

ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΙΣ ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Ηλεκτρική διπλή στοιβάδα

Εάν δύο φάσεις διαφορετικής χημικής συνθέσεως είναι σ' επαφή, μεταξύ τους αναπτύσσεται μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Θεωρούμε ότι η μία φάση είναι ένα μέταλλο (ηλεκτρόδιο) και η άλλη ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται συνοδεύεται από διαχωρισμό φορτίων, με αποτέλεσμα η μία πλευρά της μεσεπιφάνειας ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτης, να είναι φορτισμένη θετικά και η άλλη πλευρά φορτισμένη αρνητικά.

Η μεσεπιφάνεια σαν σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Αν και το δυναμικό δεν είναι μεγάλο (-1 V) οι διαστάσεις της μεσεπιφάνειας είναι πολύ μικρές (-10 Å) και επομένως η ισχύς των πεδίων είναι τεράστια της τάξεως 10^7 v cm^{-1} .

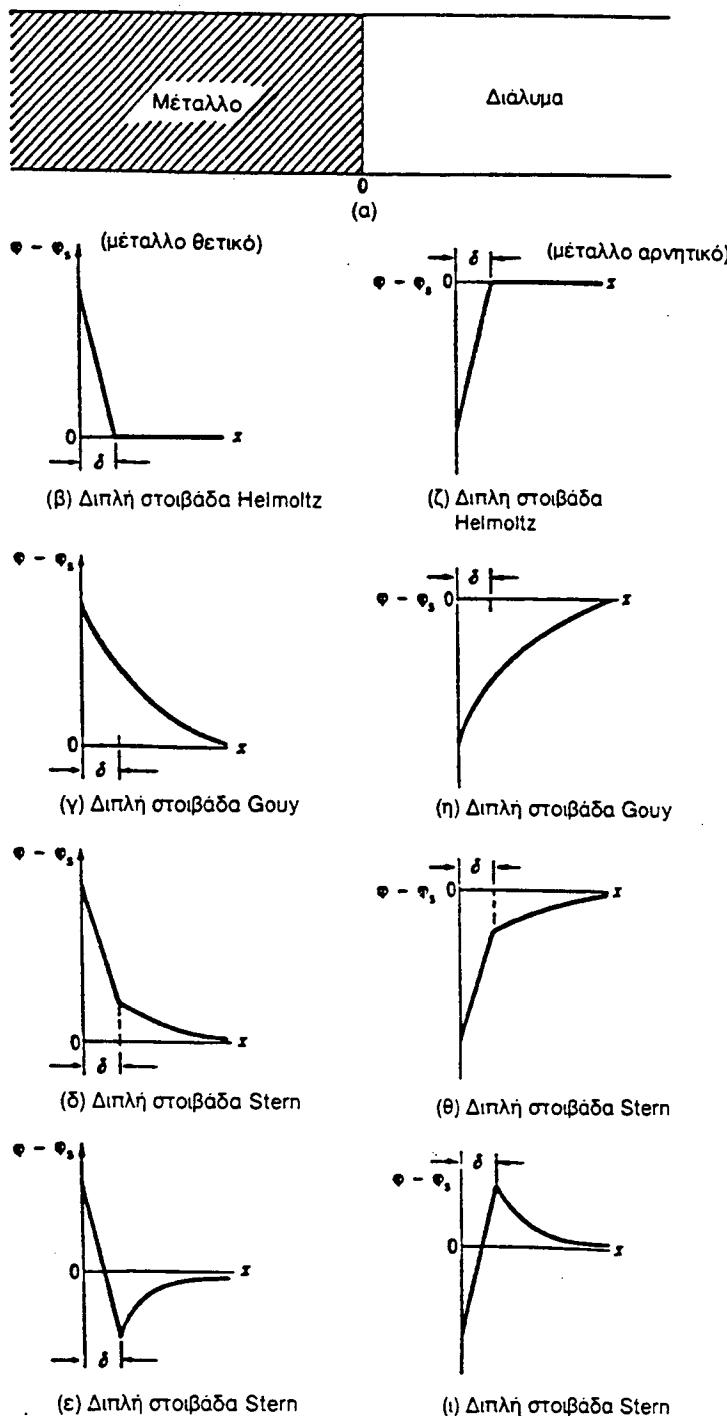
Ο όρος ηλεκτρική διπλή στοιβάδα ή διπλή στοιβάδα, χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διευθέτηση φορτίων και το προσανατολισμό διπόλων του διαλύτη, που αποτελούν την περιοχή της μεσεπιφάνειας στην διαχωριστική επιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

Υποθέτομε ότι το μέταλλο είναι φορτισμένο θετικά και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει αντίστοιχο αρνητικό φορτίο. Τότε, διάφορες κατανομές φορτίων που αντιστοιχούν σε διαφορετικά δυναμικά πεδία είναι πιθανές, δημοσιεύονται στο σχήμα 1.

Το μέταλλο είναι στην περιοχή $x \leq 0$, και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην περιοχή $x \geq 0$. Το ηλεκτρικό δυναμικό πάνω στον κάθετο άξονα, είναι η τιμή σχετικά με την τιμή του δυναμικού στο διάλυμα.

Το πρώτο μοντέλο επροτάθει από τον Helmholtz: 'Ισο και αντίθετο αρνητικό φορτίο προς το θετικό φορτίο του μετάλλου βρίσκεται σε επίπεδο, σε πολύ κοντινή απόσταση, δ, από την επιφάνεια του μετάλλου. Το σχ. 1,β δείχνει την μεταβολή του δυναμικού στο διάλυμα σαν συνάρτηση της αποστάσεως x από το ηλεκτρόδιο.

Η διπλή αυτή στοιβάδα, που αποτελείται από φορτία ευρισκόμενα σε σταθερή απόσταση από το ηλεκτρόδιο, ονομάζεται διπλή στοιβάδα Helmholtz. Το δεύτερο μοντέλο που επροτάθει από τους Gouy και Chapman, δείχνει ότι αντίστοιχο αρνητικό φορτίο κατανέμεται σε μία στοιβάδα διαχύσεως μέσα στο διάλυμα του ηλεκτρολύτου (ακριβώς δημοσιεύοντας την ιοντική ατμόσφαιρα διαχύσεως γύρω από ένα ιόν σε διάλυμα).



Σχήμα 1. Διάφοροι τύποι διπλής στοιβάδος.

Η μεταβολή του δυναμικού στην περίπτωση αυτή φαίνεται στο σχ. 1,γ. Η στοιβάδα διαχύσεως ονομάζεται στοιβάδα Gouy-Chapman.

Σε πυκνά διαλύματα $c \geq 1 \text{ mole/l}$ το μοντέλο Helmholtz θεωρείται επιτυχές. Σε περισσότερο αραιά διαλύματα, κανένα μοντέλο δεν είναι επαρκές. Ο Stern επρότεινε τον συνδιασμό ενός σταθερού στρώματος και μιας στοιβάδας διαχύσεως.

Σύμφωνα με το μοντέλο Stern, σε απόσταση δ, υπάρχει ένα σταθερό στρώμα με αρνητικό φορτίο, που είναι όμως ανεπαρκές να αντισταθμίσει το θετικό φορτίο του μετάλλου. Πέρα από την απόσταση δ, ένα στρώμα διαχύσεως περιέχει τα αρνητικά φορτία που απομένουν σχ. 1,δ.

Πιθανόν το σταθερό στρώμα να περιέχει περισσότερα αρνητικά φορτία από τα απαιτούμενα να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο του ηλεκτροδίου. Όταν συμβαίνει αυτό, η στοιβάδα διαχύσεως θα είναι θετικά φορτισμένη και η μεταβολή του δυναμικού φαίνεται στο σχ. 1,ε. Οι δύο σύνθετες στοιβάδες, (δ,ε), ονομάζονται διπλή στοιβάδα Stern. Επίσης σύμφωνα με την θεωρία Stern, υπάρχει πιθανότητα ειδικής προσροφήσεως ανιόντων ή κατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

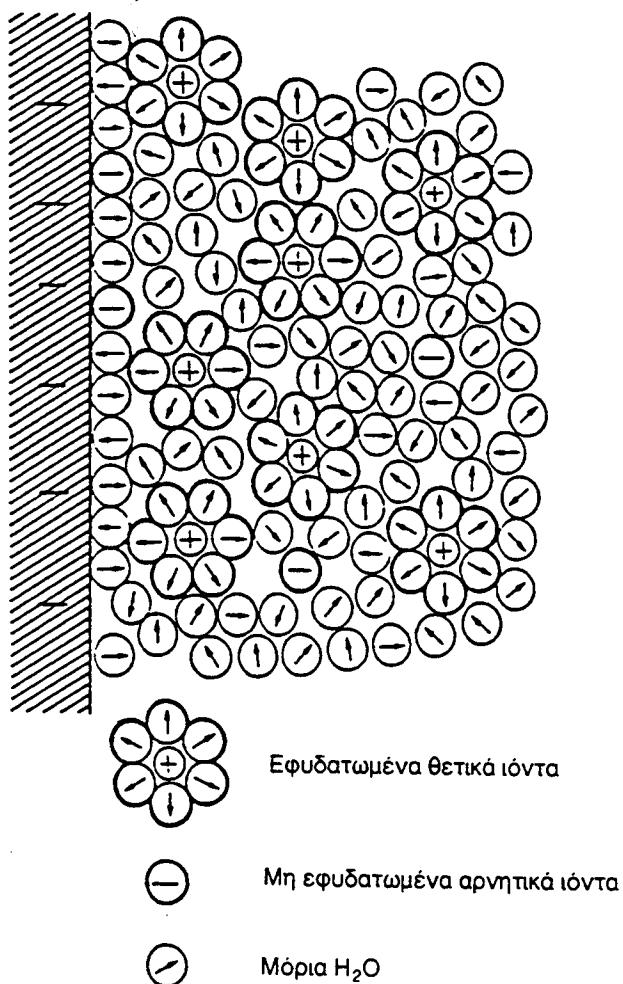
Εάν το ηλεκτρόδιο είναι αρνητικά φορτισμένο η μεταβολή του δυναμικού μέσω της διπλής στοιβάδος θα δίνεται αντίστοιχα από τα σχήματα 1 ζ, η, θ, και ι.

Δομή διπλής στοιβάδας

Μία σχηματική παράσταση της δομής ηλεκτρισμένης μεσεπιφάνειας δίδεται στο σχ. 2.

Πλησιέστερα στην επιφάνεια του μετάλλου, είναι ένα επίπεδο, που αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από μόρια ύδατος. Μερικά όμως μόρια ύδατος έχουν αντικατασταθεί από αρνητικά ιόντα ή μεγάλα θετικά ιόντα που έχουν αποβάλλει την στοιβάδα εφυδατώσεώς τους. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ιόντων αυτών αποτελεί την εσωτερική στοιβάδα Helmholtz.

Πέρα από αυτό το επίπεδο είναι η εξωτερική στοιβάδα Helmholtz που αποτελείται από εφυδατωμένα ιόντα. Η στοιβάδα διαχύσεως αρχίζει από την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz.



Σχήμα 2. Σχηματική παράσταση της δομής ηλεκτρισμένης μεσεπιφάνειας. Τα μικρά θετικά ιόντα τείνουν να εφυδατωθούν, ενώ τα μεγάλα αρνητικά ιόντα συνήθως δεν είναι εφυδατωμένα.

Σημασία ηλεκτρισμένης μεσεπιφάνειας

Οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια (π.χ. εναπόθεση μετάλλων), δεν μπορούν να κατανοηθούν, χωρίς την γνώση της διαφοράς δυναμικού της μεσεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος και πώς αυτό μεταβάλλεται με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο. Τα ιόντα του διαλύματος πρέπει να είναι ηλεκτρικώς ενεργοποιημένα, ώστε να διασχίσουν την μεσεπιφάνεια και να εναποτεθούν στο μέταλλο. Η ηλεκτρική αυτή ενέργεια αποσπάται από το πεδίο της μεσεπιφάνειας, που εξαρτάται από την δομή της διπλής στοιβάδας.

Συνεπώς είναι δυνατή η ρύθμιση του φαινομένου της εναποθέσεως των μετάλλων, αφού κατανοηθεί πλήρως η διπλή στοιβάδα της μεσεπιφάνειας μετάλλου-ηλεκτρολύτου.

Επίσης το φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων εξαρτάται από την δομή της διπλής στοιβάδας. Συνεπώς η διπλή στοιβάδα επιδρά στην σταθερότητα της επιφάνειας των μετάλλων και κατά συνέπεια στην αντοχή τους.

Οι μοριακοί μηχανισμοί στην βιολογία εξαρτώνται ιδιαίτερα από τις φορτισμένες μεσεπιφάνειες. Ο μηχανισμός με τον οποίο τα νεύρα μεταφέρουν μηνύματα από τον εγκέφαλο στους μυς, βασίζεται στην διαφορά δυναμικού εγκάρσια στην μεμβράνη που χωρίζει τα νευρικά κύτταρα από το περιβάλλον.

Τα κολλοειδή σωματίδια υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, κινούνται λόγω ακριβώς της υπάρξεως της διπλής στοιβάδας.

Επομένως το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οδηγήσει τα κολλοειδή σωματίδια να εναποτεθούν επί μετάλλων και να τα χρωματίσουν. Ο χρωματισμός αυτός είναι πιο σταθερός από τις κοινές βαφές.

Δυναμικό εγκάρσια της διπλής στοιβάδας

Η σπουδαιότερη ιδιότητα της διπλής στοιβάδος είναι το αποτέλεσμα που έχει στο ηλεκτρικό δυναμικό πλησίον του ηλεκτροδίου.

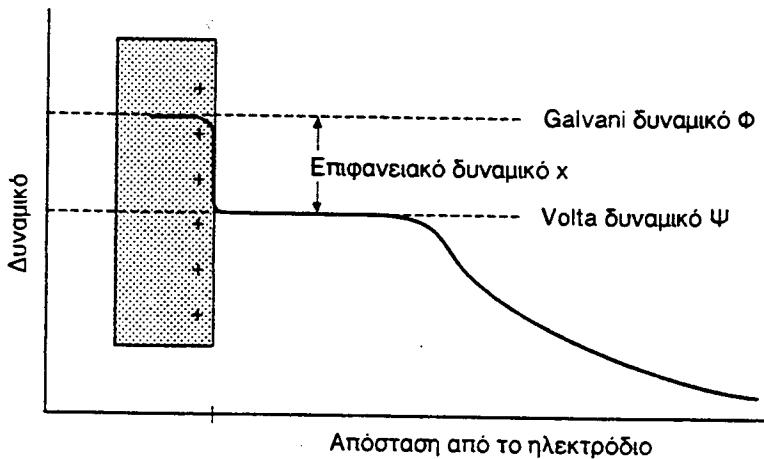
Φανταζόμαστε διαχωρισμό του ηλεκτροδίου από το διάλυμα (τοποθετούνται στο κενό), αλλά τα φορτία του μετάλλου και του διαλύματος "παγωμένα" στην θέση τους. Εξετάζομε εν συνεχείᾳ το ηλεκτρόδιο και το διάλυμα χωριστά.

Σε μεγάλη απόσταση από το ηλεκτρόδιο, ένα δοκιμαστικό φορτίο ασκεί δυναμικό Coulomb, το οποίο μεταβάλλεται αντιστρόφως με την απόσταση (σχ. 3).

Φέρομε το δοκιμαστικό φορτίο από το άπειρο (όπου $V = 0$) προς το ηλεκτρόδιο και σε απόσταση από αυτό 10^{-6} cm, έτσι ώστε ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οποιαδήποτε χημική μεταβολή επί του ηλεκτροδίου οφειλόμενη στην προσέγγιση του φορτίου να θεωρείται αμελητέα.

Το έργο που απαιτείται για να μεταφερθεί το δοκιμαστικό φορτίο από το άπειρο σε απόσταση 10^{-6} cm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ονομάζεται Volta δυναμικό ή εξωτερικό δυναμικό, ψ. Το ψ είναι μετρούμενη ποσότητα, διότι είναι διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο σημείων του ίδιου μέσου, στην περίπτωσή μας του κενού.

Καθώς το δοκιμαστικό φορτίο περνά μέσα από τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (τα οποία e^- σχηματίζουν ένα αρνητικό ηλεκτρονιακό φίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ανισταθμιζόμενα από θετικά μεταλλικά ιόντα που ευρίσκονται ακριβώς από κάτω και ως εκ τούτου σχηματίζουν ένα δίπολο στρώμα) το δυναμικό μετρά μεταβολές μέχρις ότου το φορτίο φθάσει στο εσωτερικό του μετάλλου.



Σχήμα 3.

Αυτό το επί πλέον δυναμικό ονομάζεται επιφανειακό δυναμικό, x , και είναι το έργο που απαιτείται για να μεταφερθεί το δοκιμαστικό φορτίο μέσα από το δίπολο στρώμα των e^- στο εσωτερικό του μετάλλου.

Το ολικό δυναμικό εντός του ηλεκτρόδιου ονομάζεται Galvani δυναμικό,

Φ_M

$$\Phi_M = \psi_M + x_M$$

'Όμοια διαδοχή μεταβολών του δυναμικού παρατηρείται καθώς το δοκιμαστικό φορτίου μετακινείται από το άπειρο προς και μέσα από την επιφάνεια του διαλύματος.

Το δυναμικό μεταβάλλεται στην Volta τιμή του, καθώς το φορτίο πλησιάζει το φορτισμένο μέσο (διάλυμα) και εν συνεχείᾳ στην Galvani τιμή του, Φ_S , καθώς εισέρχεται στον κυρίως δύκο του διαλύματος.

'Όταν το ηλεκτρόδιο και το διάλυμα έλθουν πάλι σ' επαφή, (χωρίς να μεταβληθεί η κατανομή των φορτίων), η διαφορά δυναμικού μεταξύ σημείων του μετάλλου και του διαλύματος είναι η Galvani διαφορά δυναμικού, $\Delta\Phi$.

$$\begin{aligned}
 \text{Απόλυτη διαφορά δυναμικού} &= \text{Galvani διαφορά δυναμικού } \Delta\Phi \\
 &= \Delta\psi + \Delta x \\
 &= (\psi_M - \psi_S) + (x_M - x_S) \\
 &= (\psi_M + x_M) - (\psi_S + x_S) \\
 &= \Phi_M - \Phi_S \\
 &= \Delta\Phi \text{ (M/S)}
 \end{aligned}$$

(M = μετάλλου, S = διαλύματος)

Ούτε το Φ ούτε το x είναι πειραματικά μετρήσιμα αφού το δοκιμαστικό φορτίο προκαλεί αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή του μέσου (μετάλλου) του τύπου χημικές, και το χημικό έργο δεν είναι δυνατόν να διακριθεί από εκείνο που οφείλεται σε καθαρά ηλεκτροστατικά δυναμικά Φ και x . Εκφράζομε όμως τ' αποτελέσματα των χημικών αλληλεπιδράσεων με το χημικό δυναμικό, μ .

Το έργο που παράγεται κατά την μετακίνηση του δοκιμαστικού φορτίου από το ω στο εσωτερικό του μέσου, ηλεκτρόδιο ή διάλυμα είναι μετρούμενη ποσότητα έστω και αν δεν μπορεί να μετρηθεί χωριστά το ηλεκτροστατικό και το χημικό τους μέρος.

Το μετρούμενο αυτό έργο ονομάζεται ηλεκτροχημικό δυναμικό $\tilde{\mu}$ και είναι για 1 mole συστατικού i σε μία φάση a

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi$$

όπου z αριθμός φορτίου των ιόντων i (περιλαμβανομένου του σημείου) και F η σταθερά Faraday.

Σε ισορροπία, το ηλεκτροχημικό δυναμικό κάθε συστατικού i , πρέπει να είναι το ίδιο σε κάθε φάση.



αλλά $\tilde{\mu}_{(M^+)} \text{ διάλυμα} = \tilde{\mu}_{M^+} \text{ (ηλεκτρόδιο)} \quad (3)$

$$\tilde{\mu}_{M^+} \text{ (διαλ)} = \mu_{M^+} \text{ (διαλ)} + zF\Phi \text{ (διαλ)} \quad (4)$$

οπότε $\tilde{\mu}_{M^+} \text{ (ηλ)} = \mu_{M^+} \text{ (ηλ)} + zF\Phi_{ηλ} \quad (5)$

$$\Delta \tilde{\mu}_{\mu^+} = \Delta \mu_{\mu^+} + zF M_{\Delta S} \Phi \quad (6)$$

όπου: M = μέταλλο (ηλεκτρόδιο)

S = διάλυμα

Η Galvani διαφορά δυναμικού $\Delta\Phi$ ενός στοιχείου είναι ίση σε σημείο και μέγεθος με

$$\Delta\Phi = \Phi_R - \Phi_L \quad (7)$$

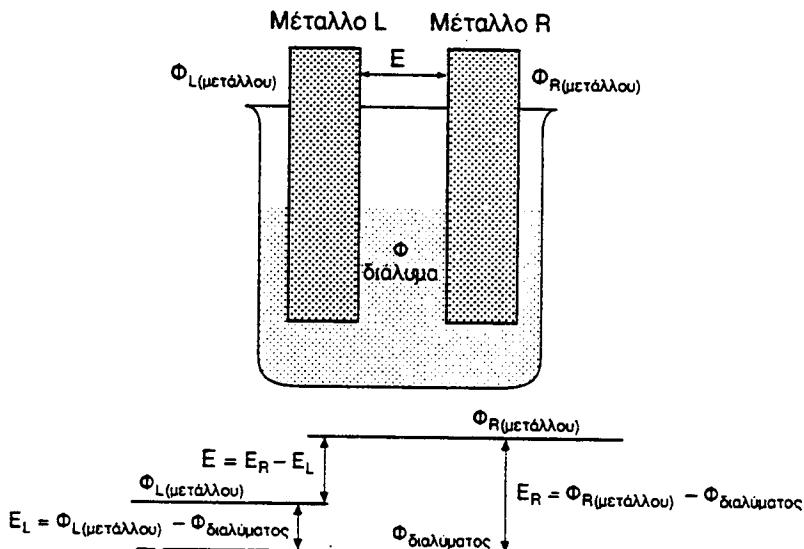
(R = δεξιό, L = αριστερό).

Η ηλεκτρεργετική δύναμη E , στοιχείου, ορίζεται σαν η οριακή τιμή της διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού $\Delta\Phi$, καθώς το ρεύμα μέσω του στοιχείου τείνει προς το μηδέν.

$$E = \Delta\Phi_{(i \rightarrow 0)} \quad (8)$$

Η τηλεκτρεργετική δύναμη, E , ενός στοιχείου σύμφωνα με το σχήμα 4 θα είναι

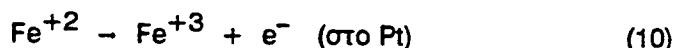
$$\begin{aligned} E &= \Phi_R(\text{μετάλλου}) - \Phi_{\text{διαλύματος}} - (\Phi_L(\text{μετάλλου}) - \Phi_{\text{διαλύματος}}) \\ &= \Delta\Phi_R - \Delta\Phi_L \\ &= E_R - E_L \end{aligned} \quad (9)$$



Σχήμα 4.

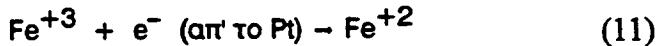
Χημικές αντιδράσεις στις διαφασικές περιοχές

Στις διαφασικές περιοχές γίνονται χημικές αντιδράσεις, κατά τις οποίες τηλεκτρικά φορτία (ηλεκτρόνια ή ιόντα) μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο, ή αντίστροφα. Ας θεωρήσουμε π.χ. σύρμα ή φύλλο Pt βυθισμένο σε υδατικό διάλυμα ιόντων Fe^{+2} . Στα δύο διαχωρισμού του διαλύματος από το μέταλλο, δηλαδή στη διφασική περιοχή, τα ιόντα Fe^{+2} αποβάλλουν τηλεκτρόνια στο λευκόχρυσο, οπότε μετατρέπονται σε ιόντα τρισθενή σιδήρου, Fe^{+3} :

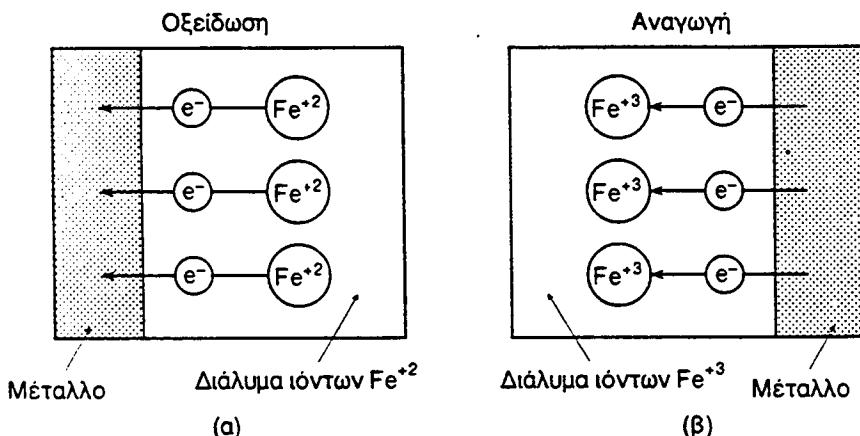


Τούτο φαίνεται με το σχ. 5a. Είναι φανερό ότι η αντίδραση αυτή είναι αντίδραση οξείδωσης.

Αν ο Pt βυθιστεί σε διάλυμα Fe^{+3} , γίνεται τότε η αντίστροφη αντίδραση, δηλ. μεταφορά τηλεκτρονίων απ' το μέταλλο στα ιόντα Fe^{+2} του διαλύματος:



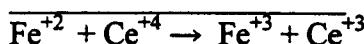
Στη περίπτωση αυτή η αντίδραση είναι αντίδραση αναγωγής (Βλ. σχ. 5).



Σχήμα 5. Χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες μεταφέρονται ηλεκτρόνια δια μέσου της διαχωριστικής επιφάνειας μετάλλου-διαλύματος ιόντων του.

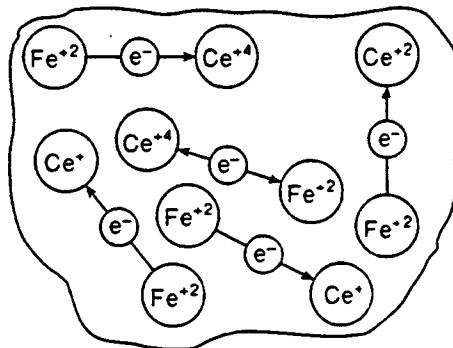
Βγαίνει έτσι το συμπέρασμα ότι στις διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ μετάλλου και τηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις τηλεκτροχημικής φύσεως, οι οποίες λέγονται ειδικότερα αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.

Αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου δεν γίνονται μόνο ετερογενώς, δηλ. σε μεσεπιφάνειες, αλλά και ομογενώς, μέσα στην κύρια μάζα του διαλύματος του τηλεκτρολύτη. Π.χ. τα ιόντα Fe^{+2} μπορούν να οξειδωθούν προς Fe^{+3} , αποβάλλοντας ηλεκτρόνια στα ιόντα Ce^{+4} :



Μεταξύ όμως των δύο αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου εξ. (11) και εξ. (12) υπάρχει μία πολύ σημαντική διαφορά. Κάθε μεταφορά τηλεκτρονίου μπορεί να παρασταθεί από ένα διάνυσμα, που να δείχνει τη διεύθυνση της κίνησης του τηλεκτρονίου. Σύμφωνα με την εξ. (12), η οποία γίνεται μέσα στο

διάλυμα, η διεύθυνση των διανυσμάτων είναι **τυχαία** (σχ. 6). Κατά συνέπεια το αποτέλεσμα είναι να μη δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο διάλυμα.



Σχήμα 6. Αντίδραση μεταφοράς φορτίο στο εσωτερικό της μάζας του ηλεκτρολύτη. Ηλεκτρικό ρεύμα δεν παρατηρείται, επειδή η διεύθυνση των διανυσμάτων είναι τυχαία.

Αντίθετα, σύμφωνα με την εξ. (10) ή εξ. (11), στις διαχωριστικές επιφάνειες όλα τα διανύσματα έχουν την ίδια διεύθυνση (βλ. σχ. 5). Η κίνηση των ηλεκτρονίων κατευθύνεται είτε απ' το διάλυμα προς το μέταλλο, είτε απ' το μέταλλο προς το διάλυμα. Η χημική αντίδραση εδώ έχει σαν συνέπεια τη δίοδο στοιχειώδους ηλεκτρικού ρεύματος δια μέσου της επιφάνειας. Το ρεύμα τούτο λέγεται **ανοδικό**, όταν ηλεκτρόνια κινούνται με διεύθυνση απ' τον ηλεκτρολύτη προς το μέταλλο (ή θετικά φορτία, αντίθετα) (βλ. Σχ. 5α), η δε αντίδραση οξείδωσης που λαμβάνει χώρα εδώ, **ανοδική αντίδραση**.

Κατά παραδοχή το ανοδικό ρεύμα λαμβάνεται σαν **θετικό** ($i > 0$). Αν τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται απ' το μέταλλο στον ηλεκτρολύτη (ή θετικά φορτία αντίθετα), το ρεύμα λέγεται **καθοδικό ρεύμα** και η αντίδραση που γίνεται εδώ **καθοδική αντίδραση** (βλ. σχ. 5β). Το καθοδικό ρεύμα ορίζεται σαν **αρνητικό ρεύμα** ($i < 0$).

Στην Ηλεκτροχημεία αντί για το ρεύμα i (A), χρησιμοποιείται συνήθως η πυκνότητα ρεύματος j $A \cdot m^{-2}$. Η ανοδική πυκνότητα ορίζεται και πάλι σαν θετική ενώ η καθοδική πυκνότητα σαν αρνητική.

Πολώσψη και μη πολώσψη μεσεπιφάνεια

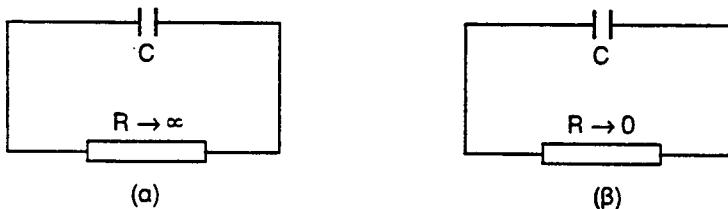
Με τον όρο μη πολώσψη μεσεπιφάνεια, εννοούμε την μεσεπιφάνεια της οποίας η διαφορά δυναμικού δεν μεταβάλλεται με την δίοδο ρεύματος. Μία τέτοια μεσεπιφάνεια επιτρέπει σε φορτίο που κινείται προς αυτήν, λόγω εξωτερικής πηγής, να διαφύγει γρήγορα δια μέσου αυτής, οπότε το συνολικό φορτίο της μεσεπιφάνειας παραμένει σταθερό.

Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν το φορτίο δεν μπορεί να διασχίσει την μεσεπιφάνεια αυξάνεται το δυναμικό και η μεσεπιφάνεια καλείται πολώσιμη.

Παράδειγμα μη πολώσιμης μεσεπιφάνειας είναι τα ηλεκτρόδια καλομέλανος και υδρογόνου και αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται τόσο εκτεταμένα για μετρήσεις ηλεκτροχημικής ισορροπίας.

Παράδειγμα πολώσιμης μεσεπιφάνειας είναι η μεσεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ καθαρού υδραργύρου και υδατικών διαλυμάτων.

Μία μεσεπιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιστοιχεί σε πυκνωτή και αντίσταση με παράλληλη σύνδεση. Για μία ιδανικά πολώσιμη μεσεπιφάνεια το ισοδύναμο κύκλωμα είναι το σχήμα 7α και για μία ιδανικά μη πολώσιμη το κύκλωμα 7β.



Σχήμα 7.

Κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Ταχύτητα μεταφοράς φορτίου

Οι αντιδράσεις των ηλεκτρόδιων είναι ετερογενείς πορείες, κατά τις οποίες γίνεται μεταφορά φορτίων μεταξύ δύο φάσεων: ενός ηλεκτροδίου (συνήθως στερεού) βυθιζομένου σε υγρό διάλυμα, που περιέχει τα προϊόντα και τα αντιδρώντα.

Ως ετερογενείς αντιδράσεις, η ταχύτητά τους θα επηρεάζεται α) από την προσρόφηση και επομένως την επιφανειακή συγκέντρωση των αντιδρόντων ιόντων στην μεσεπιφάνεια, β) την ενέργεια ενεργοποιήσεως για την ετερογενή αντίδραση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία θα εξαρτάται από την ηλεκτροχημική φύση των αντιδρόντων και τις καταλυτικές και προσροφητικές ιδιότητες της επιφανείας, γ) την παρουσία προσροφηθέντων, ενδιαμέσων προϊόντων της αντιδράσεως επί της επιφανείας και τελικά δ) την διαφορά δυναμικού στην μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος, η οποία μεταξύ των άλλων παραγόντων ρυθμίζει την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου κατά την αντίδραση.

Ο τελευταίος παράγοντας (δ) είναι ο κυριώτερος παράγοντας που διακρίνει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις από τις ετερογενώς καταλυόμενες αντιδράσεις στην μεσεπιφάνεια στερεού-υγρού.

Ο νόμος ταχύτητος μιας πρώτης τάξεως ετερογενούς αντιδράσεως έχει την μορφή:

Ποσόν παραγόμενο ανά μονάδα επιφανείας ανά μονάδα χρόνου = $k_c [J]$ όπου $[J]$ η μοριακή συγκέντρωση ($Mol.l^{-1}$) των σχετικών σωματιδίων στο διάλυμα. Η σταθερά ταχύτητος k επομένως έχει διαστάσεις $cm.s^{-1}$.

Αν η συγκέντρωση της οξειδομένης και ανηγμένης μορφής, έξω από την διπλή στοιβάδα είναι c_{Ox} και c_{av} αντίστοιχα, θα έχομε:

$$\text{Ταχύτητα αναγωγής οξειδομένης μορφής} = k_c c_{Ox}$$

και

$$\text{Ταχύτητα οξειδώσεως ανηγμένης μορφής} = k_a c_{av}$$

Εξετάζομε την αντίδραση $M^+ + e^- \rightarrow M$ σ' ένα ηλεκτρόδιο, όπου ένα ιόν ανάγεται με μεταφορά e^- από το ηλεκτρόδιο προς το ιόν. Η καθαρή πυκνότητα ρεύματος j (όπου $j = i/A$, δηλαδή το ρεύμα ανά επιφάνεια ηλεκτροδίου) στο ηλεκτρόδιο, είναι η διαφορά των πυκνοτήτων του ρεύματος που προκύπτει, από την αναγωγή της οξειδομένης και την οξείδωση της ανηγμένης μορφής.

Αφού η οξειδοαναγωγική πορεία στο ηλεκτρόδιο συνεπάγεται μεταφορά φορτίου, οι πυκνότητες ρεύματος θα είναι ανάλογες προς τις ταχύτητες των αντιδράσεων, πολλαπλασιασμένες με το μεταφερόμενο φορτίο ανά ποιε αντιδράσεως, το οποίο φορτίο δίνεται από την σταθερά του Faraday.

'Αρα από την αντίδραση αναγωγής υπάρχει μία καθοδική πυκνότητα ρεύματος,

$$j_c = Fk_c c_{Ox} \quad (13)$$

και μία αντίθετη ανοδική πυκνότητα ρεύματος που προκύπτει από την αντίδραση οξειδώσεως,

$$i_a = Fk_a c_{av} \quad (14)$$

Η καθαρή πυκνότητα ρεύματος στο ηλεκτρόδιο είναι η διαφορά

$$j = j_a - j_c = Fk_a c_{av} - Fk_c c_{Ox} \quad (15)$$

Από την σχέση (15) φαίνεται ότι αν $j_a > j_c$ το καθαρό ρεύμα είναι ανοδικό και η καθαρή πορεία είναι είναι αντίδραση οξειδώσεως. Αν $j_c > j_a$ το καθαρό ρεύμα είναι καθοδικό και η πορεία είναι αντίδραση αναγωγής.

Ελευθέρα ενέργεια ενεργοποιήσεως κατά Gibbs.

Όταν ένα ιόν (ή ουδέτερο μόριο) παίρνει μέρος στην αντίδραση αναγωγής ή οξειδώσεως σε κάποιο ηλεκτρόδιο, θα πρέπει να απομακρύνθούν ορισμένα δίπολα του νερού από το ηλεκτρόδιο, να οδεύσει το ιόν μέσα από την διπλή ηλεκτρική στοιβάδα και να ρυθμίσει την σφαίρα εφυδατώσεώς του καθώς δέχεται ή δίνει e^- .

Αντίθετα ένα ιόν ή μόριο που ευρίσκεται στην εσωτερική στοιβάδα Helmholtz, πρέπει να αποσπασθεί και να οδεύσει στο διάλυμα. Αφού αμφότερες οι πορείες είναι ενεργοποιημένες, οι σταθερές ταχύτητάς τους θα δίνονται από την σχέση που εξάγεται από την θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (κεφάλαιο Χημικής κινητικής)

$$k = B e^{-\Delta G_{(0)}^* / RT} \quad (16)$$

όπου $\Delta G_{(0)}^*$ η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως δηλ. η μεταβολή στην ελευθέρα ενέργεια που απαιτείται όταν το ηλεκτρικό πεδίο που επενεργεί στην κίνηση των ιόντων είναι μηδέν, και B μία σταθερά έχοντας τις ίδιες διαστάσεις με το k , cm.s^{-1} .

Εισάγοντες την εξ. (16) στην (15) παίρνομε:

$$j = FB_A c_{av} e^{-\Delta G_a^*(0) / RT} - FB_C c_{ox} e^{-\Delta G_c^*(0) / RT} \quad (17)$$

Η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως $\Delta G_{(0)}^*$ για την ανοδική αντίδραση είναι διαφορετική από εκείνη για την καθοδική.

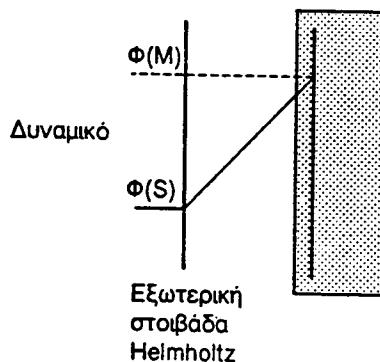
Εξίσωση Butler-Volmer

Θα συσχετίσουμε την πυκνότητα ρεύματος j , με την Galvani διαφορά δυναμικού, $\Delta\Phi$, η οποία μεταβάλλεται μέσω της διπλής στοιβάδας όπως φαίνεται στο σχήμα 8.

Εξετάζομε πρώτα την αντίδραση αναγωγής. Ένα e^- μεταφέρεται από το ηλεκτρόδιο, όπου το δυναμικό είναι Φ_M , στο διάλυμα, όπου το δυναμικό είναι Φ_S .

Υπάρχει επομένως ηλεκτρική συνεισφορά στο έργο μεγέθους $e\Delta\Phi$. Εάν η κατάσταση μεταβάσεως του ενεργοποιημένου συμπλόκου, για την οξειδομένη μορφή, είναι πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο (σχήμα 9α) η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως μεταβάλλεται από $\Delta G_{c(0)}^*$ σε,

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c(0)}^* + zF\Delta\Phi \quad (18)$$



Σχήμα 8. Το ηλεκτρικό δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά μεταξύ των δύο παραλλήλων επιπέδων που φέρουν φορτία και η επίδρασή του επί της ενέργειας ενεργοποιήσεως στην κατάσταση μεταβάσεως εξαρτάται από την θέση του φορτίου μεταξύ της εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας Helmholtz.

Εάν το ηλεκτρόδιο είναι φορτισμένο θετικώτερα ως προς το διάλυμα, $\Phi_M - \Phi_S = \Delta\Phi > 0$, πρέπει να παραχθεί μεγαλύτερο έργο για να σχηματισθεί το ενεργοποιημένο σύμπλοκο από την οξειδομένη μορφή.

Στην περίπτωση αυτή η χημική ενέργεια ενεργοποιήσεως αυξάνεται (σχήμα 9α). Εάν η κατάσταση μεταβάσεως για την οξειδομένη μορφή είναι στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz, τότε η ΔG_C^* είναι ανεξάρτητη του $\Delta\Phi$, (σχήμα 9β). Σ' ένα πραγματικό σύστημα, η κατάσταση μεταβάσεως, ευρίσκεται σε μία ενδιάμεση θέση, (σχήμα 9γ), και επομένως γράφομε την αντίδραση αναγωγής ως

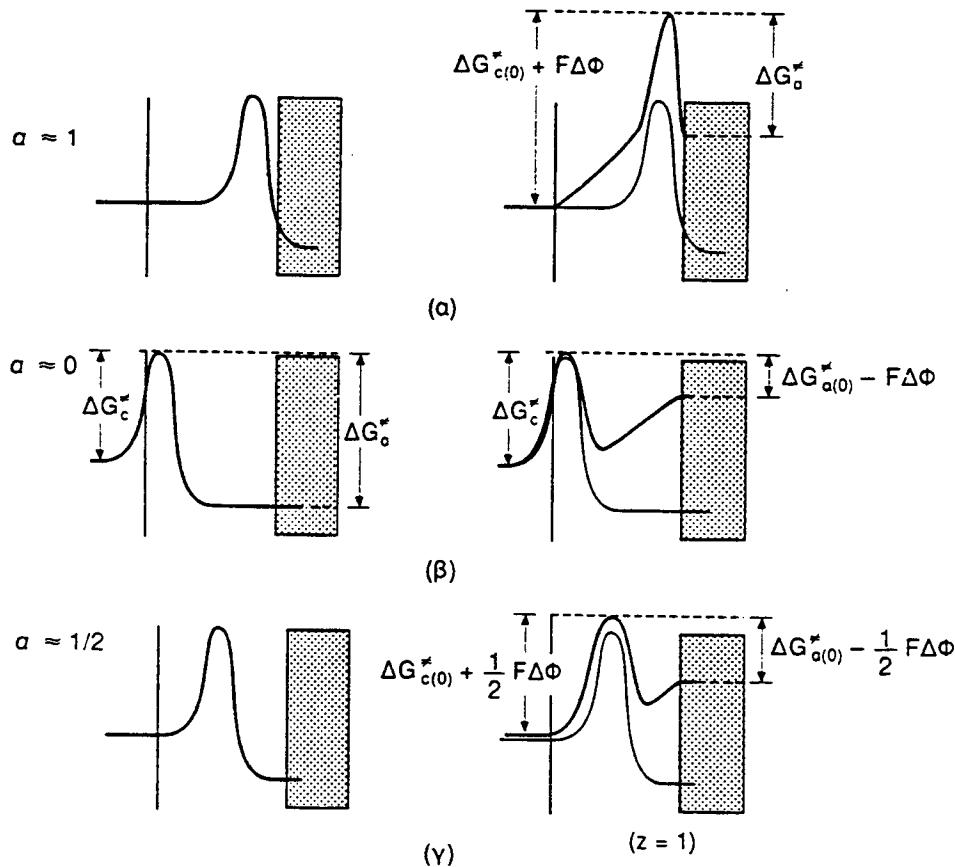
$$\Delta G_C^* = \Delta G_C^*(0) + azF\Delta\Phi \quad (19)$$

Η παράμετρος a ονομάζεται συντελεστής μεταφοράς, και η τιμή του κυμαίνεται από 0 έως 1. Πειραματικά το a ευρίσκεται περίπου 0,5.

Από την εξίσωση (19) συμπεραίνομε, ότι, υπό την επίδραση πεδίου, η ολική ενέργεια ενεργοποιήσεως για καθοδική αντίδραση, είναι το άθροισμα της χημικής ενέργειας ενεργοποιήσεως, $\Delta G_C^*(0)$ και της ηλεκτρικής συνεισφοράς $azF\Delta\Phi$.

Με όμοιους συλλογισμούς για την οξείδωση της ανηγμένης μορφής και βάση των σχημάτων 9 α, β, γ η ενέργεια ενεργοποιήσεως θα είναι:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a(0)}^* - (1-a) zF\Delta\Phi \quad (20)$$



Σχήμα 9.

Οι δύο ενέργειες ενεργοποιήσεως (εξισ. 19, 20) εισάγονται στην εξίσωση (17), η οποία υπό την επίδραση πιεστού έχει τη μορφή

$$j = FB_A c_{av} e^{-\Delta G_a^*/RT} - FB_C c_{o\xi} e^{-\Delta G_c^*/RT}$$

οπότε

$$\begin{aligned} j &= FB_A c_{av} e^{-\Delta G_{a(0)}^*/RT} e^{(1-a)zF\Delta\Phi/RT} \\ &\quad - FB_C c_{o\xi} e^{-\Delta G_{c(0)}^*/RT} e^{-azF\Delta\Phi/RT} \end{aligned} \quad (21)$$

και χωριστά η ανοδική, i_a , και καθοδική, i_c , πυκνότητα ρεύματος θα είναι (βάσει της εξ. 15):

$$j_a = FB_a c_{av} e^{-\Delta G_a^*(0) / RT} \cdot e^{(1-a)zF\Delta\Phi / RT} \quad (22)$$

$$j_c = FB_c c_{o\xi} e^{-\Delta G_c^*(0) / RT} \cdot e^{-azF\Delta\Phi / RT} \quad (23)$$

οι οποίες συντομεύονται σε

$$i_a = k_+ c_{av} e^{(1-a)zF\Delta\Phi / RT} \quad (24)$$

και

$$j_c = k_- c_{o\xi} e^{-azF\Delta\Phi / RT} \quad (25)$$

όπου

$$k_+ = FB_a e^{-\Delta G_a^*(0) / RT}$$

και

$$k_- = FB_c e^{-\Delta G_c^*(0) / RT}$$

η καθαρή πυκνότητα ρεύματος στο ηλεκτρόδιο, αν εισάγομε τις εξισώσεις (24) και (25) στην εξίσωση $i = i_a - i_c$, θα είναι:

$$j = k_+ c_{av} e^{(1-a)zF\Delta\Phi / RT} - k_- c_{o\xi} e^{-azF\Delta\Phi / RT} \quad (26)$$

'Όταν η μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος είναι σε ισορροπία, δεν διέρχεται ρεύμα από το ηλεκτρόδιο, και δεν παρατηρείται μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού. Τα φορτία όμως περνούν σταθερά από την μεσεπιφάνεια και οι αντιδράσεις αναγωγής και οξειδώσεως συνεχίζουν να γίνονται, αλλά με την ίδια ταχύτητα. Οι πυκνότητες ρεύματος που αντιστοιχούν σ' αυτές τις αντιδράσεις είναι ίσες σε μέγεθος και αντίθετες σε κατεύθυνση.'

$$j_a = j_c = j_o \quad (27)$$

όπου j_o η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την ηλεκτροχημική αντίδραση σε ισορροπία.

Επομένως από τις εξισώσεις 24, 25 και 27 προκύπτει:

$$j_o = k_+ c_{av} e^{(1-a)zF\Delta\Phi_e / RT} = k_- c_{o\xi} e^{-azF\Delta\Phi_e / RT} \quad (28)$$

όπου $\Delta\Phi_e$, είναι η διαφορά δυναμικού της μεσεπιφάνειας σε ισορροπία.
Ο όρος

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e \quad (29)$$

μετρά την απομάκρυνση του δυναμικού από την θέση ισορροπίας και καλείται υπέρταση.

Δια συνδιασμού των εξισώσεων (24), (28) και (29) καθώς και (25), (28) και (29), θα προκύψουν αντίστοιχα οι εξισώσεις για την ανοδική και καθοδική πυκνότητα ρεύματος

$$j_a = j_o e^{(1-a)zF\eta / RT} \quad (30)$$

$$j_c = j_o e^{-a z F\eta / RT} \quad (31)$$

οπότε βάσει της (26)

$$j = j_o [e^{(1-a) z F\eta / RT} - e^{-a z F\eta / RT}] \quad (32)$$

γνωστή ως εξίσωση Butler-Volmer.

Η εξίσωση αυτή δείχνει πως μεταβάλλεται η πυκνότητα ρεύματος μέσω της μεσεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος με την μεταβολή της υπερτάσεως.

Μορφή και διερεύνηση της σχέσεως Butler-Volmer

Εάν ο συντελεστής $a = 0,5$ τότε η εξίσωση (32) γίνεται

$$j = j_o (e^{zF\eta / 2RT} - e^{-zF\eta / 2RT}) \quad (33)$$

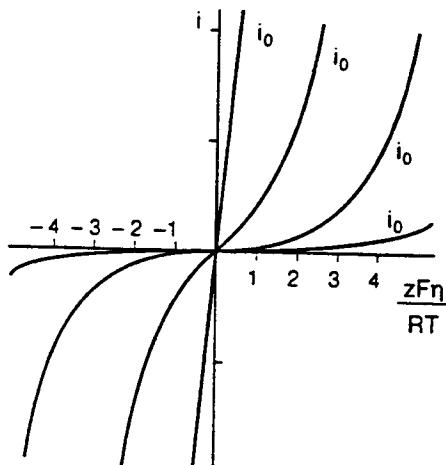
και αφού

$$\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sinh x$$

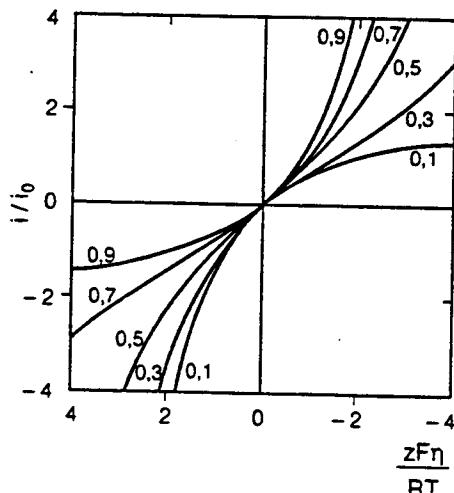
$$j = 2j_o \sinh \frac{zF\eta}{2RT} \quad (34)$$

Οι καμπύλες ή ως προς $\sinh x$ είναι συμμετρικές όπως φαίνεται στο σχήμα 10α και για διάφορες τιμές του j_o . Είναι φανερό ότι εάν το j_o είναι μικρό, απαιτείται μεγάλη τιμή της υπερτάσεως η , για να παραχθεί έστω και ένα μικρό ρεύμα.

Εάν $\sigma \neq 0,5$ τότε η καμπύλη $j = f(\eta)$ δεν είναι συμμετρική (σχ. 10β) (για διάφορες τιμές του σ).



(a)



(b)

Σχήμα 10α. Διάγραμμα j ως προς $zF\eta/RT$ για $\sigma = 0,5$ και για διάφορες τιμές του j_0 .

Σχήμα 10β. Διάγραμμα j/j_0 ως προς $zF\eta/RT$ για διάφορες τιμές του σ .

Όταν η υπέρταση είναι πολύ μικρή ώστε $(F\eta) / (2RT) \ll 1$ (στην πράξη το $\eta < 0,01$ V), τότε (low-field approximation)

$$\sinh \frac{F\eta}{2RT} \approx \frac{F\eta}{2RT}$$

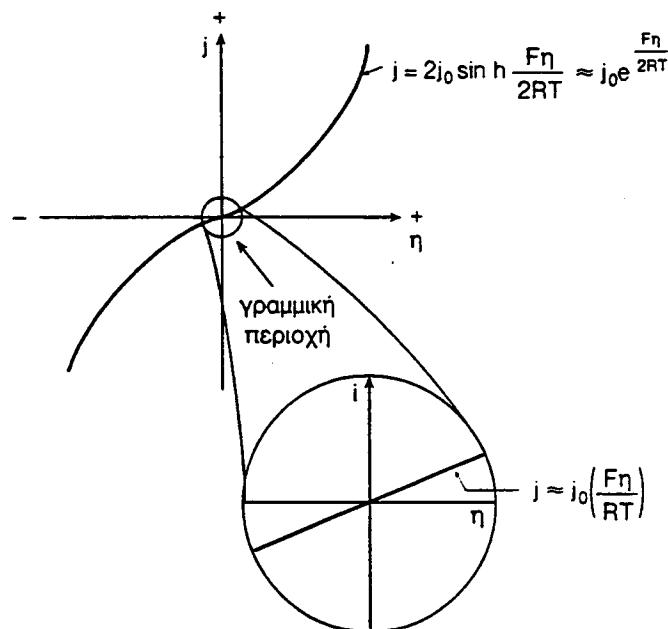
και

$$j = \frac{j_0 F\eta}{RT} \quad (35)$$

δηλαδή το ρεύμα είναι ανάλογο του η και σε πολύ χαμηλές υπερτάσεις, η μεσεπιφάνεια συμπεριφέρεται σαν αγωγός που υπακούει στον νόμο του Ohm (περιοχή μέσα στον κύκλο του σχήματος 11).

Μπορούμε να αντιστρέψωμε την σχέση (35) και να υπολογίσουμε την διαφορά δυναμικού που υπάρχει για ωρισμένη πυκνότητα ρεύματος, i , που εφαρμόζεται από εξωτερικό κύκλωμα

$$\eta = \frac{RT}{F} \frac{j}{j_0}$$



Σχήμα 11. Στην στενή περιοχή μικρών υπερτάσεων η σχέση του j ως προς η είναι γραμμική, και σε επαρκώς υψηλές θετικές ή αρνητικές υπερτάσεις, η σχέση του j ως προς η , γίνεται εκθετική.

Αν συμβολίσομε το

$$\frac{\eta}{j} = \frac{RT}{Fj_0} = \rho_M / s \quad (36)$$

ο όρος $\eta / j = \rho_M / s$ αντιστοιχεί στην αντίσταση της μεσεπιφάνειας (μετάλλου-διαλύματος) στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Αυτή η αντίσταση, η οποία κυρίως εξαρτάται από το i_0 , ορίζει την πολωσιμότητα που χρειάζεται μία ωρισμένη πυκνότητα ρεύματος σε στοιχείο.

Επειδή η συγκέντρωση κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να μην είναι σταθερή με το ρεύμα, είναι προτιμότερο αντί της (36) να γίνει χρήση της διαφορικής αντιστάσεως

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{C, T} = \frac{RT}{Fj_0} = \rho_M / s \quad (37)$$

Όταν $j_0 \rightarrow \infty$,

$$\rho_M / S = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{C, T} - 0$$

και $\eta = 0$, δηλαδή η κλίση της καμπύλης $\eta = f(j)$ είναι μηδέν, και παρά την διέλευση ρεύματος j από την επιφάνεια, η υπέρταση είναι μηδέν. Η μεσεπιφάνεια κρατά το δυναμικό που έχει σε ισορροπία (ιδανικά μή πολώσιμη μεσεπιφάνεια).

Όσο υψηλότερη η τιμή του j_0 , τόσο η διαφορά δυναμικού μέσω της μεσεπιφάνειας, απομακρίνεται λιγότερο από την τιμή ισορροπίας κατά την δίοδο ρεύματος.

Αφού το j_0 πρέπει να έχει ωρισμένη τιμή ($* \infty$), δλες οι μεσεπιφάνειες δείχνουν κάποιο βαθμό πολωσιμότητας (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Επιδραση του j_0 επί της πυκνότητας ρεύματος που απαιτείται για να επιτευχθεί δεδομένη υπέρταση $\eta = \Delta \Phi - \Delta \Phi_e$, $\sigma = 0,5$, $T = 298$ K.

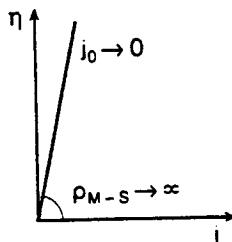
j_0 , $A \text{ cm}^{-2}$	Πυκνότητα ρεύματος [$A \text{ cm}^{-2}$] για διάφορα $\eta [v]$			
	$\eta = 0,001$	0,010	0,100	0,200
10^{-6}	4×10^8	$3,9 \times 10^7$	$6,9 \times 10^6$	$4,9 \times 10^4$
10^{-3}	4×10^{-5}	$3,9 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-2}$
1	4×10^{-2}	0,39	6,9	49,4

Όταν $j_0 \rightarrow 0$,

$$\rho_M / S = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{C, T} - \infty$$

και $j = 0$ (ιδανικά πολώσιμη μεσεπιφάνεια). Τότε το δυναμικό της μεσεπιφάνειας απομακρύνεται από την τιμή ισορροπίας ακόμη και όταν πολύ μικρό ρεύμα διαφύγει από την μεσεπιφάνεια (σχ. 12).

Συμβαίνει αυτό ακριβώς που αναμένεται σε άκρως πολώσιμες επιφάνειες: Το δυναμικό τους είναι ευκόλως μεταβαλλόμενο από την εξωτερική πηγή δίχως να περάσουν αξιοσημείωτα ρεύματα.



Σχήμα 12. Για χαμηλές τιμές του j_0 , η μεσεπιφάνεια έχει υψηλή αντίσταση ή πολωσιμότητα.

Άσκηση: Εφαρμογή της σχέσεως 35

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής j_0 του ηλεκτροδίου $\text{Pt}/\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^+(\text{a}=1)$ στους 298 K , είναι $0,79 \text{ mA cm}^{-2}$.

a) Να υπολογισθεί το ρεύμα που περνά από το ηλεκτρόδιο επιφανείας $5,0 \text{ cm}^2$ δταν η διαφορά δυναμικού της μεσεπιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι $+5 \text{ mV}$, ($\alpha = 0,5$).

β) Ποιά θα είναι η ένταση του ρεύματος, δταν το $\text{pH} = 2$, ενώ τα άλλα μεγέθη παραμένουν τα ίδια.

Απάντηση:

a) Όταν $a_{\text{H}^+} = 1$, το $\Delta\Phi_e$ ηλεκτροδίου H_2 είναι μηδέν. Από την σχέση (29) προκύπτει δτι $\eta = \Delta\Phi = +5 \text{ mV}$ και εφόσον $\eta < 0,001$ ισχύει η σχέση (35). Επομένως

$$j = \frac{0,79 \text{ mA cm}^{-2} \times 5,0 \text{ mV}}{25,67 \text{ mV}} \left[\frac{RT}{F} = 25,67 \text{ mV} \right] = 0,1538 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$i = jA = 0,1538 \text{ mA cm}^{-2} \times 5 \text{ cm}^2 = 0,769 \text{ mA}$$

β) Όταν $\text{pH} = 2$ $a_{\text{H}^+} = 10^{-2}$

$$\Delta\Phi_e = E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 25,67 \ln 10^{-2} \text{ mV} = -118,25 \text{ mV}$$

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e = [5 - (-118,25)] \text{ mV} = 123,25 \text{ mV}$$

Εφόσον $\eta > 0,1 \text{ V}$ ισχύει η εξίσωση (32). Επομένως

$$j = 0,79 \text{ mA cm}^{-2} [e^{(1 - 0,5) \times 0,123 / 25,67} - e^{(-0,5 \times 0,123) / 25,67}]$$

άρα

$$j = 8,596 \text{ mA cm}^{-2} \text{ και } i = 8,596 \text{ mA cm}^{-2} \times 5 \text{ cm}^2 = 42,98 \text{ mA}$$

Το σφάλμα που συνεπάγεται η αντικατάσταση της εξισ. Butler-Volmer από την εξίσωση (35) φαίνεται στον πίνακα (2) σαν συνάρτηση της υπερτάσεως.

Πλησίον της ισορροπίας (μικρή υπέρταση) η ηλεκτροδιακή αντίδραση μέσω της μεσεπιφάνειας δείχνει συμπεριφορά δμοια με αγωγού που ακολουθεί τον νόμο του Ohm.

Πίνακας 2. Γραμμική προσέγγιση της εξισώσεως Butler-Volmer για $\sigma = 0,5$, $j_o = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ και $T = 298 \text{ K}$.

n, V	$\eta F / 2RT$	$j_o (\eta F) / RT$ mA cm^{-2}	$j_o [e^{(1 - \sigma) \eta F / RT} - e^{-\sigma \eta F / RT}]$ mA cm^{-2}	Σφάλμα % στην γραμμική εξάρτηση του j από το η .
0	0	0	0	0
0,001	0,02	0,039	0,039	< -0,1
0,002	0,039	0,078	0,078	< -0,1
0,005	0,10	0,195	0,195	< -0,5
0,010	0,195	0,390	0,393	-0,7
0,020	0,390	0,780	0,80	-2,5
0,030	0,585	1,17	1,23	-4,9
0,050	0,975	1,95	2,27	-14,1
0,100	1,95	3,90	6,89	-43,4

Εάν στο προηγούμενο παράδειγμα για τον υπολογισμό του j , χρησιμοποιηθεί η σχέση Butler-Volmer, τότε $j = 0,1541 \text{ mA cm}^{-2}$ με σφάλμα < -0,2%.

Εξίσωση Tafel

Η εξίσωση Butler-Volmer (εξ. 32) περιέχει δύο όρους, ο ένας εκ των οποίων αντιστοιχεί στην ανοδική πυκνότητα ρεύματος, j_a , και ο άλλος στην καθοδική πυκνότητα ρεύματος, j_c , όπου

$$j_a = j_o e^{(1 - \sigma) z \eta F / RT} \quad \text{και} \quad j_c = j_o e^{-\sigma z \eta F / RT}$$

Όταν η υπέρταση αυξάνεται και οι τιμές του $\eta \geq 0,1$ V, ο εκθετικός όρος της εξ. (32) ως προς το μερικό καθοδικό ρεύμα γίνεται αμελητέος και η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος, γίνεται πρακτικά ίση με την πυκνότητα του μερικού ανοδικού ρεύματος

$$j = j_a = j_o e^{(1-a) z\eta F / RT} \quad (38a)$$

και

$$(ανοδική αντίδραση) \quad I_{ηj} = I_{ηj_o} + (1-a) z\eta F / RT \quad (38b)$$

Όταν η υπέρταση είναι μεγάλη αλλά αρνητική $|\eta| \geq 0,1$ V, ο εκθετικός όρος της εξ. (32) ως προς το μερικό ανοδικό ρεύμα γίνεται αμελητέος και η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος γίνεται ίση με την πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος

$$j = j_c = -j_o e^{-azF\eta / RT} \quad (39a)$$

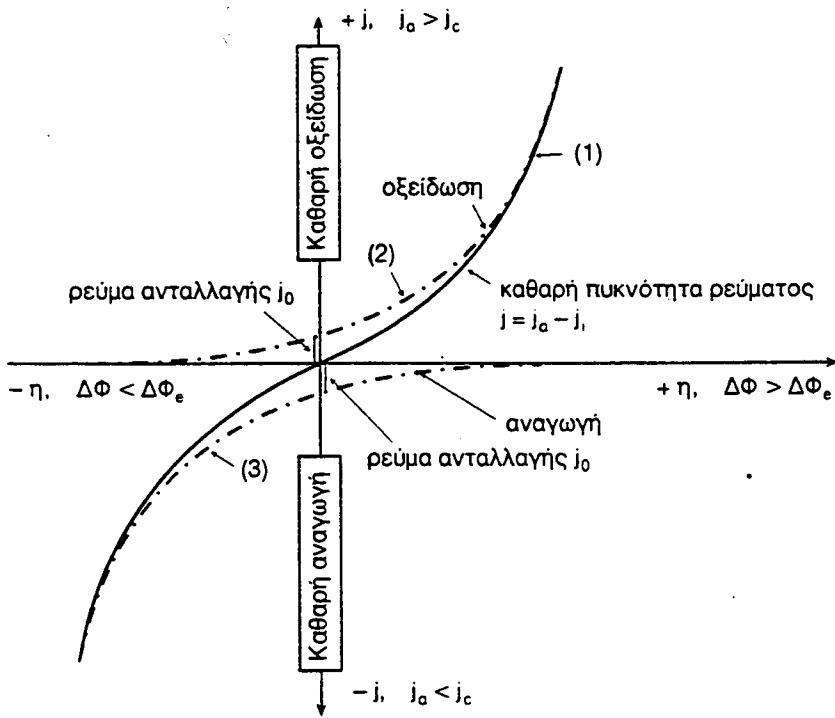
και

$$(καθοδική αντίδραση) \quad I_{η(-j)} = I_{ηj_o} - azF\eta / RT \quad (39b)$$

Η γραφική παράσταση του σχήματος (13) δείχνει την μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος για διάφορα η , βάσει τιμών του πίνακα 3, όταν εφαρμόζεται η εξίσωση Butler-Volmer και για τις περιπτώσεις που το η παίρνει μεγάλες θετικές ή μεγάλες αρνητικές τιμές.

Πίνακας 3. Τιμές του j από την εξίσωση Butler-Volmer, και του $j = j_c$ όταν το j_c είναι αμελητέο για $a = 0,5$, $j_o = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$ και $T = 298 \text{ K}$.

η, V	$\eta F / RT$	$j_o e^{(1-a)\eta F / RT} \text{ mA cm}^{-2}$	$j_o [e^{(1-a) \eta F / RT} - e^{-a \eta F / RT}] \text{ mA cm}^{-2}$	Σφάλμα % για j_c αμελητέο
0	0	1,00	0	∞
0,001	0,039	1,02	0,04	+2450
0,005	0,195	1,10	0,195	+464
0,010	0,390	1,21	0,39	+210
0,020	0,780	1,48	0,80	+85
0,030	1,17	1,79	1,23	+45,5
0,050	1,95	2,65	2,27	+16,7
0,100	3,90	7,03	6,89	+2,0
0,200	7,80	49,4	49,38	< +0,1



Σχήμα 13. Καμπύλη (1): $j = f(\eta)$ από την εξισ. Butler-Volmer.

Καμπύλη (2): $j_a = f(\eta)$ για μεγάλες θετικές υπερτάσεις.

Καμπύλη (3): $j_c = f(\eta)$ για μεγάλες αρνητικές υπερτάσεις.

Αμφότερες εξισώσεις 38, 39 είναι του τύπου

$$\eta = a + b \log j \quad (40)$$

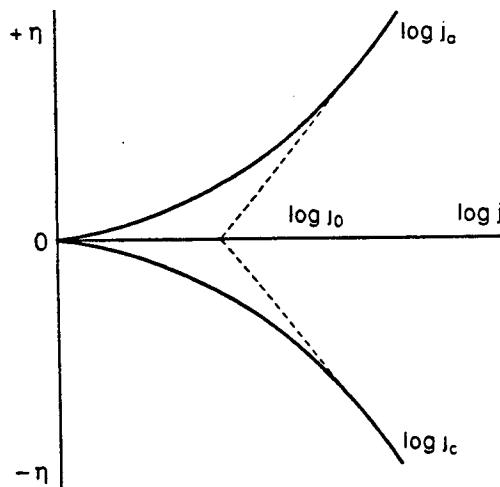
γνωστή ως εξίσωση Tafel:

Η εξίσωση Tafel εφαρμόζεται μόνο σε χωριστές πυκνότητες ρεύματος και όχι στην διαφορά τους. Επομένως ισχύει για πειραματικά μετρούμενες πυκνότητες ρεύματος, υπό συνθήκες μόνο μακρά της ισορροπίας, όπου ένα από τα δύο ρεύματα j_a ή j_c γίνεται αμελητέο.

Για μεγάλες τιμές της υπερτάσεως, η γραφική παράσταση $\eta = f(\log j)$ θα είναι ευθεία γραμμή με κλείσεις

$$\frac{2,303 \text{ RT}}{(1 - a) zF} \quad \text{και} \quad -\frac{2,303 \text{ RT}}{azF}$$

για την ανοδική και καθοδική αντίδραση αντίστοιχα. Από τις κλίσεις υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς a , και από την τομή στην τεταγμένη για $\eta = 0$ προσδιορίζεται το ρεύμα ανταλλαγής j_0 (σχ. 14).



Σχήμα 14. Γραφική παράσταση εξισώσεως Tafel.

Άσκηση: Δίνονται οι τιμές υπερτάσεως και ανοδικού ρεύματος, που περνά από ηλεκτρόδιο Pt επιφανείας $2,0 \text{ cm}^2$, κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος Fe^{++} στους 298 K. Να υπολογισθεί η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής και ο συντελεστής μεταφοράς α για την αντίδραση στο ηλεκτρόδιο Pt.

η / mV	50	100	150	200	250
i / mA	8,8	25,0	58,0	131	298

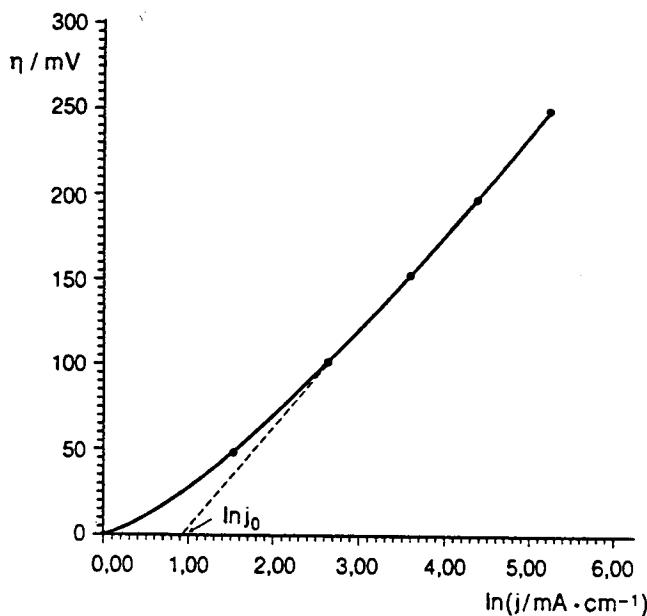
Απάντηση: Η ανοδική πορεία είναι η οξειδωση $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + e^-$. Η παράσταση Tafel (η ως προς $\ln i$) βάσει της εξισώσεως (38β) φαίνεται στο σχ. 15.

$j / \text{mA.cm}^{-2}$	4,4	12,5	29,0	65,5	149
$\ln i$	4,8	2,53	3,37	4,18	5,00

$$\text{Για } \eta = 0 \quad \ln \frac{j}{j_o} = 0,92 \\ j_o = 2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$\alpha = 0,58$$

$$\text{κλιση} = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} = 0,061V$$



Σχήμα 15.

Πίνακας 4. Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής στους 25°C για ορισμένες αντιδράσεις ηλεκτροδίων.

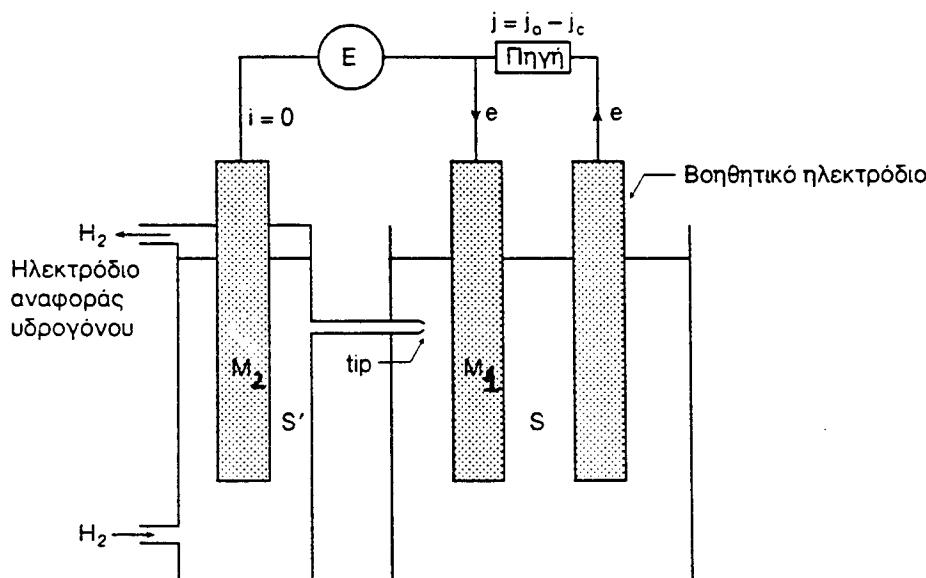
Μέταλλο	Σύστημα	Διάλυμα	$\log j_0, \text{A cm}^{-2}$	α
Hg	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	KCl	-6,0	
Pt	$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	H_2SO_4	-4,4	0,75
Pt	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	-2,6	0,58
Rh	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	-2,76	
Ir	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	-2,8	
Pd	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	H_2SO_4	-2,2	
Au	H^+ / H_2	H_2SO_4	-3,6	
Pt	H^+ / H_2	H_2SO_4	-3,1	0,58
Hg	H^+ / H_2	H_2SO_4	-12,1	0,5
Ni	H^+ / H_2	H_2SO_4	-5,2	0,58
W	H^+ / H_2	H_2SO_4	-5,9	
Pb	H^+ / H_2	H_2SO_4	-11,3	0,58

Μέτρηση της υπερτάσεως (η)

Τονίσθηκε ιδιαίτερα σε προηγούμενο κεφάλαιο ότι η απόλυτη τιμή της διαφοράς δυναμικού ΔΦ μιας μεσεπιφάνειας δεν μπορεί να μετρηθεί. Το η ορίσθηκε σαν η διαφορά ΔΦ - ΔΦ_e θα μπορούσε λοιπόν από μια πρώτη άποψη να νομισθεί ότι το η δεν είναι μετρήσιμο μέγεθος. Παρ' όλα αυτά το η είναι πειραματικά μετρήσιμο μέγεθος.

Ας υποθέσουμε ότι ζητείται να μελετηθεί η μεσεπιφάνεια M₁ / S. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, αν συνδυασθεί η μεσεπιφάνεια M₁ / S (θα ονομάζεται test ή working electrode) με μια μή πολώσιμη μεσεπιφάνεια M₂ / S' (ηλεκτρόδιο αναφοράς), δύο ποσότητες μπορούν να μετρηθούν: (α) οι μεταβολές στο δυναμικό της M₁ / S και (β) το σχετικό δυναμικό της M₁ / S ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Για να υπολογισθεί η υπέρταση είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί και τρίτο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary ή counter electrode). Μια τέτοια διάταξη των τριών ηλεκτροδίων δεικνύεται στο σχ. 16.



Σχήμα 16.

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο συνδέεται με το test ηλεκτροδίου μέσω πηγής που ρυθμίζει το ρεύμα i. Μεταξύ του μη πολώσιμου ηλεκτροδίου αναφοράς M₂ / S' και του test ηλεκτροδίου συνδέεται όργανο Ε κατάλληλο για μέτρηση διαφοράς δυναμικού.

Όταν δεν διέρχεται ρεύμα μέσω του κυκλώματος και υπάρχει ισορροπία στη μεσεπιφάνεια M_1 / S η διαφορά δυναμικού E_e μεταξύ του test και του ηλεκτροδίου αναφοράς θα είναι ίση με

$$E_e = \Delta\Phi_e + \Delta\Phi_{\text{επαφών}} + \Delta\Phi_{e, \text{αναφοράς}} \quad (41)$$

όπου $\Delta\Phi_e$ το δυναμικό ισορροπίας της M_1 / S .

$\Delta\Phi_{e, \text{αναφοράς}}$ το δυναμικό των μεσεπιφανειών αναφοράς

$\Delta\Phi_{\text{επαφών}}$ το δυναμικό των επαφών μετάλλου-μετάλλου

Όταν ένα ρεύμα i διαρρέει το κύκλωμα τότε συμβαίνουν τα παρακάτω:

- 1) το δυναμικό του test ηλεκτροδίου αλλάζει από $\Delta\Phi_e$ σε $\Delta\Phi$
- 2) οι διαφορές δυναμικού στις μεσεπιφάνειες μετάλλου-μετάλλου μπορούν να θεωρηθούν αμετάβλητες.
- 3) το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς παραμένει το ίδιο, γιατί δεν υπάρχει ροή ρεύματος δια του κυκλώματος μετρήσεως, δηλαδή μεταξύ ηλεκτροδίου αναφοράς και test ηλεκτροδίου.
- 4) εμφανίζεται πτώση δυναμικού στον ηλεκτρολύτη iR . Επομένως το δυναμικό E που μετρείται θα είναι ίσο:

$$E = \Delta\Phi + \Delta\Phi_{\text{επαφών}} + \Delta\Phi_{e, \text{αναφοράς}} - iR \quad (42)$$

(Σημ. Το R είναι η αντίσταση του ηλεκτρολύτου μεταξύ του test ηλεκτροδίου και του ακροφυσίου αποκαλουμένου Luggin tip μέσω του οποίου το ηλεκτρόδιο αναφοράς έρχεται σε ηλεκτρολυτική επαφή με το test ηλεκτρόδιο). Συνδυάζοντας τις σχέσεις (41) και (42) λαμβάνομε:

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e = (E - E_e) + iR \quad (43)$$

Το iR μπορεί πειραματικά να ελαχιστοποιηθεί εκλέγοντας μεγάλης αγωγιμότητας ηλεκτρολύτες και ελαττώνοντας την απόσταση μεταξύ test ηλεκτροδίου και του tip.

Υπέρταση διαχύσεως ή εκ διαφοράς συγκεντρώσεως

Σε κατάσταση ισορροπίας, $i = 0$, το δυναμικό για κάθε μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου θα δίνεται από την σχέση

$$E_e = E^* + \frac{RT}{\eta F} \ln c_0 \quad (44)$$

όπου c_0 είναι η συγκέντρωση του διαλύματος.

Σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, με την εφαρμογή της εξωτερικής τάσεως, η συγκέντρωση του διαλύματος μεταβάλλεται στις περιοχές των δύο ηλεκτροδίων, λόγω των αντιδράσεων που γίνονται στα ηλεκτρόδια.

Η μεταβολή της συγκεντρώσεως στις περιοχές των ηλεκτροδίων είναι ευθέως ανάλογη προς την πυκνότητα του ρεύματος ηλεκτρολύσεως. Η συγκέντρωση $c_x = 0$ στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz, με την δύοδο του ρεύματος θα είναι διάφορη του c_0 στο εσωτερικό του διαλύματος. Το δυναμικό ισορροπίας κάθε ηλεκτροδίου θα μεταβάλλεται και η τιμή του θα δίνεται από την εξίσωση

$$E = E^* + \frac{RT}{nF} \ln c_x = 0 \quad (45)$$

Η διαφορά $E - E_e$ είναι η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται από μεταβολή της συγκεντρώσεως στην μεσεπιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου. Ονομάζεται υπέρταση εκ διαφοράς συγκεντρώσεως και συμβολίζεται με η_c για να διακρίνεται από την υπέρταση μεταφοράς που προέρχεται από την διέλευση φορτίου δια της μεσεπιφανείας. Από τις σχέσεις (44) και (45) θα έχουμε:

$$\eta_c = E - E_e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_x = 0}{c_0} \quad (46)$$

Η ολική υπέρταση για κάθε ηλεκτρόδιο θα είναι

$$\eta = \eta_c + \eta_a + iR \quad (47)$$

Ένα μέρος της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσεως απορροφάται από το στοιχείο συγκεντρώσεως που σχηματίζεται, επί πλέον από εκείνη που χρειάζεται για να υπερκαλύψει την υπέρταση μεταφοράς και αντιστάσεως.

Τροφοδοσία της μεσεπιφάνειας με ιόντα

Για να συνεχίζεται μία αντίδραση στο ηλεκτρόδιο θα πρέπει η μεσεπιφάνεια να τροφοδοτείται συνεχώς με ιόντα από το εσωτερικό του διαλύματος. Εάν η τροφοδοσία της μεσεπιφάνειας με ιόντα γίνεται ανεμπόδιστα, τότε η μεσεπιφάνεια δεν παρουσιάζει έλλειμμα ως προς τις ανάγκες της και συνεπώς ο ρυθμός διόδου φορτίων καθορίζεται από την μεσεπιφάνεια. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που η τροφοδοσία δεν είναι επαρκής οπότε τα φαινόμενα μεταφοράς των ιόντων ρυθμίζουν το ρυθμό διόδου ρεύματος δια της μεσεπιφανείας.

Ο μηχανισμός μεταφοράς μπορεί να είναι:

(α) Διαχύσεως

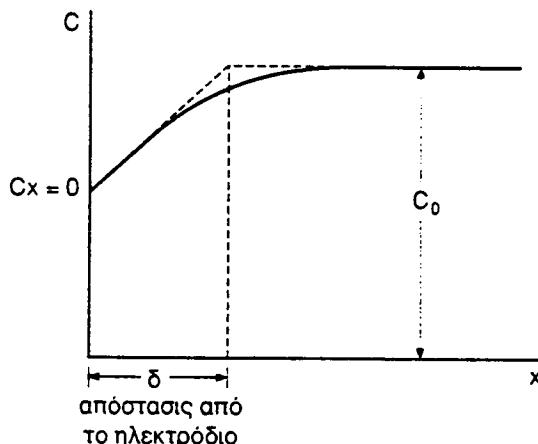
(β) Οδεύσεως

(γ) Φυσικής ροής

Οι μηχανισμοί αυτοί συνυπάρχουν. Ανάλογα δύναμες με την περίπτωση, είναι δυνατόν να παραμελήσουμε κάποιο μηχανισμό.

Στοιβάδα διαχύσεως

Όταν η τροφοδοσία της μεσεπιφάνειας, με ίόντα από το εσωτερικό του διαλύματος δεν αντισταθμίζει την διαφορά συγκεντρώσεως που έχει δημιουργηθεί, τότε παρατηρείται μία μεσεπιφανειακή στοιβάδα διαχύσεως, πάχους δ , μεταξύ του ηλεκτροδίου και του εσωτερικού του διαλύματος (σχ. 17).



Σχήμα 17.

Στην στοιβάδα διαχύσεως, υπάρχει μια βαθμίδα συγκεντρώσεως μεταξύ της τιμής C_0 , που είναι η συγκέντρωση στο εσωτερικό του διαλύματος, και της τιμής $C_x = 0$ που είναι η συγκέντρωση της ηλεκτρολυτικής πλευράς της μεσεπιφανείας προς το ηλεκτρόδιο.

Όσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση συγκεντρώσεως στην κάθιδο τόσο μεγαλύτερη θα είναι η βαθμίδα συγκεντρώσεως επομένως τόσο περισσότερα ίόντα θα μετακινούνται προς την κάθιδο διαχύσεως. Για ορισμένη τιμή ρεύματος δημιουργείται γρήγορα μια σταθερή κατάσταση όπου τα κατιόντα που εκφορτίζονται, αντικαθίστανται ακριβώς από εκείνα που φθάνουν με ηλεκτρολυτική δύναμη και διάχυση.

Στην κάθιδο το ποσόν των κατιόντων που αποφορτίζονται για πυκνότητα ρεύματος i είναι

$$\frac{j}{nF} \text{ gr-ιόντα sec}^{-1} \text{ για κάθε cm}^2 \text{ επιφανείας ηλεκτροδίου}$$

Το ποσόν των κατιόντων που φθάνει ανά cm^2 με τηλεκτρολυτική δόση είναι

$$\frac{jt_+}{nF} \text{ gr-ιόντα sec}^{-1}$$

Το ποσό των κατιόντων που φθάνει στην κάθοδο δια διαχύσεως σύμφωνα με τον νόμο του Fick

$$j = -D \frac{dc}{dx}$$

Θα είναι

$$j = -\frac{D(c_0 - c_x = 0)}{\delta} \text{ mol cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

Σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων θα είναι ίσος με τον αριθμό "καταστροφής" στην μεσεπιφάνεια.

$$j_{\text{μεταφοράς}} = j_{\text{οδεύσεως}} + j_{\text{διαχύσεως}}$$

Άρα η πυκνότητα ρεύματος μεταφοράς θα είναι ίση με την πυκνότητα ρεύματος λόγω της διόδου φορτίου από την μεσεπιφάνεια. Επομένως στην περιοχή της καθόδου:

$$\frac{j}{nF} = \frac{jt_+}{nF} + \frac{D(c_0 - c_x = 0)}{\delta} \quad (48)$$

ή

$$\frac{j}{nF} (1 - t_+) = \frac{D(c_0 - c_x = 0)}{\delta} \quad (49)$$

Οριακό ρεύμα διαχύσεως ή οριακή πυκνότητα ρεύματος διαχύσεως

Εάν αυξάνεται η ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτρόδιο π.χ. στην κάθοδο, θα αυξάνεται επίσης η πυκνότητα του ρεύματος, δηλαδή ο αριθμός των ιόντων που αποφορτίζονται. Επίσης θα αυξάνεται η βαθμίδα συγκεντρώσεως και συνεπώς η διάχυση από το εσωτερικό του διαλύματος προς την μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος. Αυτή δημοσίευση η πορεία δεν είναι δυνατόν να συνεχίζεται απεριόριστα.

Η εξίσωση (49) δείχνει ότι η διαφορά $c_0 - c_{x=0}$ παίρνει την μεγίστη τιμή όταν $c_{x=0} = 0$ δηλαδή όταν όλα τα ιόντα που φθάνουν στο ηλεκτρόδιο από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και δια διαχύσεως, αποφορτίζονται αμέσως. Είναι αδύνατο ο αριθμός των ιόντων που φθάνει στο ηλεκτρόδιο ανά sec, υπό $T = \text{σταθ.}$, να αυξάνει πέρα από κάποιο δριο.

Επομένως το i_L λαμβάνει την μεγίστη τιμή, i_L όταν $c_x = 0 = 0$.
Άρα από τη σχέση (49)

$$i_L = \frac{nF}{(1 - t_+)} \frac{Dc_0}{\delta} \quad (50)$$

Το ρεύμα αυτό ονομάζεται οριακή πυκνότητα διαχύσεως και παραμένει σταθερό ακόμη και όταν αυξάνεται η εφαρμοζόμενη εξωτερική ηλεκτρική τάση από ηλεκτρόδιο.

Η σχέση (50) ανάγεται στην σχέση (51) όταν $t_+ \rightarrow 0$

$$i_L = \frac{nFDc_0}{\delta} \quad (51)$$

Η αναλογία μεταξύ i_L και c_0 της ανωτέρω εξισώσεως αποτελεί την βάση της πολαρογραφίας.

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί πειραματικά, αν στο διάλυμα που εξετάζεται (π.χ. ουσία A) προστεθεί ένας "αδιάφορος" ηλεκτρολύτης (indifferent electrolyte) σε πολλαπλάσια συγκέντρωση (- 100 φορές) της συγκεντρώσεως της ουσίας A, ώστε τα ιόντα του να μεταφέρουν πρακτικά δύο το ρεύμα. Με τον όρο αδιάφορος ηλεκτρολύτης, εννοούμε τον ηλεκτρολύτη που δεν αντιδρά με την εξεταζόμενη ουσία ούτε και με τα ηλεκτρόδια στην περιοχή του δυναμικού μετρήσεως.

Με το παρακάτω παράδειγμα φαίνεται λογιστικά πώς επιταχύνεται ο μηδενισμός του ρεύματος οδεύσεως.

Έστω διάλυμα συγκεντρώσεως c. Τότε ο αριθμός μεταφοράς του κατιόντος t_+ θα είναι

$$t_+ = \frac{c_+ u_+}{c_+ u_+ + c_- u_-}$$

αν υπάρχει και αδιάφορος ηλεκτρολύτης συγκεντρώσεως c' τότε ο αριθμός μεταφοράς του κατιόντος t_+ θα δίνεται από τη σχέση:

$$t_+ = \frac{c_+ u_+}{c_+ u_+ + c_- u_- + c'_+ u'_+ + c'_- u'_-}$$

όπου c_+ , c_- οι συγκεντρώσεις κατιόντος και ανιόντος
 u_+ , u_- οι ευκινησίες των ιόντων.

Οι ίδιες ποσότητες με τόνο αναφέρονται στον αδιάφορο ηλεκτρολύτη.

Αν θεωρήσουμε ότι οι ευκινησίες δλων των ιόντων του διαλύματος είναι της ίδιας τάξεως τότε

$$t_+ = \frac{c_+}{c_+ + c_- + c'_+ + c'_-}$$

Για διάλυμα $Cu^{++} 0.01 \mu M KCl 1M$ ο αριθμός μεταφοράς του χαλκού t_+ θα είναι:

$$t_+ = \frac{0.01}{0.01 + 0.01 + 1 + 1} = \frac{0.01}{2.02} = 0.5\%$$

Δια $t_+ \rightarrow 0$ εάν λύσουμε την εξίσωση (49) ως προς c_X θα έχομε

$$c_X = c_0 - \frac{i\delta}{nFD} \quad (52)$$

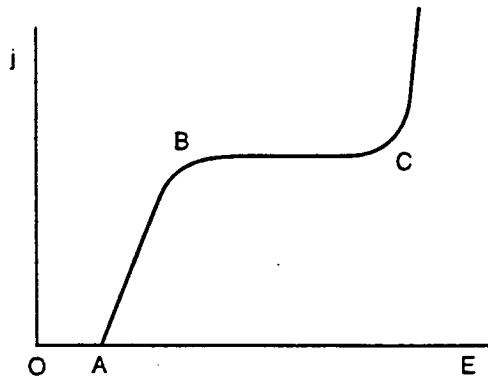
και αντικαθιστώντες στην (46) προκύπτει η εξίσωση

$$\eta_C = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j\delta}{zc_0 FD} \right) \quad (53)$$

και αν λύσομε ως προς j , προκύπτει:

$$j = \frac{zc_0 FD}{\delta} \left(1 - e^{zF\eta_C / RT} \right) \quad (54)$$

Η εξίσωση (53) δείχνει ότι η υπέρταση εξαρτάται αποκλειστικά από την αρχική συγκέντρωση, από την πυκνότητα ρεύματος και από την ταχύτητα διαχύσεως ιόντων. Δεδομένου ότι η αύξηση του ρεύματος αυξάνει την διαφορά συγκεντρώσεως στα ηλεκτρόδια, αλλά αυξάνει και την διάχυση των ιόντων που τείνει να ελαττώσει την διαφορά συγκεντρώσεως, προκύπτει ότι μια εκθετική αύξηση της υπερτάσεως διαχύσεως συνοδεύει την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, εξ. 54, σχ. 18.



Σχήμα 18. Το τμήμα AB αντιστοιχεί σε αύξηση του j , με αυξανόμενη ηλεκτρική τάση E. Δείχνει επομένως την αύξηση της υπερτάσεως διαχύσεως. Το τμήμα BC αντιστοιχεί στο οριακό ρεύμα.

Εάν συνεχίζεται η αύξηση της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσεως, η πυκνότητα του ρεύματος μένει σταθερή ως το σημείο C όπου αρχίζει ένα δεύτερο ανοδικό τμήμα όμοιο με το πρώτο. Το τμήμα αυτό αντιστοιχεί στην αποφόρτιση των ιόντων H^+ που προέρχονται από την διάσταση του H_2O .

Καθοδική πορεία: αποφόρτιση ιόντων H^+

Η ηλεκτρική τάση, στην οποία αποφορτίζονται τα ιόντα H^+ , συμπίπτει με την ηλεκτρική τάση ισορροπίας σε ηλεκτρόδιο από επιπλατινώμενο Pt, ενώ σε άλλες επιφάνειες εμφανίζονται μικρότερες ή μεγαλύτερες υπερτάσεις.

Η υπέρταση του υδρογόνου έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

α) Αυξάνει σε απόλυτη τιμή με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος σύμφωνα με την εξίσωση Tafel.

$$\eta_H = a + \beta \log |j|$$

β) Ελαττώνεται σε απόλυτη τιμή με την αύξηση της θερμοκρασίας.

γ) Εξαρτάται από την χημική φύση του υλικού του ηλεκτροδίου.

Σε $HCl 1N$, για $j = 10^{-2} A/cm^2$ σε θερμοκρασία δωματίου, οι υπερτάσεις αυξάνουν κατά την τάξη: Pt (επιπλατινωμένος), Rh, Au, W, Pt (smooth), Ni, Mo, Fe, Ag, Al, Be.

δ) Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την υπέρταση του υδρογόνου είναι η κατάσταση της επιφανείας του ηλεκτροδίου (μαλακή, τραχεία ή σπογγώδης), η πίεση H_2 και το pH του διαλύματος.

Πίνακας 5. Τιμές Υπερτάσεων υδρογόνου σε διάφορα μέταλλα, για πυκνότητες ρεύματος 0.001 και 0.1 A cm^{-2} αντίστοιχα, σε διάλυμα HCl.

Ηλεκτρόδιο	$\eta (10^{-3} \text{ A cm}^{-2})$	$\eta (10^{-1} \text{ A cm}^{-2})$	$j_0 (\text{A cm}^{-2})$	a
Hg	1.04	1.21	6×10^{-13}	0.50
Pb	0.67	1.12	2×10^{-13}	0.48
Sn	0.85	0.99	10^{-9}	0.45
Cu	0.60	0.82	2×10^{-7}	0.50
Ag	0.44	0.76	2×10^{-6}	0.49
Fe	0.40	0.64	10^{-6}	0.50
Ni	0.33	0.51	10^{-7}	0.59
Au	0.17	0.32	10^{-5}	0.7-1.3
Pt	0.09	0.4	10^{-5}	0.41
Pt, platinized	0.01	0.05	10^{-3}	-

Καθοδική πορεία: Αποφόρτιση μετάλλων

Δυναμικά αποθέσεως μετάλλων: Τα περισσότερα μέταλλα, όπως Cu, Ag, Au, Hg, Sn, Pb και Zn αποτίθενται από τα διαλύματά τους σε δυναμικά πλησίον των αντιστρεπτών δυναμικών. Άλλα μέταλλα όπως Ni, Fe, Co δεν αποτίθενται αντιστρεπτά, και η απόθεσή τους απαιτεί μια αξιοσημείωτη υπέρταση.

Η καθοδική πορεία γίνεται κατά την τάξη του ελαττωμένου δυναμικού αναγωγής ή του αυξανομένου δυναμικού οξειδώσεως.

Η τάση αποφορτίσεως, E_{Me} ενός κατιόντος δίνεται από την εξίσωση

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{z+}] + \eta_{Me} \quad (55)$$

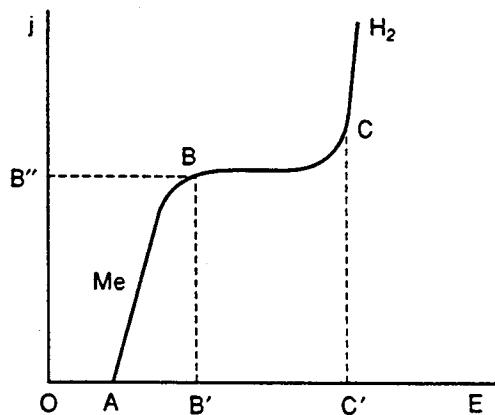
όπου η_{Me} είναι η υπέρταση για το κατιόν και περιλαμβάνει όλες τις μορφές υπερτάσεως και ειδικώτερα την υπέρταση διαχύσεως και μεταφοράς.

Επειδή στα υδατικά διαλύματα συνυπάρχουν ιόντα H^+ , η τάση αποφορτίσεως E_H , για τα ιόντα H^+ , θα είναι:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \eta_H \quad (56)$$

Επομένως δύο αντιδράσεις είναι δυνατές επί καθόδου. Η απόθεση μετάλλου και η έκλυση υδρογόνου.

α) Εάν το μέταλλο έχει μεγαλύτερη τάση να αποτεθεί, δηλ. το δυναμικό αναγωγής του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από την ηλεκτρική τάση ισορροπίας του υδρογόνου, η πορεία αποφορτίσεως φαίνεται από το διάγραμμα $j-E$ του (σχ. 19).



Σχήμα 19.

Αρχίζοντας από το μηδέν και πολώνοντας το ηλεκτρόδιο καθοδικά, στο σημείο A (που αντιστοιχεί στην αντιστρεπτή τάση ισορροπίας E_{Me} συν την υπέρταση μεταφοράς), το μέταλλο αρχίζει να αποτίθεται.

Καθώς αυξάνει η πυκνότητα ρεύματος, η καθοδική πόλωση θα αυξάνει όπως δείχνει η καμπύλη AB. Σε πυκνότητα ρεύματος B'' , που αντιστοιχεί σε πόλωση B' , φθάνομε στο οριακό ρεύμα διαχύσεως. Αυτή η τιμή μένει σταθερή έως ότου η πόλωση φθάνει την τιμή C' που είναι η τάση αποφορτίσεως των ιόντων H^+ . Μετά το σημείο λαμβάνεται η καμπύλη αποφορτίσεως των H^+ .

β) Εάν η τάση αποφορτίσεως των κατιόντων, E_{Me} , είναι μικρότερη της E_H , η καμπύλη που λαμβάνεται θα είναι ανάλογη με εκείνη του σχ. (19) αλλά το πρώτο τμήμα ABC, θα αντιστοιχεί στην αποφόρτιση του υδρογόνου. Μετά την τιμή του οριακού ρεύματος για τα ιόντα H^+ αρχίζει η αποφόρτιση των μεταλλικών ιόντων.

Άσκηση: Κράμα Cu-Ni πρόκειται να αναλυθεί. Τα κανονικά δυναμικά αναγωγής είναι +0.34 V για τον Cu, και -0.25 V για το Ni.

Απάντηση: Πρώτα αποτίθεται ο Cu σε ένα δυναμικό καθόδου κατά προσέγγιση +0.3 V. Προς το τέλος της αποθέσεως η συγκέντρωση των ιόντων Cu^{++} αρχίζει να ελαττώνεται και για να συνεχισθεί η αποφόρτιση, το δυναμικό της καθόδου θα πρέπει να γίνει αρνητικότερο σύμφωνα με την σχέση:

$$E_C = +0.31 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

Το Ni δεν θα αποτίθεται μέχρις ότου το δυναμικό της καθόδου πέσει αξιοσημείωτα κάτω του -0.25 V το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου Ni/Ni^{++} .

Σε αυτό το δυναμικό η συγκέντρωση των ιόντων Cu^{++} δίνεται από την σχέση:

$$-0.25 = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

ή

$$\log [\text{Cu}^{++}] = - \frac{(0.25 \times 2) - (0.34 \times 2)}{0.059}$$

ή

$$[\text{Cu}^{++}] = 1.10^{-20} \text{ mol/lit}$$

Προφανώς η απόθεση του χαλκού έχει συμπληρωθεί αναλυτικά προ πολλού χωρίς να υπάρχει κίνδυνος συναποθέσεως με το Ni.

Αφού η συγκέντρωση των ιόντων του αποτίθεμένου μετάλλου ελαττούται, το δυναμικό αποθέσεως γίνεται σταθερά πιο αρνητικό. Γι αυτό θεωρείται απαραίτητο τα αντιστρεπτά δυναμικά των μετάλλων να διαφέρουν τουλάχιστον 0,2 V ώστε να επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους.

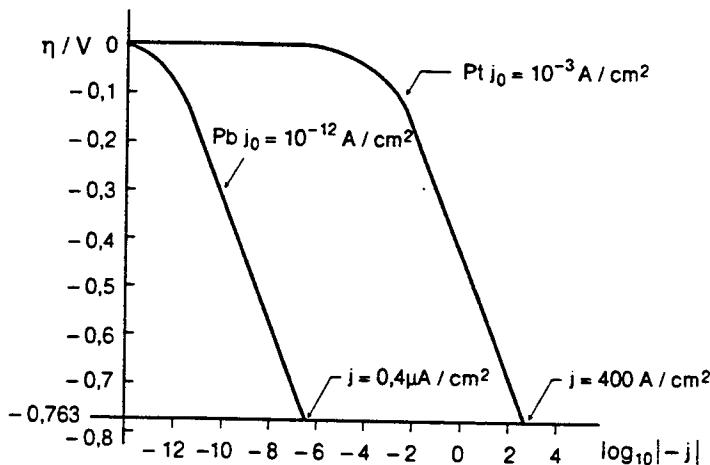
Άσκηση Β: Διάλυμα περιέχει HCl και ZnCl_2 , στο οποίο $a_{\text{H}^+} = 1$ και $a_{\text{Zn}^{++}} = 1$. Το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου Zn/Zn^{++} , στους 25°C είναι -0.76 V. Το ρεύμα ανταλλαγής, j_0 , για τη αποφόρτιση των ιόντων H^+ σε ηλεκτρόδιο Pt, είναι $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$. Είναι δυνατόν να αποτεθεί Zn επί του Pt σε αυτή την θερμοκρασία; $a = 0.434$.

Απάντηση: Αφού η υπέρταση του υδρογόνου επί του Pt είναι σχεδόν μηδέν, τα ιόντα H^+ θα αρχίσουν, πρώτα, να αποφορτίζονται επί του Pt και σε δυναμικό λίγο μικρότερο του μηδενός.

Η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος φαίνεται στο σχήμα 20.

Αφού η υπέρταση του υδρογόνου επί του Pt είναι πολύ μικρά, το δυναμικό ελαττώνεται ελάχιστα καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος.

Όταν πρόκειται να αποτεθεί ο Zn επί του ηλεκτροδίου, το δυναμικό πρέπει να γίνει αρνητικότερο από την τιμή του αντιστρεπτού δυναμικού του Zn/Zn^{++} , που είναι -0.763 V.



Σχήμα 20.

Σύμφωνα με την εξίσωση (39a)

$$-j = j_0 e^{-azF\eta / RT} = 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2} e^{-(0.434) 96500 (-0.763) / 8.314 \times 298}$$

$$= 400 \text{ A.cm}^{-2}$$

η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για να φέρει το δυναμικό, σε μία τιμή κάτω του -0.763 V , ώστε να αρχίσει η απόθεση του Zn , είναι υπερβολικά μεγάλη, ώστε πρακτικά είναι αδύνατον να αποτελεθεί ο Zn επί του Pt .

Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος είναι τελείως διαφορετική, αν ως κάθοδος χρησιμοποιηθεί ηλεκτρόδιο Pb . Η υπέρταση του υδρογόνου επί του Pb είναι -0.67 V και το ρεύμα ανταλλαγής των H^+ επί του Pb είναι $10^{-12} \text{ A.cm}^{-2}$.

Στην κάθοδο πρώτα θα εκλύεται H_2 . Εν συνεχείᾳ πολύ μικρή πυκνότητα ρεύματος ($-0.4 \mu\text{A.cm}^{-2}$) απαιτείται για να φέρει το δυναμικό στην τιμή -0.763 V ώστε να αποτελεθεί ο Zn .

Ανοδική πορεία - Αποφόρτιση ανιόντων

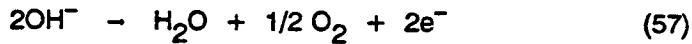
Οι ανοδικές πορείες αποφόρτισεως ανιόντων είναι γενικά περίπλοκες, γιατί τα προϊόντα αποφόρτισεως είναι συνήθως ασταθή μόρια ή ρίζες.

Υπάρχουν βέβαια λίγες εξαιρέσεις όπως τα αλογονοϊόντα Cl^- , Br^- και I^- , τα οποία αποφόρτίζονται με το αντιστρεπτό τους δυναμικό.

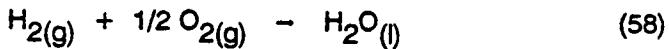
Η αποφόρτιση διμούρων των ιόντων OH^- γίνεται με πολύπλοκο μηχανισμό. Η έκλυση του οξυγόνου είναι μία από τις θεμελιώδεις ανοδικές πορείες, στην ηλεκτροχημεία. Είναι άκρως μή αντιστρεπτή πορεία όπως μπορεί κανείς να

υποθέσει από τις μεγάλες υπερτάσεις που εμφανίζονται στα περισσότερα ηλεκτρόδια ακόμη και σε χαμηλές πικνότητες ρεύματος.

Η έκλυση του O_2 γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση αποφορτίσεως των ιόντων OH^-



Το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου οξυγόνου υπολογίζεται από το στοιχείο υδρογόνου-οξυγόνου Pt, $H_2(g)$ | υδατικό διάλυμα, H^+ | $O_2(g)$, Pt θερμοδυναμικά. Για το στοιχείο αυτό η αντίδραση ισορροπίας είναι



$\Delta G^* = -56700$ cal, στους $25^\circ C$ και

$$E_C^* = -\frac{\Delta G^*}{nF} = \frac{-56700}{2 \times 96500 \times 0.239} = 1.229 V \quad 1V \times C = 0.239 cal$$

άρα

$$E_C = E_{O_2, H^+}^* = 1.229 V \quad (59)$$

για $a_{H_2O} = 1$ και $a_{H^+} = 1$.

Για $P_{O_2} = 1$ atm το δυναμικό του ηλεκτροδίου O_2 για οποιαδήποτε συγκέντρωση ιόντων H^+ θα είναι

$$\begin{aligned} E_{O_2, H^+} &= E_{O_2, H^+}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \\ E_{O_2, H^+} &= 1.229 + 0.059 \log a_{H^+} \end{aligned} \quad (60)$$

από την σχέση $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$

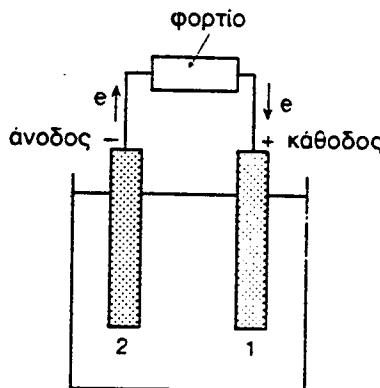
$$\begin{aligned} E_{O_2, H^+} &= E_{O_2, OH^-} = 1.229 + 0.059 \log \frac{K_w}{a_{OH^-}} = \\ &= 1.229 + 0.059 \log 10^{-14} - 0.059 \log a_{OH^-} \end{aligned}$$

$$E_{O_2, OH^-} = 0.401 - 0.059 \log a_{OH^-} \quad (61)$$

Επομένως

$$E_{O_2, OH^-}^* = 0.401 V \quad (62)$$

Ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ενέργειας (Γαλβανικό στοιχείο)



Σχήμα 21.

Ας θεωρήσουμε δύο μεσεπιφάνειες 1 και 2 με δυναμικά ισορροπίας $\Delta\Phi_{e(1)}$ και $\Delta\Phi_{e(2)}$ αντίστοιχα, και με $\Delta\Phi_{e(2)} < \Delta\Phi_{e(1)}$.

Αν συνδεθεί το σύστημα με εξωτερικό φορτίο (σχ. 21) τότε από το ηλεκτρόδιο 2 θα φεύγουν ηλεκτρόνια προς το φορτίο. Στο ηλεκτρόδιο αυτό θα υπερισχύσει το φαινόμενο της οξειδώσης και στην μεσεπιφάνεια του με τον ηλεκτρολύτη, θα περνά καθαρό ανοδικό ρεύμα

$$j_2 = j_{a(2)} - j_{c(2)}$$

και η Butler-Volmer για το ηλεκτρόδιο 2 θα είναι

$$j_{(2)} = j_{o(2)} [e^{(1 - a(2)) zF\eta(2) / RT} - e^{-a(2) zF\eta(2) / RT}]$$

Για να επικρατεί ένα καθαρό ανοδικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο, ο πρώτος όρος στην παραπάνω εξίσωση που προκύπτει από ρεύμα οξειδώσεως, πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον δεύτερο όρο, που προκύπτει από ρεύμα αναγωγής στο ίδιο ηλεκτρόδιο. Αυτό απαιτεί η υπέρταση να είναι θετική.

Αλλά

$$\eta(2) = \Delta\Phi_{(2)} - \Delta\Phi_{e(2)} = E_{(2)} - E_{e(2)} \quad (63)$$

όπου $\Delta\Phi_{(2)}$ και $\Delta\Phi_{e(2)}$ είναι οι απόλυτες Galvani διαφορές δυναμικού, μέσω της μεσεπιφάνειας, όταν διέρχεται ρεύμα i και σε κατάσταση ισορροπίας αντιστοίχως, και $E_{(2)}$ και $E_{e(2)}$ τα αντίστοιχα δυναμικά ηλεκτροδίων.

Επομένως (αφού $i > 0$)

$$E_2 > E_{e(2)} \text{ για } j_a(2) > j_c(2)$$

Αυτό σημαίνει ότι η ροή ρεύματος μέσω του εξωτερικού φορτίου, κάνει το δυναμικό της ανόδου (ηλεκτρόδιο 2) να παίρνει θετικότερη τιμή (σχ.22)

Ομοίως για την κάθοδο (ηλεκτρόδιο 1) η συνθήκη για καθαρή αναγωγή θα είναι $\eta < 0$, οπότε επικρατεί ο δεύτερος όρος της εξισώσεως Butler-Volmer που αντιστοιχεί στο $j_c(1)$ και κατά συνέπεια

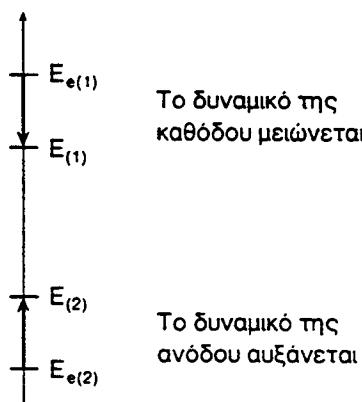
$$j_c(1) > j_a(1), \quad E_1 < E_{e(1)}$$

και

$$\eta_1 = \Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_{e(1)} = E_1 - E_{e(1)} \quad (64)$$

Επομένως για να περάσει ρεύμα μέσω του εξωτερικού φορτίου, το δυναμικό του ηλεκτρόδιου 1, πρέπει να γίνει αρνητικότερο (σχ. 22). Ενώ σε θέση ισορροπίας, το ηλεκτρόδιο που τείνει να γίνει δέκτης e^- (άνοδος) είναι αρνητικό σε σχέση με το ηλεκτρόδιο που τείνει να γίνει πηγή e^- (κάθοδος).

Θετικό δυναμικό



Σχήμα 22.

Αποτέλεσμα τα δυναμικά των δύο ηλεκτρόδιων πλησιάζουν μεταξύ τους: Το δυναμικό ενός γαλβανικού στοιχείου, ελαττώνεται με την διέλευση ρεύματος μέσω του στοιχείου.

Η τάση του στοιχείου, E_C , θα είναι, βάσει των εξισώσεων (63) και (64)

$$\begin{aligned} E_C &= E_1 - E_2 = (E_{e(1)} + n_1) - (E_{e(2)} + n_2) \\ &= [E_{e(1)} - E_{e(2)}] + (n_1 - n_2) \end{aligned} \quad (65)$$

Αν θέσσομε

$$\text{τότε } E_e = E_{e(1)} - E_{e(2)} = E_e \text{ (καθόδου) } - E_e \text{ (ανδρου) } \quad (66)$$

$$E_c = E_e + \eta_1 - \eta_2 \quad (67)$$

Εάν λάβομε υπ' όψιν την πτώση δυναμικού μέσα στο διάλυμα και την υπέρταση εκ διαφοράς συγκεντρώσεως τότε

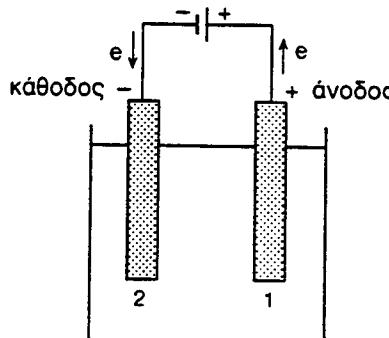
$$\text{όπου } E_c = E_e + \eta_1 - \eta_2 - iR \quad (68)$$

$$\eta_1 = \eta_a(1) + \eta_c(1) \quad \text{και} \quad \eta_2 = \eta_a(2) + \eta_c(2)$$

Οι δείκτες α και c αναφέρονται σε υπέρταση ενεργοποίήσεως και υπέρταση συγκεντρώσεως.

Σε ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ενεργείας πάντοτε $E_c < E_e$.

Ηλεκτροχημικό σύστημα παραγωγής ουσιών (ηλεκτρολυτικό στοιχείο)



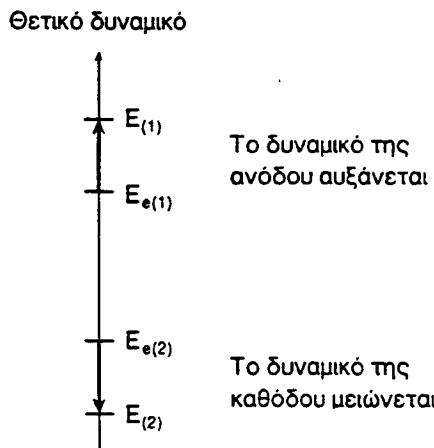
Σχήμα 23.

Ας θεωρήσουμε το ηλεκτροχημικό σύστημα του σχήματος 23 συνδεδεμένο με εξωτερική πηγή. Το ηλεκτρόδιο 2, θα τροφοδοτείται με ηλεκτρόνια από την πηγή, άρα το ηλεκτρόδιο αυτό θα υπερισχύει το φαινόμενο της αναγωγής, δηλαδή το ηλεκτρόδιο θα είναι η κάθοδος.

Για να επικρατεί καθαρό καθοδικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο 2, ο δεύτερος δρός της Butler-Volmer είναι πολύ μεγαλύτερος του πρώτου, δηλαδή $\eta_2 < 0$, $j_{c(2)} > j_{a(2)}$ και $E_2 < E_{e(2)}$ (σχ. 24).

$$\eta_{(2)} = \Delta\Phi_{(2)} - \Delta\Phi_{e(2)} = E_{(2)} - E_{e(1)} \quad (69)$$

Το ηλεκτρόδιο που λειτουργεί σαν πηγή ε- (κάθοδος) αποκτά αρνητικότερο δυναμικό ($E_2 < E_{e(2)}$) σχήμα 24.



Σχήμα 24.

Στο ηλεκτρόδιο 1 για να επικρατεί καθαρό ανοδικό ρεύμα (οξείδωση) θα πρέπει να ισχύει ότι

$$\eta_1 > 0, \quad j_{e(1)} > i_{c(1)} \quad \text{και} \quad E_{(1)} > E_{e(1)}$$

$$\eta_1 = \Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_{e(1)} = E_{(1)} - E_{e(1)} \quad (70)$$

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου που λειτουργεί σαν δέκτης ε- (άνοδος) γίνεται θετικότερο (σχ.24).

Συμπέρασμα: Το δυναμικό του στοιχείου αυξάνεται με το ρεύμα σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

Η τάση του στοιχείου, E_C , θα είναι σύμφωνα με τις εξισώσεις (69) και (70)

$$\begin{aligned} E_C &= E_1 - E_2 = (E_{e(1)} + \eta_1) - (E_{e(2)} + \eta_2) \\ &= E_e + \eta_1 - \eta_2 \end{aligned} \quad (71)$$

όπου

$$E_e = E_{e(1)} - E_{e(2)} = E_e (\text{ανόδου}) - E_e (\text{καθόδου})$$

και αντίστοιχα προς την εξίσωση (68)

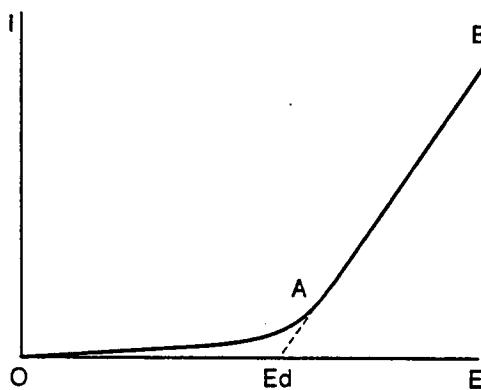
$$E_C = E_e + \eta_1 - \eta_2 + IR \quad (72)$$

όπου

$$\eta_1 = \eta_{a(1)} + \eta_{c(1)} \quad \text{και} \quad \eta_2 = \eta_{a(2)} + \eta_{c(2)}$$

Σε ηλεκτρολυτικό στοιχείο πάντα $E_c > E_e$.

Το σχήμα 25 δείχνει την μεταβολή του ρεύματος με το δυναμικό σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο.



Σχήμα 25.

Το τμήμα OA της καμπύλης αντιστοιχεί σε nonfaradic ρεύμα και οφείλεται σε φόρτιση των μεσεπιφανειών ηλεκτροδίων-διαλύματος. Η τάση E_d στην οποία αρχίζει να περνά faradic ρεύμα αφού υπερνικηθεί και η πτώση τάσεως I_2 - του στοιχείου, ονομάζεται τάση αποσυνθέσεως.

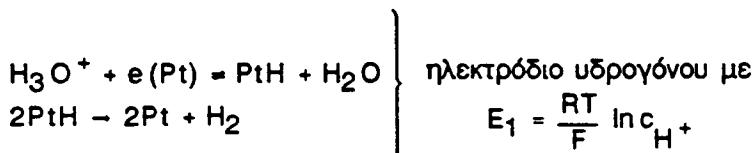
Το πιο απλό σύστημα θα μπορούσε να θεωρηθεί το σύστημα δύο ομοίων ηλεκτροδίων M σε διάλυμα M^+ π.χ. ηλεκτρόδια Cu δια διάλυμα $CuSO_4$. Στην περίπτωση αυτή το V_e της σχέσεως (72) θα είναι μηδέν, οπότε η καμπύλη $E_c = f(i)$ διέρχεται από το σημείο (0,0). Στο ένα ηλεκτρόδιο θα αποτίθεται χαλκός, ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο θα διαλύεται. Βέβαια μέσα στο διάλυμα υπάρχουν και ιόντα H_3O^+ , OH^- , SO_4^{2-} που θα φθάνουν στη μεσεπιφάνεια. Ενώ όμως η μεσεπιφάνεια Cu/Cu^{++} είναι μη πολώσιμη η μεσεπιφάνεια Cu/H_3O^+ ή OH^- ή SO_4^{2-} είναι πολώσιμη, δηλαδή τα ιόντα αυτά δεν μπορούν να την διασχίσουν. Όσο το δυναμικό αυξάνει η μεσεπιφάνεια Cu/H_3O^+ για παράδειγμα, αρχίζει να γίνεται μή πολώσιμη μετατρεπόμενη σε $Cu/H/H_3O^+$ έτσι πέρα από κάποιο δυναμικό γίνεται και εναπόθεση χαλκού και έκπλωση υδρογόνου.

Η εναπόθεση των ιόντων M^+ στο μέταλλο M εξαρτάται όχι μόνο από τις υπερτάσεις ενεργοποιήσεως και συγκεντρώσεως, αλλά και από την υπέρταση εναποθέσεως που προέρχεται από την κρυσταλλική δομή του μετάλλου. Το θέμα αυτό εκφεύγει από το σκοπό αυτής της μελέτης.

Ας θεωρήσουμε δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου, Pt, βυθισμένα σε αραιό διάλυμα H_2SO_4 . Στο διάλυμα αυτό υπάρχουν τα ιόντα H_3O^+ , OH^- και SO_4^{2-} . Οι δημιουργούμενες μεσεπιφάνειες Pt/H_3O^+ (ή OH^-/SO_4^{2-}) είναι πολώσιμες. Αν τώρα συνδεθούν τα δύο ηλεκτρόδια με μια πηγή συνεχούς τάσεως, τότε θα περάσει στιγμαία κάποιο ρεύμα, το ρεύμα φορτίσεως και οι μεσεπιφάνειες θα αποκτήσουν τη δομή που αντιστοιχεί στο δυναμικό που εφαρμόσθηκε.

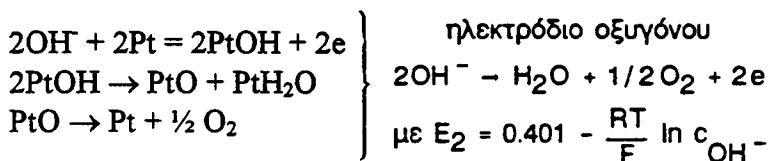
Αυξάνοντας το δυναμικό η μεσεπιφάνεια Pt/H_3O^+ αρχίζει να γίνεται μή πολώσιμη μετατρέπομενη σε Pt/H_2O δηλαδή επιτρέπει την δίοδο του ρεύματος. Βέβαια και χωρίς δυναμικό είναι δυνατό (στατιστικά) μερικά ιόντα να διασχίσουν την μεσεπιφάνεια γι' αυτό στην πράξη δεν υπάρχει 100% πολώσιμη μεσεπιφάνεια.

Για τον λευκόχρυσο είναι παραδεκτό ότι γίνεται η αντίδραση



Το υδρογόνο λόγω διαχύσεως απομακρύνεται από το ηλεκτρόδιο κι έτσι καταστρέφεται η μεσεπιφάνεια. Ένα μικρό όμως ρεύμα είναι αρκετό ώστε να αναπληρώνει το υδρογόνο.

Αυξάνοντας περαιτέρω το δυναμικό η μεσεπιφάνεια Pt/OH^- μετατρέπεται σε $Pt/O/OH^-$



Έτσι όταν η τάση γίνει ίση με

$$E_e = E_2 - E_1 = 0.401 - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} c_{OH^-} = 1.229 V$$

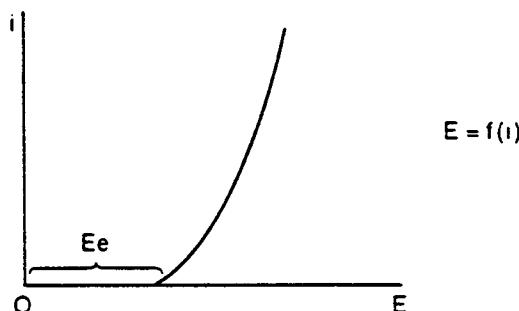
μεσεπιφάνειες μετατρέπονται και οι δύο σε μή πολώσιμες.

Πέραν της τιμής αυτής θα διέρχεται ρεύμα σύμφωνα με την σχέση 72.

Αν στο διάλυμα υπάρχουν και ιόντα Br^- τότε η μεσεπιφάνεια Pt/Br^- μετατρέπεται σε χαμηλότερο δυναμικό μή πολώσιμο από ότι η Pt/OH^- και η δίοδος του ρεύματος γίνεται για $E_c > E_e$ όπου

$$\begin{aligned} E_e &= E_{Br/Br^-}^* - \frac{RT}{F} \ln c_{Br^-} - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} = \\ &= 1.07 - 0.059 \log c_{H^+} c_{Br^-} \end{aligned}$$

Αν στο διάλυμα υπάρχουν διάφορα είδη ιόντων κάθε ιόν θα αποπολώνει το τηλεκτρόδιο λευκοχρύσου σε κατάλληλο δυναμικό. Στην κάθοδο η αναγωγή θα γίνεται κατά την τάξη του αυξανομένου δυναμικού οξειδώσεως. Στην άνοδο θα γίνεται κατά την τάξη του ελαττουμένου δυναμικου οξειδώσεως.



Σχήμα 26.

Βιβλιογραφία

- "Modern Electrochemistry", J. Bockris and A Reddy (Plenum Press, 1970).
- "Physical Chemistry", P.W. Atkins (Oxford University Press, 1990).
- "Electrochemistry" G. Milazzo (Elsevier Publishing Company, 1963).
- "Physical Chemistry" G.W. Castellan (Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc. 1983).