

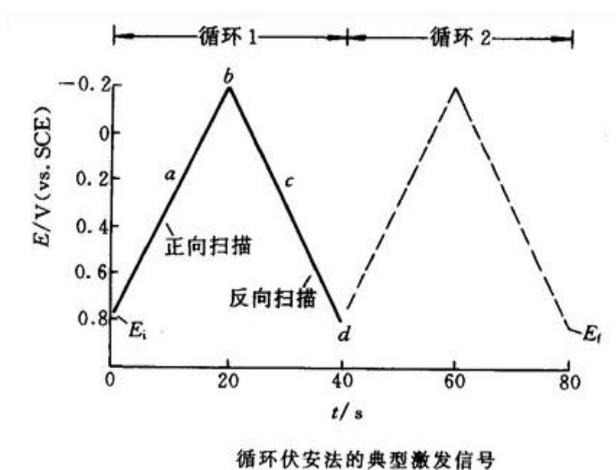
循环伏安法测定电极反应

一、实验目的

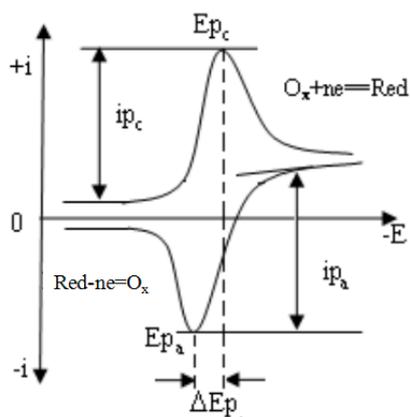
- 1、学习循环伏安法测定电极反应的基本原理和方法。
- 2、熟悉电化学工作站的使用并根据所测数据验证并判断电极反应是否是可逆反应。

二、实验原理

伏安分析法是在一定电位下测量体系的电流，得到伏安特性曲线。根据伏安特性曲线进行定性定量分析。循环伏安法是将对称的三角波扫描电压(如图一)施加于电解池的电极上，记录工作电极上的电流随电压变化的曲线。在三角波的前半部分，电极上若发生还原反应(阴极过程)，得到一个峰形的阴极波；而在三角波的后半部分，则得到一个峰形的阳极波。一次三角波电压扫描，电极上完成一个氧化还原循环。当工作电极被施加的扫描电压激发时，其上将产生响应电流。以该电流(纵坐标)对电位(横坐标)做图，就得到了循环伏安图(如图二所示)。



图一



图二

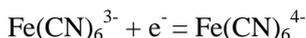
E_{pc} 、 E_{pa} 分别为阴极峰值电位与阳极峰值电位。 i_{pc} 、 i_{pa} 分别为阴极峰值电流与阳极峰值电流。这里 p 代表峰值，a 代表阳极，c 代表阴极。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 体系氧化还原电对的标准电极电位为：

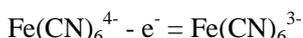


电极电位与电极表面活度的 Nernst 方程式为： $\phi = \phi^0 + nRT/\text{Fln}(\alpha_{\text{Ox}}/\alpha_{\text{Red}})$ 。若已知 γ 为活度系数，则 $\alpha_{\text{Ox}} = \gamma \cdot C_{\text{Ox}}$ ， $\alpha_{\text{Red}} = \gamma \cdot C_{\text{Red}}$ 。在实验中，通常采用添加离子调节液（如 KNO_3 溶液、 Na_2SO_4 溶液等）的方法来固定离子强度，此时 γ 可视为定值，则 $\phi = \phi^0 + nRT/\text{Fln}(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}})$ 。

用循环伏安法正扫时（由正向负的扫描）为阴极扫描，产生还原电流：



反扫时（由负向正的扫描）为阳极扫描，产生氧化电流：



两峰之间的电位差值为：

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0.059}{n} \quad (1)$$

对于一个体系，循环伏安图中的阴极峰电流是由电极上吸附反应物的还原和溶液中反应物扩散到电极表面还原两部分组成。如果是当吸附反应物引起的还原电流占主要部分，则峰电流与扫描速度 v 成正比。如果扫描过程中，吸附反应物消耗速度很快，还原电流主要由溶液中的扩散过程所提供，此时电流具有纯扩散电流的性质，即 i_p 与扫描速度的平方根成正比。根据电流与扫描速度关系，可以判断电流主要受哪种过程控制。

对扩散控制的体系，循环伏安的峰电流，由 Randles - Savcik 方程可表示为：

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad (2)$$

其中： i_p 为峰电流(A)， n 为电子转移数， A 为电极面积(cm^2)， D 为扩散系数(cm^2/s)， v 为扫描速度(V/s)， c 为浓度(mol/L)。

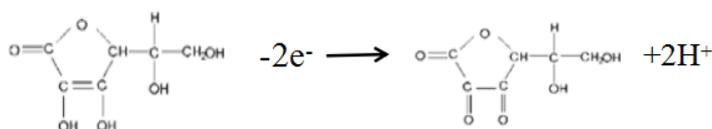
上式中， i_p 与 $v^{1/2}$ 和 c 都呈线性关系，对研究电极反应过程具有重要意义。

在可逆电极反应过程中，

$$i_{pa}/i_{pc} \approx 1 \quad (3)$$

对一个简单的电极反应过程，循环伏安法有两个重要的实验参数，是用来判别体系是否为可逆体系的重要依据：一是峰电流之比，即 i_{pa}/i_{pc} （式(3)），二是两峰之间的电位差，即 $E_{pa}-E_{pc}$ ，式(1)。若 $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ ， $E_{pa}-E_{pc} \approx 0.059/n$ ，则电极反应是可逆的，反之则电极反应是不可逆的。

抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 又称为维生素 C，具有强还原性，广泛存在于水果中，通过电解会失去两个电子发生氧化反应：



该反应为不可逆反应，经过电化学分析工作站，能得到其循环伏安图。

三、仪器与试剂

RST 系列电化学工作站；玻碳电极、铂丝电极、饱和甘汞电极。

抗坏血酸（公用台面）、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液、 2 mol/L KNO_3 水溶液、 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。

容量瓶 100mL、50mL，移液管。

四、实验步骤

1. 溶液的配制

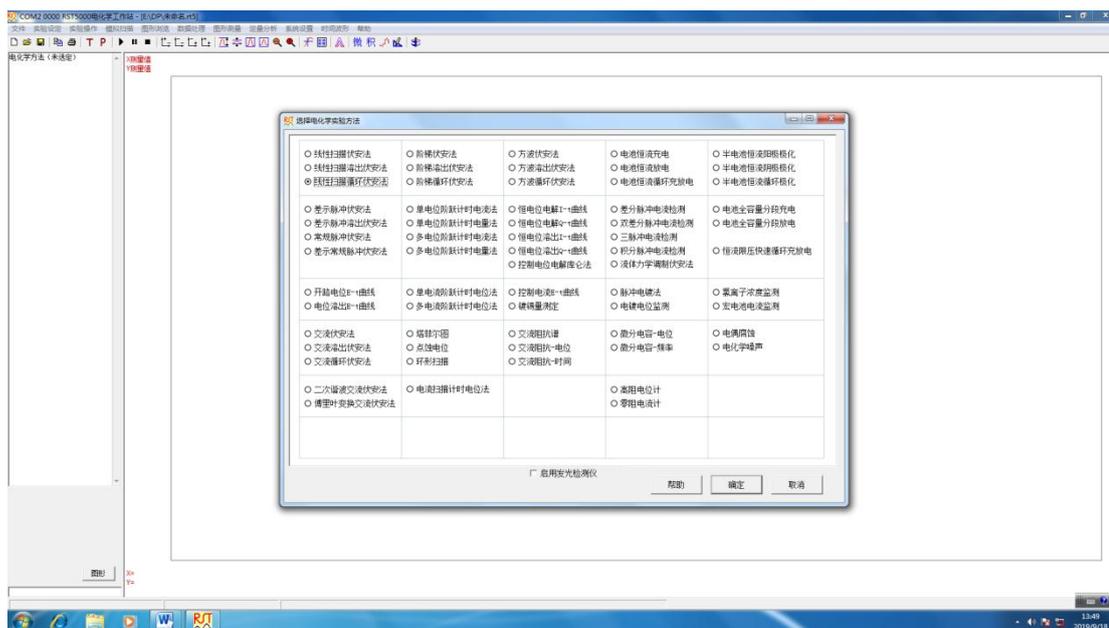
在 50mL 容量瓶中，加入 2 mol/L KNO_3 溶液和 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液，使稀释的溶液中 KNO_3 浓度为 0.20 mol/L ， $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，然后用蒸馏水定容。

2. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的循环伏安曲线测定

在电解池中倒入配制的 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ （内含 0.20 mol/L KNO_3 溶液）溶液 50mL，插入工作电极（玻碳电极）、铂丝电极和饱和甘汞电极，调整电极高度，保证所有电极都插入溶液中。工作电极为指示电极，通过连接线与绿色线的夹子相连，铂丝电极为辅助电极，通过连接线与红色线的夹子相连，饱和甘汞电极为参比电极，通过连接线与黄色线的夹子相连。注意连接线彼此之间要保持距离，不接触。

开启电脑，打开电化学工作站仪器，打开桌面“RST5000 电化学工作站”软件：

选择实验设定——设定电化学方法——选择线性扫描循环伏安法；



选择实验设定——设定电化学参数——设定参数如下：

静止时间 (s)：3。（仪器缓冲时间）

最高电位 (V)：0.8

最低电位 (V)：-0.2

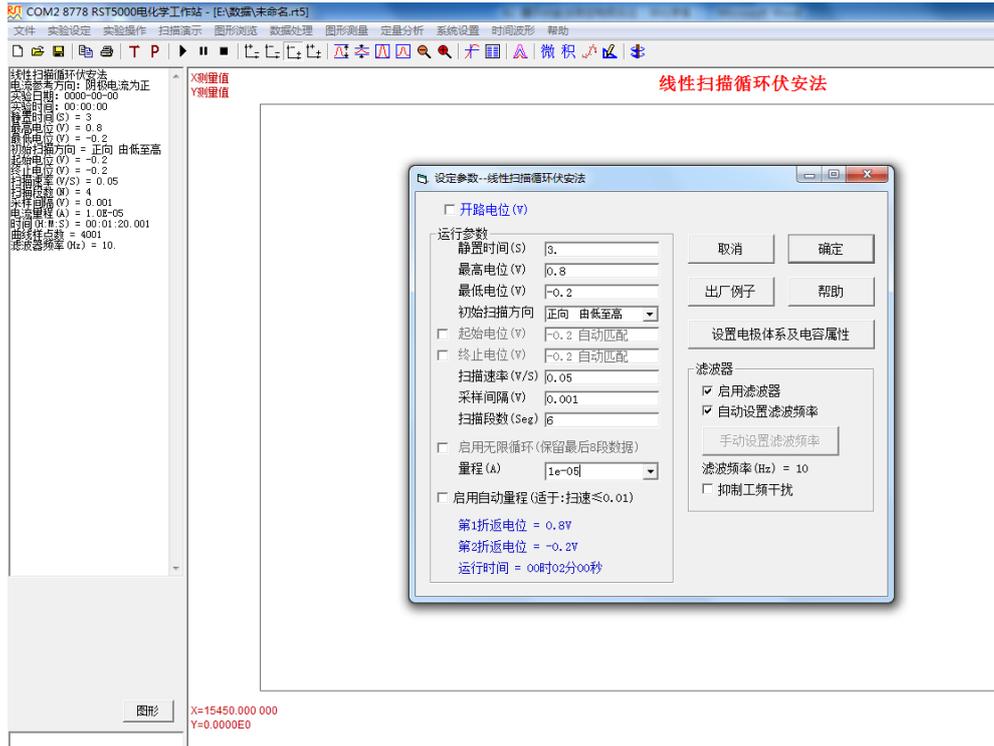
初始扫描方向：正向：从低到高

扫描速率 (V/s)：0.05V/s

采样间隔 (V)：0.001

扫描段数 (N)：6（相当于循环测量 3 次）

量程 (A)： 2×10^{-5} （当扫描 ≤ 0.01 时可选择自动量程）



点击三角形“运行”图标，进行测量。

分别记录从+0.8V~-0.2V 扫描的循环伏安图。

点击“另存为”，保存图到 E 盘数据文件夹中，以当天实验时间+样品名命名。

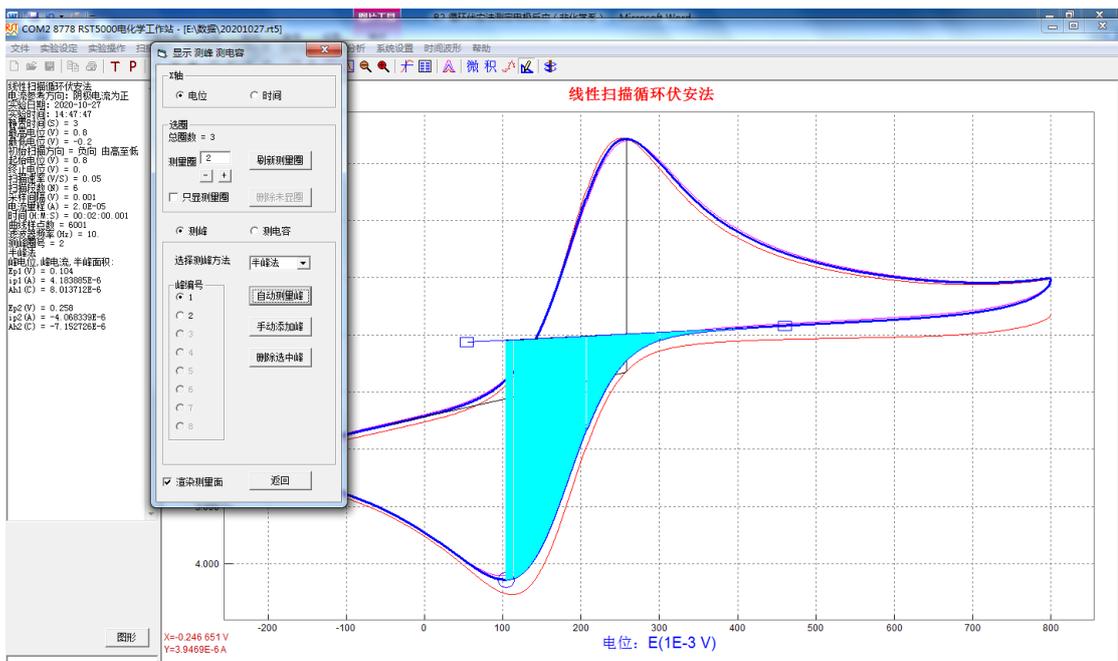
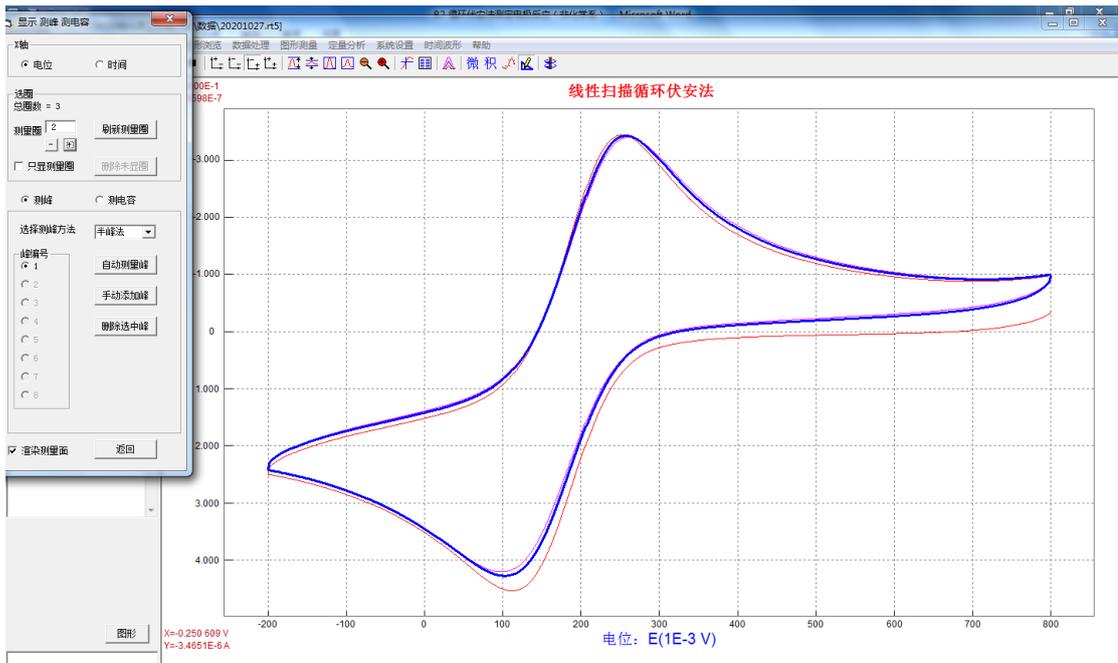
2) 数据分析和记录

分析曲线，记录峰电位和峰电流：

点击：图形测量—测量图形数据

选择测峰办法：半峰法

测量圈：点击“+”，使第1圈变成第2圈，点击自动测量峰，即可得到峰电位、峰电流。点击“+”，使第2圈变成第3圈，点击自动测量峰，得到第3圈的峰电位、峰电流。



记录数据第 2 圈和第 3 圈 E_{p1} (即 E_{pa}) , E_{p2} (即 E_{pc}) , i_{p1} (即 i_{pa}) , i_{p2} (即 i_{pc})。

取出电极, 将溶液倒入废液桶内, 用蒸馏水清洗电解池。

3. 抗坏血酸溶液的测定

1) 抗坏血酸溶液的配制

0.01M 抗坏血酸溶液配制: 称取抗坏血酸, 用蒸馏水定容, 配制 0.01M 抗坏血酸溶液 100mL 于 100mL 褐色容量瓶中。

在 5 个 50mL 褐色容量瓶中, 依次加入 0.1mol/L Na_2SO_4 溶液 5.0mL、0.5mol/L H_2SO_4 溶液 5mL、0.01M 抗坏血酸溶液, 使稀释后的溶液中抗坏血酸溶液浓度依次为 2.00×10^{-4} 、 3.00×10^{-4} 、 4.00×10^{-4} 、 5.00×10^{-4} 、 6.00×10^{-4} mol/L, 然后用蒸馏水定容。

2) 不同浓度抗坏血酸溶液的测定

设置扫描速度为 0.02V/s，扫描范围：1.0V~-0.2V，其它参数不变，将溶液倒入电解池中，装上三支电极，依次扫描 2.00×10^{-4} 、 3.00×10^{-4} 、 4.00×10^{-4} 、 5.0×10^{-4} 、 6.0×10^{-4} mol/L 抗坏血酸溶液，得到循环伏安曲线，记录每个图中第 2 圈和第 3 圈的峰电流绝对值最大的峰的峰电流和对应的峰电位。

点击文件-另存为，保存图到 E 盘数据文件夹中，以当天实验时间+样品名命名抗坏血酸溶液倒入水槽，用蒸馏水冲洗电解池。

3) 维生素 C 片中抗坏血酸含量的测定：

取一片 VC，溶于蒸馏水中，将其转移到 100mL 褐色容量瓶中，用蒸馏水定容。

移取 5.00mL 上述溶液到 50mL 褐色容量瓶中，加入 0.1mol/L Na_2SO_4 溶液 5.0mL、0.5mol/L H_2SO_4 溶液 5mL，用蒸馏水定容。

将 50mL 溶液倒入电解池中，装上三支电极，按步骤 2) 中同样的参数设置，扫描溶液，得到循环伏安曲线，记录每个图中第 2 圈和第 3 圈的峰电流绝对值最大的峰的峰电流和对应的峰电位。

实验结束后，关闭电脑和仪器，用蒸馏水冲洗电极和电解池。拆掉电极和连接线，铂丝电极装上红色保护套，工作电极装上黑色保护套，甘汞电极装上白色保护套，将它们放入托盘中。

五、数据记录

表 1 5.00×10^{-4} mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液循环伏安曲线的峰电位和峰电流

E_{pa}	E_{pc}	i_{pa}	i_{pc}

表 2 不同浓度的抗坏血酸溶液以及 VC 溶液循环伏安曲线的峰电位和峰电流

抗坏血酸溶液浓度 (mol/L)	E_{pa}	i_{pa}
稀释后的 VC 溶液		

六、数据处理

1. 5.0×10^{-4} mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的数据分析

根据数据分析，判断该反应体系反应是否为可逆过程，并且说明峰电流受何种因素控制。

2. 抗坏血酸溶液的数据分析

1) 以两圈的平均值 i_{pa} 对浓度 c 作图，说明峰电流与浓度的关系。

根据以上数据分析，判断该反应体系反应是否为可逆过程，并且说明峰电流受哪种因素控制。

2) 结合 1) 中所得到的 i_{pa} - c 图，根据 VC 溶液的峰电流，计算 VC 中抗坏血酸的含量。

七、实验注意事项

- 1.扫描过程保持溶液静止。
- 2.电极与工作站之间的连接线彼此不能接触。