

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ - Скопје
Природно-математички факултет - Скопје

Институт за хемија

Рубин Гулабоски

ТЕОРЕТСКА И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА СТУДИЈА НА РЕДОКС ПРОЦЕСИ
КОМБИНИРАНИ СО АДСОРПЦИСКИ ФЕНОМЕНИ ВО УСЛОВИ НА
КВАДРАТНО-БРАНОВА ВОЛТАМЕТРИЈА

магистерска работа

Скопје, 2001

Ментор:

проф. д-р Корнелија Сиџојанова
Природно-математички факултет-Скопје

Членови на комисија:

проф. д-р Корнелија Сиџојанова
Природно-математички факултет-Скопје

**проф. д-р Симка Пејировска-
Јовановиќ**
Природно-математички факултет-Скопје

проф. д-р Блаѓоја Јорданоски
Природно-математички факултет-Скопје

Датум на одбрана: _____

Датум на промоција: _____

Област:

Хемија

ABSTRACT

Theoretical models of four electrode reactions coupled by adsorption phenomena under conditions of square-wave voltammetry are developed: simple surface redox reaction, surface catalytic reaction, cathodic stripping reaction of I order, coupled by adsorption of the reacting ligand and cathodic stripping voltammetry of II order, coupled by adsorption of the reacting ligand. The dimensionless voltammetric responses of these redox mechanisms have been analyzed theoretically as a function of the kinetic parameters of such a redox reaction, as well as of the excitement signal parameters. Characteristic feature of all redox reaction examined is a parabolic dependence of dimensionless SW peak current on the kinetic parameter for appropriate electrode mechanism. It is shown that this feature, known as "quasireversible maximum" could be employed for assessment of the standard rate constants. The feature of "splitting SW voltammograms" is discussed as well. It is shown that this peculiarity of the SW voltammograms could be employed for estimation of the standard rate constant, electron transfer coefficient and standard redox potential (for first two redox mechanisms) and additionally for assessment of the adsorption constant for other two redox reactions.

The validity of these theoretical models was experimentally confirmed by the redox reactions of V(V) in ammonia buffer, than the redox reaction of azobenzene in the presence of hydrogen peroxide and the redox reactions of 5-fluorouracil and 6-propyl-2-thiouracil. Estimated kinetic and thermodynamic parameters for such a reaction reads: $k_s = 120 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0,4$ и $E^0 = -0,56 \text{ V}$ for the redox reaction of V(V) in ammonia buffer, $k_s = 12 \text{ s}^{-1}$, $k_c' = 2,24 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ for the redox reaction of azobenzene in the presence of hydrogen peroxide and $k_s = 54 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0,55$, $1 < K_{\text{ads}}/\text{cm}^{-1} < 10$ for the redox reaction of 5-fluorouracil.

I. ЦЕЛ НА МАГИСТЕРСКАТА РАБОТА

Најголем дел од електроодните реакции на разни органски супстанции, како и на некои метални јони, што се одвиваат во водени раствори, често пати се комбинирани со феномени на атсорпција. Поради тоа што феномените на атсорпција влијаат на кинетичките и термодинамичките особини на испитуваните редокс реакции, редокс процесите комбинирани со атсорпција се предмет на голем број студии со разни поларографски и волтаметриски техники. Во последниве 20-тина години квадратно-брановата волтаметрија (англискиот назив е square-wave voltammetry, а кратенката е SWV) е една од најексплоатираниите волтаметриски техники за студирање на електроодните механизми комбинирани со атсорпциски феномени. Предностите на SWV во однос на останатите пулсни поларографски и волтаметриски техники се огледуваат во можностите на SWV за брза промена на потенцијалот, високата амплитуда, нејзината способност за значителна дискриминација на капацитетната струја, како и можноста за следење на двете полуреакции од редокс процесот. Притоа покажано е дека SWV може успешно да се користи и за проценка на кинетиката на овие редокс процеси.

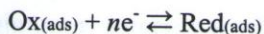
Во рамките на оваа магистерска работа, теоретски и експериментално ќе бидат студирани 4 типови на електроодни реакции, во коишто доаѓа до имобилизација на учесниците во редокс процесот на површината од работната електрода. Во зависност од начинот на којшто се постигнува имобилизацијата, овие електроодни механизми можат да се поделат во две групи и тоа:

- електроодни механизми кај коишто имобилизацијата е резултат на атсорпција и

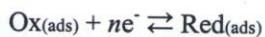
- електродни механизми каде имобилизацијата е резултат на таложење на тешко растворливо соединение на површината од работната електрода.

Во рамките на првата група, ќе бидат студирани следниве електродни механизми:

- а) Едноставна површинска реакција, во која и реактантот и продуктот се силно адсорбирани на површината од работната електрода:

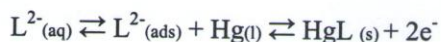


- б) Каталитичка површинска електродна реакција. Овој електроден механизам претставува едноставна површинска реакција во која и реактантот и продуктот се силно адсорбирани на површината од работната електрода, а притоа доаѓа до регенерирање на реактантот преку каталитичка реакција на продуктот со некое оксидациско средство:



Во рамките на втората група ќе бидат студирани 2 сложени електродни механизми и тоа:

- а) Редокс реакција на имобилизирано тешко растворливо соединение, формирано со електрохемиска реакција на електродниот материјал и испитуваното соединение (катодна стрипинг реакција од I ред), при што целиот процес е дополнително комплициран со адсорпција на испитуваното соединение (лигандот):



- б) Катодна стрипинг реакција од II ред во однос на концентрацијата на лигандот, комбинирана со адсорпција на лигандот: