

儀器設定:

Working electrode : Pt electrode

Reference electrode : Ag/AgCl electrode

counter (auxiliary) electrode : Pt wire

結果:

添加濃度:

10 μ l 0.4M Fe(CN) $_6^{3-}$ 加入 10ml 1M KCl

1ml=1000 μ l 10 μ l = 0.01 ml

\therefore 0.01ml \ll 10 ml \therefore 0.01 ml 可忽略

$$0.4 \times \frac{0.01}{(10+0.01)} = 0.3996 \times 10^{-4} M$$

$$= 0.3996 \text{ mM}$$

$$= 0.4 \text{ mM (忽略 0.01ml)}$$

依序添加濃度 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 mM

(1) 在循環伏安圖(CV 圖)上標明濃度並畫上基準線(baseline)，同時將還原峰電流(i_{pc})、氧化峰電流(i_{pa})、還原峰電位(E_{pc})與氧化峰電位(E_{pa})標示清楚。並由CV圖中，量測以下實驗參數，包括： E_{pa} 、 E_{pc} 、 i_{pa} 、 i_{pc} 。

(a) 固定濃度(0.4 mM)，改變掃描速率

scan rate (mv/sec)	log(scan rate)	i_{pc} (μ A)	i_{pa} (μ A)	log(i_{pc})	log(i_{pa})	E_{pc} (v)	E_{pa} (v)	ΔE (v)
20	1.301	1.664	1.556	0.221	0.192	0.183	0.244	0.061
50	1.699	2.580	2.373	0.412	0.375	0.182	0.244	0.062
100	2	3.615	3.301	0.558	0.519	0.183	0.246	0.063
200	2.301	5.175	4.611	0.714	0.664	0.184	0.244	0.06

(b) 固定掃描速率(50mv/sec)，改變濃度→依序添加濃度 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 mM

concentration (mM)	i_{pc} (μ A)	i_{pa} (μ A)	E_{pc} (v)	E_{pa} (v)
0.4	2.58	2.373	0.182	0.244
0.8	5.149	4.844	0.183	0.246
1.2	7.669	7.290	0.181	0.246
1.6	10.250	9.812	0.181	0.244

(2) 求 i_{pc} 和 scan rate 的關係以及 i_{pa} 和 scan rate 的關係？

$$\therefore i_p = \frac{269n^{3/2}AD^{1/2}C}{\nu^{1/2}}$$

↓

常數(k)

$$\therefore i_p = k \nu^{1/2}$$

$$\log(i_p) = \log(k \nu^{1/2})$$

$$\log(i_p) = \log k + 1/2 \log(\nu)$$

i_p : peak current (A)

n : electron stoichiometry

A : electrode area (cm²)

D : diffusion coefficient

C : concentration (mol/L)

ν : scan rate (V/sec)

\therefore A plot of $\log(i_p)$ versus $\log(\nu)$ will yield a straight line with the slope of 1/2
理論值是 1/2；你的實驗值是多少呢！（最後結論請寫成 $i_p \propto \nu^{***}$ ）

(a) i_{pc} 和 scan rate 的關係

$$y = 0.4917x - 0.4212$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$\Rightarrow \log(i_{pc}) = 0.4917 \log(\nu) - 0.4212$$

$$\Rightarrow i_{pc} \propto \nu^{0.4917}$$

(b) i_{pa} 和 scan rate 的關係

$$y = 0.4917x - 0.4212$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$\Rightarrow \log(i_{pa}) = 0.4718 \log(\nu) - 0.4237$$

$$\Rightarrow i_{pa} \propto \nu^{0.4718}$$

(3) 求 E_{pc} 和scan rate的關係以及 E_{pa} 和scan rate的關係？

(a) E_{pc} 和scan rate的關係

$$y = 8 \times 10^{-6} x + 0.1863 \quad r^2: 0.6024$$

$$\therefore r^2 \neq 1 \text{ 且 } 8 \times 10^{-6} x \ll 0.1863 \quad (20 \leq x \leq 200)$$

$\therefore E_{pc}$ 與scan rate無關， E_{pc} 幾乎維持定值 0.1863 V

(b) E_{pa} 和scan rate的關係

$$y = 8 \times 10^{-7} x + 0.2444 \quad r^2: 0.0040$$

$$\therefore r^2 \neq 1 \text{ 且 } 8 \times 10^{-7} x \ll 0.2444 \quad (20 \leq x \leq 200)$$

$\therefore E_{pa}$ 與scan rate無關， E_{pa} 幾乎維持定值 0.2444 V

(4) 求 i_{pc} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 的關係以及 i_{pa} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 的關係？

(a) i_{pc} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 的關係

$$y = 6.3825 x + 0.0295 \quad r^2: 1.0000$$

$$\therefore r^2 = 1$$

$\therefore i_{pc}$ 與 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 成正比

(b) i_{pa} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 的關係

$$y = 6.1907 x - 0.111 \quad r^2: 1.0000$$

$$\therefore r^2 = 1$$

$\therefore i_{pa}$ 與 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 成正比

(5) Check the reversibility of electrochemical reaction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

理論值

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n$$



$$\therefore n=1 \quad \Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/1 = 0.059$$

實驗值

$$(0.061 + 0.062 + 0.063 + 0.06) / 4 = 0.0615$$

因為誤差為4.24%， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 為電化學可逆反應

一般而言，
誤差在 10% 內
算是電化學可逆反應



