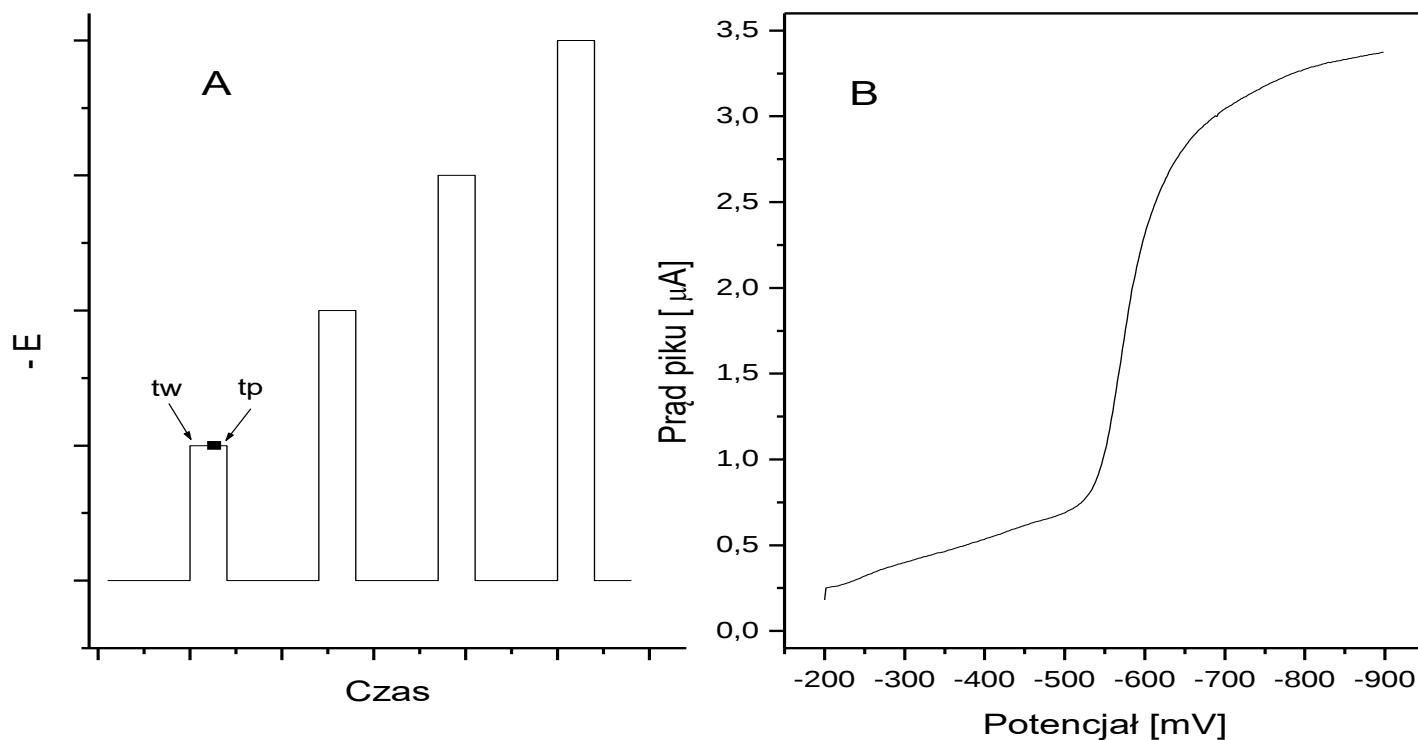
Wykres Nyquist'a dla reakcji odwracalnej





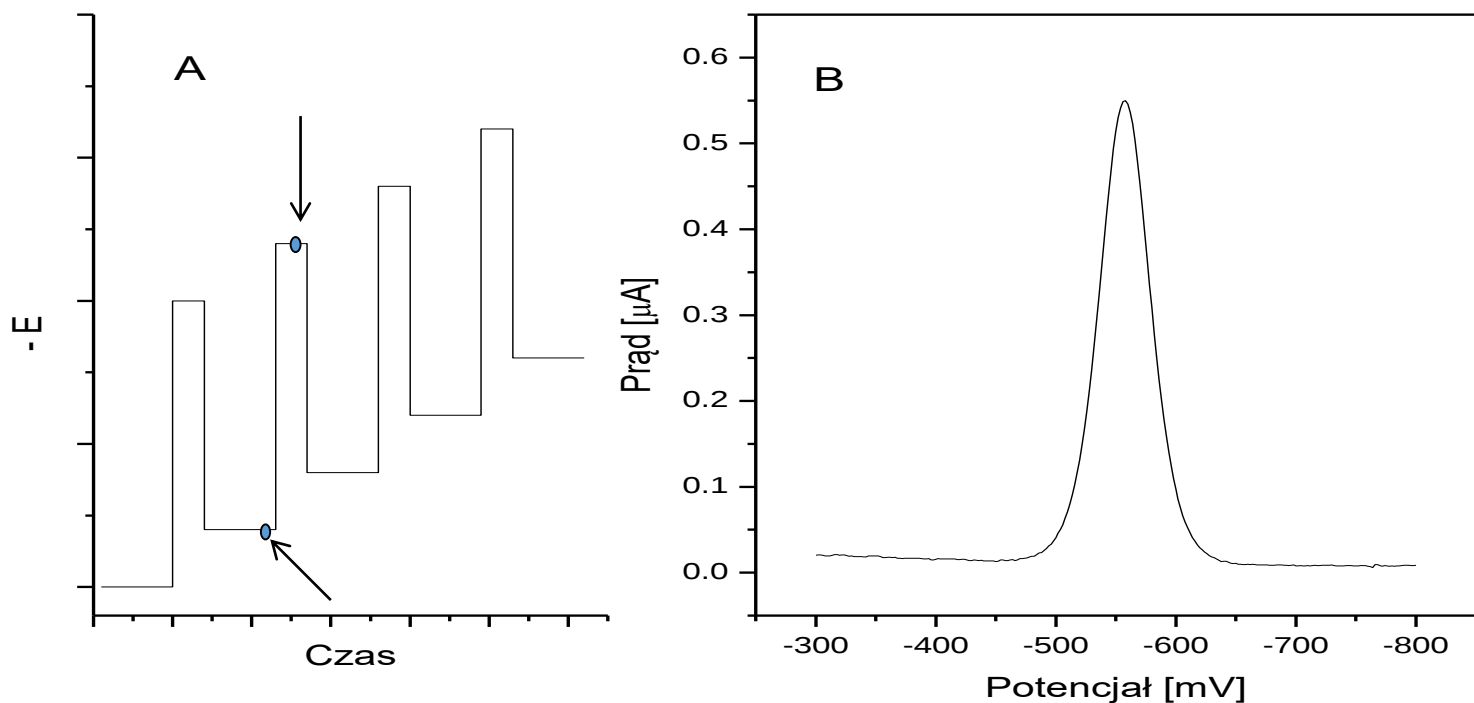
Zmiany natężenia prądu pojemnościowego (i_c) i prądu faradajowskiego (i_d)

Metody pulsowe – normalna pulsowa woltamperometria NPV



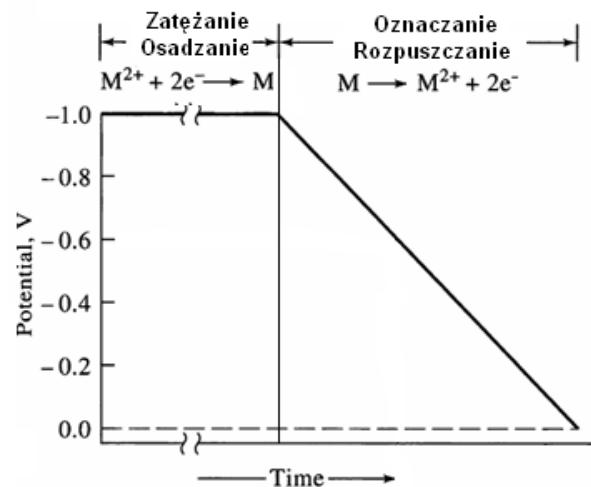
(A) Zmiany potencjału elektrody pracującej w czasie dla techniki NP, **(B)** krzywa woltamperometryczna (NPV) dla $5 \cdot 10^{-5} \text{M Cd}^{2+}$ zarejestrowana w 0,1M KCl w zakresie potencjałów od -0,2 do -0,9V.

Metody pulsowe – różnicowa pulsowa woltamperometria DPV



(A) Zmiany potencjału elektrody pracującej w czasie dla techniki DP, **(B)** krzywa woltamperometryczna (DPV) dla $5 \cdot 10^{-5} M$ Cd^{2+} zarejestrowana w 0,1M KCl w zakresie potencjałów od -0,3 do -0,8V, amplituda impulsu $\Delta E = 20 mV$, potencjał schodka $E_s = 2 mV$.

Woltamperometria strippingowa

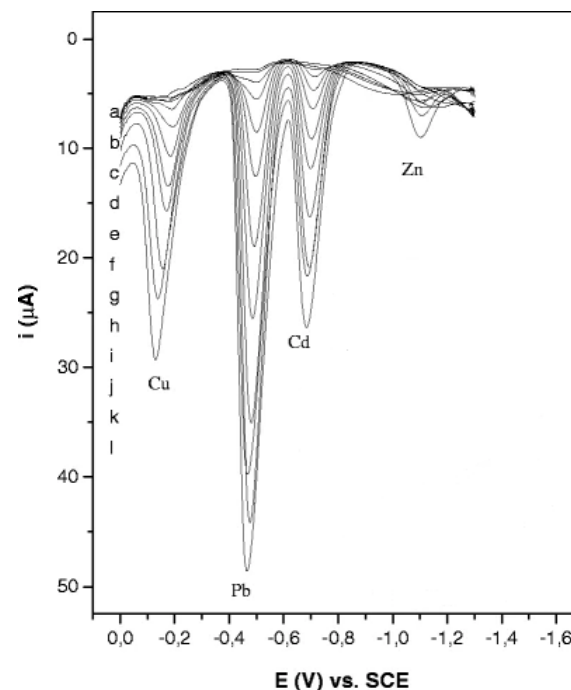
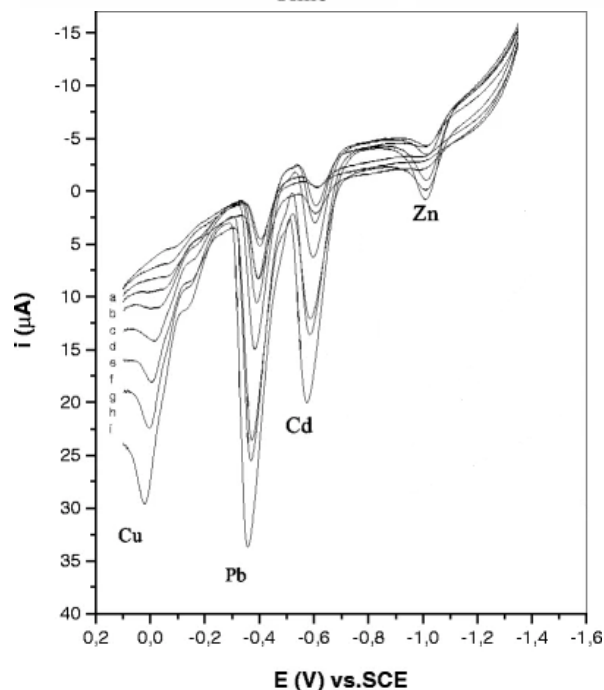


1 etap zatężanie –

$E = -1.6\text{V}$ $t = 10\text{ min}$ 1000rpm

2 etap oznaczanie –

LSV i DPV



Woltamperogramy LSV otrzymane w oznaczaniu roztworu jonów Zn, Cu, Pb i Cd, $t_{\text{dep}} 10\text{ min}$, $r 1,000\text{ rpm}$ dla stężeń od 0.83×10^{-8} do $50.0 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$

Woltamperogramy DPV otrzymane w oznaczaniu roztworu jonów Zn, Cu, Pb i Cd, $t_{\text{dep}} 10\text{ min}$, $r 1,000\text{ rpm}$ dla stężeń od 0.83×10^{-8} do $50.0 \times 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$



1. A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer, 2014
2. M. E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Wiley, 2008
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, 2001
4. H.Scholl, T. Błaszczuk, P. Krzyczmonik, " Elektrochemia - Zarys teorii i praktyki", Wyd. U Ł , 1998
5. A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, Electrochemical Dictionary Springer, 2008
6. J.O'M. Bockris, J.K. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Rosetta, New York, 1973
7. Z Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis, Ellis Horwood, Budapest (1994)
8. I.Koryta, I.Dvorak,V.Bohackowa, "Elektrochemia", PWN , 1980 .
9. W.Libuś, Z.Libuś, "Elektrochemia", PWN , 1987 .
10. A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, Electrochemical Dictionary Springer,2008
11. A.Kisza, Elektrochemia II, Elektrodyka, WNT Warszawa, 2001



Dziękuję za uwagę

