

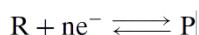
ĆWICZENIE 9: SPEKTROELEKTROCHEMIA, WYZNACZANIE LICZBY ELEKTRONÓW I POTENCJAŁU FORMALNEGO REAKCJI REDOKS

Wstęp:

Spektroelektrochemia jest techniką łączącą pomiary spektroskopowe i elektrochemiczne. Jest ona stosowana do badania przebiegu reakcji utlenienia – redukcji, w których produkty bądź substraty wykazują zdolność absorpcji lub emisji promieniowania elektromagnetycznego. Stąd pomiar spektrometryczny pozwala na monitorowanie zjawisk elektrochemicznych przebiegających na granicy faz elektroda/elektrolit w sposób ciągły w czasie elektrolizy. Technika ta może być wykorzystywana do badania mechanizmów i szybkości reakcji redoks związków nieorganicznych i organicznych, identyfikacji produktów przejściowych i końcowych oraz określenia ich struktury.

Wyznaczanie potencjału formalnego redukcji E° i liczby przeniesionych elektronów n dla reakcji redukcji w fazie wodnej.

Odwracalną reakcję redox można opisać równaniem:



Równanie Nersta dla tej reakcji ma postać:

$$E_{\text{appl}} = E^{\circ'} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{C_R}{C_P}\right)$$

gdzie: E_{appl} – potencjał

C_R i C_P – stężenie R i P

$E^{\circ'}$ – Formalny potencjał redukcji dla pary utl/red

Jeżeli przynajmniej jedna z tych substancji utleniacz R bądź reduktor P wykazują absorpcję przy długości fali odpowiadającej zakresowi UV/VIS wtedy istnieje możliwość wyznaczenia C_R/C_P jako funkcji potencjału E_{appl} bezpośrednio z danych spektrofotometrycznych:

$$\frac{C_R}{C_P} = \frac{A_i - A_P}{A_R - A_i}$$

A_P i A_R – Absorbancja P i R, przy określonej długości fali, mierzona w zakresie potencjałów dodatnich lub ujemnych, przy których tylko P lub tylko R są obecne w roztworze, A_i – Absorbancja przy dowolnym potencjale pośrednim E_{appl} .

$$E_{\text{appl}} = E^{\circ'} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{A_i - A_P}{A_R - A_i}\right)$$

Po sporządzeniu wykresu zależności E_{appl} od $\ln \frac{A_i - A_P}{A_R - A_i}$ powinno się uzyskać linię prostą, której przecięcie z osią y pozwoli wyznaczyć $E^{\circ'}$ a ze współczynnika kierunkowego można obliczyć liczbę elektronów n (patrz rysunek obok).

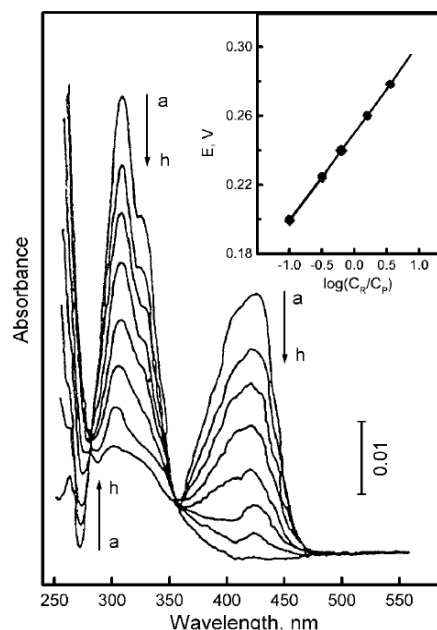


Figure 5 UV/VIS absorption spectra of 2.0 mM $K_3Fe(CN)_6$ in aqueous 1 M KCl at different potentials in the range +0.5 (a) and 0.0 (h). The inset shows a plot of E_{appl} versus $\log(C_R/C_P)$ at (●) $\lambda = 312$ nm and (◆) $\lambda = 420$ nm obtained in a thin-layer cell.⁽⁴⁵⁾

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z praktycznym zastosowaniem spektroelektrochemii do badania procesów elektrodowych oraz wyznaczenia parametrów fizykochemicznych tych procesów.

Aparatura:

- potencjostat VMP3 firmy BioLogic,
- spektrofotometr UV/Vis SEC2000 firmy ALS,
- kuweta kwarcowa elektroda badana – siatka platynowa, elektroda odniesienia Ag/AgCl, elektroda pomocnicza – drut platynowy.

Odczynniki: 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ w 1M KCl,

Wykonanie ćwiczenia:

1. Skonfigurować program EC-lab przez wybór technik pomiarowych **Trigger Out i CV** oraz ustawić odpowiednie parametry w technice CV: zakres potencjałów od +0,5 V do -0,0 V, szybkość polaryzacji 0.001V/s
2. Włączyć urządzenie, lampę UV i odczekać 20 min w celu ustabilizowania źródła światła.
3. Otworzyć oprogramowanie *ALS Visual spectra*
4. Włączyć **shutter-on**
5. Sprawdzić, czy spektrofotometr jest podłączony prawidłowo poprzez kliknięcie na ikonę **GO**. Jeśli wyskoczy błąd połączenia należy sprawdzić poprawność połączenia poprzez kabel USB. Poprawnie podłączone urządzenie pozwala zaobserwować widmo na ekranie.
6. Przygotować kuwetę kwarcową wlać wodę i umieścić w niej elektrodę badaną.
7. Wykonać pomiar „reference” klikając ikonę „reference” przy „shutter on” i zapisać plik file/save/reference/
8. Wyłączyć **shutter**, poczekać aż widmo opadnie a następnie wykonać pomiar „dark” poprzez kliknięcie ikony „dark” i zapisać plik file/save/dark/
9. Do kuwety wprowadzić roztwór badany 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ w 1M KCl,
 - zamontować elektrody,
 - kuwetę wstawić do spektrofotometru
 - elektrody podłączyć do potencjostatu: platynowa siatka (elektroda badana) -czerwony przewód, platynowy drut (elektroda pomocnicza) – niebieski przewód, elektroda chlorosrebrowa (wypełniona nas. NaCl) – biały przewód
10. Ustawić **shutter** w pozycji **on** wybrać „**Absorbance Mode**” i zapisać plik file/save/sample.
11. Wybrać ikonkę **Config. Time Aqc.** W wywołanym oknie wybieramy **Write Selcted Data at Every** i **Write All Spectrum at Every** podajemy ścieżkę zapisu widma oraz ustawiamy
 - initial delay 1 milisecs, - opóźnienie rejestracji w stosunku do krzywej CV
 - frequency 20 seconds - próbkowanie
 - duration 1000 seconds – czas eksperymentu
12. Następnie klikamy ikonę **Config. Time Aqc. Channel**, wybieramy kanał 1 i tam zaznaczamy funkcję „**enabled**” i wpisujemy długość fali 300 nm, w kanale 2 również zaznaczamy funkcję „**enabled**” i wpisujemy długość fali 420 nm.

13. Po skonfigurowaniu kanałów, aby zsynchronizować program z potencjostatu z programem ze spektrofotometru, klikamy ikonę „**Time Active**” (budzik). W okienku **CH4** w „**Ext. Trigger**” zmieniamy z „**Normal**” na „**Trigger Enable**”.
14. Aby rozpocząć rejestrację klikamy w ikonę start w programie *Visual Spectra* w okienku **Monitor 1**, a następnie rozpoczynamy pomiar poprzez kliknięcie start w programie obsługującym potencjostat.
15. Po zarejestrowaniu krzywych należy wywołać je poprzez kliknięcie **overlay/Time series/add overlays** i wybranie zarejestrowanych krzywych (max. 10) w programie *VisualSpectra*.
16. Aby skopiować dane należy prawym przyciskiem myszy kliknąć w polu widma i wybrać opcję **copy data**.
17. Następnie skopiowane dane przenieść do arkusza excel i sporządzić wykresy absorbancji od czasu i absorbancji od długości fali.
18. Dane zbierane przez potencjostat, przenieść do excela i utworzyć krzywą CV.

Opracowanie wyników:

W sprawozdaniu należy

1. Zamieścić opis techniki
2. Sporządzić wykresy
 - absorbancji od czasu,
 - absorbancji od długości fali w zakresie od 250 nm do 550 nm
 - absorbancji od potencjału (każda kolejna sekunda to zmiana potencjału o 0,001 V w kierunku wartości ujemnych zaczynając od 0,6 V)
 - prądu od potencjału (krzywą CV)
3. Sporządzić zależność potencjału od $\ln C_R/C_P$ w zakresie wartości $\ln C_R/C_P$ od -1 do +0,5. (można uwzględnić szerszy zakres pod warunkiem, że punkty nie będą znacznie odchyłone od linii trendu). Wyznaczyć potencjał formalny reakcji redox E^0 i liczbę elektronów.
4. Zamieścić wnioski z przeprowadzonego eksperymentu.

Wymagania:

1. Na czym polega spektroelektrochemia
2. Podział metod spektroelektrochemicznych w zależności od stosowanych techniki detekcji
3. Prawa Lamberta-Beera
4. Wyrażenie na absorbancję w chronoabsorbjometrii
5. Budowa aparatury i naczynka detekcyjnego
6. Rodzaje elektrod stosowanych w spektroelektrochemii
7. Zastosowanie spektroelektrochemii
8. Zalety spektroelektrochemii

LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:

Daniel A. Scherson, Yuriy V. Tolmachev, and Ionel C. Stefan, *Ultraviolet/Visible Spectroelectrochemistry*, Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.), pp. 10172–10225, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000