

METODO ELEKTROKIMIKOAK (I)

JOSE MARI FLORTZA

POLIMEROEN KIMIKA-FISIKAKO DEPARTAMENTUA. KIMIKA-FAKULTATEA

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

PK. 1072, ALTZA, DONOSTIA, EUSKAL HERRIA

SUMMARY: The aim of this essay is to give a general view of the electrochemical methods. First of all the basic physical and chemical principles of the electrochemical methods are given and then a short description of some of those methods is given.

Among these basic principles the dependence of the electrochemical reaction velocity on some different factors as diffusion, convection, material transport and electron transfer is studied. After this brief description of electron transfer kinetics polarization curves and intensity/potential curves and their origin are given. In experimental obtainment of intensity/potential curves two and three electrodes circuits are described.

In the last part of this review some of the electrochemical methods as Voltamperometry, Polarography, Amperometry, Controlled Potential Coulombometry, Potentiometry and Constant Intensity Coulombometry are described.

Metodo elektrokimikoak metodo instrumentalen edo beste batzuren esanez metodo fisiko-kimikoen barruan sar daitezke. Metodo instru-

mentalak, izenak berak dioenez, material sofistikatu samarrak erabiltzen dituztenak dira; bai na denek, metodo instrumentalek

nahiz fisiko-kimikoek, gauza aman komun bat dute: hain zuzen ere, denak propietate fisiko-kimikoetan oinarritzen direla. Horregatik, batzuk, metodo instrumentalak esan beharrean, metodo fisiko-kimikoak esaten diete.

Metodo elektrokimikoak substantzien zenbait propietate elektrokimikotan oinarritzen dira. Propietateon behaketaren bidez, normalean, analisi kuantitatibora iristen da.

Behatzen den propietate elektrokimikoa kontzentrazioaren funtzio da, eta funtzio hori hiru motatakoa izan daiteke:

a) Funtzio lineala, jatorritik pasatzen dena:

$$P = kC$$

b) Funtzio lineala jatorritik pasatzen ez dena:

$$P = a + kC$$

c) Beste kasu batzutan funtzio logaritmikoa da, Nernst-en ekuazioan bezala adibidez. P hori propietatea da, eta C kontzentrazioa.

propietate elektrokimikoak

Metodo elektrokimikoak propietate elektrokimikoen behaketan datza; baina, zeintzu dira propietate elektrokimikoak?. Ritan sailka daitezke:

- a) Elektroi-trukaketa suposatzen dutenak edo, beste modura esanda, erreakzio elektrokimikotan oinarritzen direnak.
- b) Beste propietateak: konduktibitatea, konstante dielektrikoa, etab. Inportanteenak, gehienik erabiltzen direlako eta aplikazio handiena dutelako, lehen dabilikoak dira: beroiek izango dira hemen ikusiko direnak.

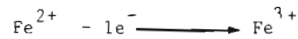
metodo elektrokimikoak

Metodoak ere behatzen diren propietateen arabera sailkatzen dira:

- | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| A) Elektroi-trukaketa dagoenean, edo erre-akzio elektrokimikoetan oinarritutakoak | a) Flektrolisirik ez dagoenean, edo dagoenean oso txikia denean | 1) Voltamperometria eta polarografia |
| | | 2) Amperometriak |
| B) Elektroi-trukaketa ez dagoeneko metodoak | b) Elektrolisi osoa edo koantitatiboa dagoenean | 3) Potentziometriak |
| | | 4) Potentzial kontrolatuzko Coulombimetriak |
| | 7) Konduktibimetria edo frekuentzia baxuko konduktibimetria | 5) Intentsitate konstantezko Coulombimetriak |
| | 8) Oszilometria edo frekuentzia altuko konduktibimetria | 6) Elektrohauspeaketa |
| | 9) Konstante dielektrikoen neurriak | |

Amaitzeko, diogun polarografia voltamperometria mota bat dela, baina asmatu zen lehenbiziko voltamperometria delako beti ere bereziko aipatzen da.

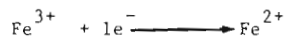
Oxidazioa. Elektroi-galera gertatzen denean oxidazioa izan dela esaten da:



erreakzio elektrokimikoak

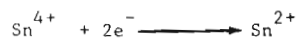
Erreakzio elektrokimikoen oinarria, erredox erreakzioena bezalaxe, elektroi-trukaketa da. Hori negatik, biak bereizi beharra da go.

Erredukzioa. Elektroiak irabazten direnean, fenomenoari erredukzioa deritzo:



Oxidatzailea, elektroiak hartzen dituenari esaten zaio. Kasu honetan, adibidez,

Ezer baino lehen zenbait konzeptu emango dira:



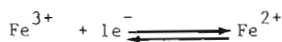
Sn^{4+} oxidatzailea da.

Erreduktorea, elektroiak gal-
tzen dituenari esaten zaio.



Sn^{2+} erreduktorea da.

Erredox sistema. Edozein oxida-
tzailerri erreduktorea daokio:



Fe^{3+} oxidatzaileari Fe^{2+} erreduktore
da. Oxidatzaile eta erreduktore
horiek konjokatuak direla esaten
da. Fe^{2+} delakoa Fe^{3+} oxidatzailearen
erreduktore konjokatu da, eta
alderantziz. Oxidatzaileak eta
bere erreduktore konjokatuak erredox
sistema osostzen dute. Beraz
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ erredox sistema da. Berdin
 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ beste sistema bat da.

Erredox erreakzioa bi sistemaren
artean gertatzen den elektroitrukaketa
da. Adibidez, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ eta
 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ sistemen arteko erreakzioa:
 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
erredox erreakzioa da.

Erreakzio elektrokimikoa. Elektroitrukaketa
sistemaren eta edozein elektrodoren
artean gertatzen

denean erreakzio elektrokimikoa
dugu:



Elektrodoak ez du erredox erreakzioan
parte hartzen eta elektroiak garraiatu
besterik ez ditu egiten.

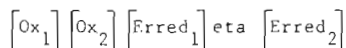
erreakzio elektrokimikoak gertatzeko behar diren baldintza termodinamikoak

Hasteko erredox erreakzioen termodinamika
kontsideratu da, ondoren erreakzio
elektrokimikoak kontsideratzeko.

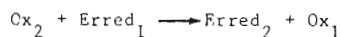
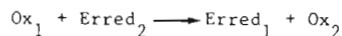
Disoluziotan bi sistema hauek daude:

- 1) sistema: $\text{Ox}_1 + e^- \rightleftharpoons \text{Erred}_1$
- 2) sistema: $\text{Ox}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Erred}_2$

Espezie bakoitza kontzentrazio
hauetan:



bi erreakzio hauek gerta daitezke:



Zein erreakzio gertatuko den jakiteko bi sistemen potentzialak kalkulatu behar dira.

$Ox_1/Erred_1$ sistemaren potentziala, Nernst-en ekuazioa aplikatuz hauxe da,

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Erred_1}}$$

$$= E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Y_{Ox_1}}{Y_{Erred_1}} + RT \ln \frac{|Ox_1|}{|Erred_1|}$$

$$E_1 = E_1^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_1]}{[Erred_1]}$$

- E_1° sistemen potentzial normala da.
- R gasen konstantea.
- T temperatura absolutua
- n trukutzen den elektroikopurua
- F Faraday-a
- a_{Ox_1} 1) sistemen oxidatzailearen aktibitatea
- a_{Erred_1} 2) sistemen erreduktorearen aktibitatea
- Y_{Ox_1} 1) sistemen oxidatzailearen aktibitate-koefizientea
- Y_{Erred_1} 1) sistemen erreduktorearen aktibitate-koefizientea
- $[Ox_1]$ era oxidatuaren kontzentrazioa
- $[Erred_1]$ era erreduzituaren kontzentrazioa.
- $E_1^{\circ'}$ sistemen potentzial formala

Normalean E_1° eta $E_1^{\circ'}$ berdintsuak dira.

$Ox_2/Erred_2$ sistemaren potentziala berdin kalkulatzeko da:

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Erred_2}} \cong$$

$$= E_2^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]}{[Erred_2]}$$

Bi sistemen potentzialak eza gutuz gero, erreakzioa nora abiatuko den jakin daiteke: Potentzial altuena duen sistemen oxidatzaileak oxidatu egingo du potentzial baxuena duen sistemen erreduktorea.

Honela bada:

$E_1 > E_2$ bada, erreakzioa honelaxe izango da:



$E_1 < E_2$ bada:



$E_1 = E_2$ bada, oreka dago bi sistemen artean:



Lehendabiziko kasuan, adibidez erreakzioa aurreratu ahala, Nernst-en ekuazioaren arabera, E_1 txikiagoa egiten da eta E_2 handiagoa, biak berdindu arte. Orduan oreka lortu da, eta ez da erreakziorik gertatzen.

Erreakzio elektrokimikoetan antzera gertatuko da; disoluziotan sistema hau badugu:



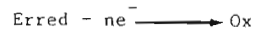
Beraren potentziala, oreka-potentziala hain zuzen, hauxe izango da:

$$E_{\text{oreka}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{erred}}} = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Erred}]}$$

Sistema dagoen disoluziotan metal geldoa, platinoa adibidez, sartzen bada, bi joera ikusten dira: alde batetik sistemaren oxidatzailerak elektrodetik elektroiak hartzeko joera du:



eta bestalde, erreduktoreak elektroiarri elektroiak emateko joera du:



Oreka iristen denean, elektrodoaren potentziala sistemaren berdina da:

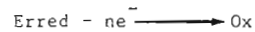
$$E_e = E_{\text{oreka}}$$

$$E_e = \text{elektrodoaren potentziala}$$

$$E_{\text{oreka}} = \text{sistemaren oreka-potentziala}$$

Erreakzioa alde batera ala bestera abia arazi nahi bada, nahita nahiezkoa da elektrodoaren potentziala aldatzea. Horrela bada:

$E_e > E_{\text{oreka}}$ egiten bada oxidazio anodikoa gertatzen da:



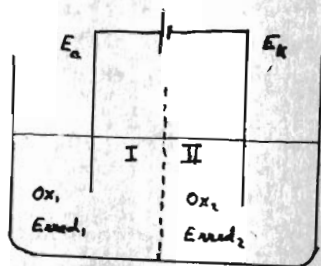
$E_e < E_{\text{oreka}}$ egiten bada erredukzio katodikoa dago:



Erreakzio biak erreakzio elektrokimikoak dira.

Nahiz erredukzioa zein oxidazioa gertatu, behar-beharrezkoa da beste sistema bat egotea (elek

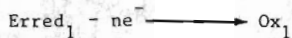
trodoo ez dena), elektroiak har-
tu ala eman egiten dituen. Ikus
1. irudian nola egin daitekeen
hori.



1. Irudia

Ontzia pareta erdiiragazkor
batez bi zatitan erdibitua dago.
Batean elektrodo batekin, gure
kasuan anodoa, $Ox_1/Erred_1$ siste-
ma dago; eta bestean beste elek-
trodoarekin (katodoa) $Ox_2/Erred_2$
sistema.

I konpartimendua. Hemen, oxidazioa
gertatzea nahi bada:



Hauxe da bete behar den bal-
dintza:

$$E_a > E_1$$

E_a anodoaren potentziala da.
Lehen konpartimendu honetan, bada,

II konpartimendua. Lehen konparti-
menduan oxidazioa gertatzen ba-
da, bigarrenean erredukzioa:



gertatuko da. Horretarako $E_2 > E_k$
. E_k katodoaren potentziala da.

Prozesu biak batera gerta dai-
tezen, baldintza biak bete behar
dira:

$$E_a > E_1 \quad \text{oxidazioa gerta dadin}$$

$$\underline{-E_k > -E_2} \quad \text{erredukzioa izateko}$$

$E_a - E_k > E_1 - E_2$ sistema osoan baldin-
tza hau betetzen ba-
da, prozesu biak ger-
tatuko dira eta prozesuari elektro-
lisia esaten zaio.

Bi ohar erreakzio elektrokimi-
koekin hukatzeke:

Ri konpartimenduak aldentzeko
erabiltzen den pareta erdiiragaz-
korra behar-beharrezkoa da, beste
la erredox erreakzio normala ger-
tatuko bait litzateke, eta ez
erreakzio elektrokimikoa.

Bi elektrodoen artean poten-
tzial diferentzia bat aplikatu be-
harrean, zirkuitua itxi besterik
egiten ez bada, orduan pila lor-

tzen da eta ez da elektrolisirik gertatzen.

erreakzio elektrokimikoen abiadura

Erredox erreakzioak ez bezala, hauek homogenoak baitira, erreakzio elektrokimikoak erreakzio heterogenoak dira. Erreakzio elektrokimikoak oso-osorik elektrodoaren azalera produzitzen da. Hala ere, prozesu osoa bi etapatan sailka daiteke:

1. Lehenengoan materiaren (ioiena hain zuzen) garraiatzea gertatzen da, disoluzioaren bihotzetik elektrodoraino.

2. Bigarren etapa elektroli-transferentziarena da. Hau izango litzateke benetako erreakzio elektrokimikoa. Hau elektrodoan gertatzen da.

Bi etapa hauek bata bestearen ondoren gertatzen dira, eta horregatik erreakzio osoaren abiadura polikien gertatzen den etaparen menpekoa izango da.

Lehen etapa, materiaren garraiatzea, faktore askoren menpekoa da: temperatura, kontzentrazioa, eraginketa, etab.

Bigarren etapa, berriz, erredox sistema/elektrodo sistemaren karakteristika da eta ez da erraz aldatzen.

Erreakzio elektrokimikoaren abiadura, beraz, bi abiaduraz osotuta dago: transferentziabiadura = $v_{\text{transf.}}$ eta garraiatzeabiadura = v_{garraio} .

$v_{\text{transf.}}$ altua bada, abiadura osoa, v_{O} , v_{garraio} -aren menpekoa da.

$v_{\text{transf.}}$ baxua bada, v_{O} , $v_{\text{transf.}}$ -aren menpekoa da.

Transferentziabiadurak $v_{\text{transf.}}$ erreakzio osoaren abiadura kontrolatzen duenean elektrodozko kontrol zinetikoa dagoela esaten da.

materiaren garraiatzea

Materiaren garraiatzea hiru modutan gertatzen da:

- a) Difusioa. Kontzentrazio-aldakuntzak dardenean azaltzen da. Horregatik ez da soilik erreakzio elektrokimikoetan azaltzen.
- b) Konbektzioa. Dentsitate-aldakuntzak edo agitazioa dagoenean

azaltzen da, konbektzioak espezie guztietan aktuatzen du.

- c) Migrazioa edo elektromigrazioa. Ereku elektrikoaren barruan partikula kargatuak daukenez gertatzen da. Ereku elektrikoaren elektrodoen artean sortzen da. Ioietan eragina du.

a) Difusioa: Difusioa, kontzentrazio-aldakuntzak daudenean sortzen da. Garraiatze-abiadura, difusioz, hone-laxe adierazten da:

$$\frac{dN}{dt} = S \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

N garraiatzen den mol-kopurua, grammoak edo edozein unitate.

d denbora.

s garraiatzea gertatzen den sekzioaren azalera

D difusio-koefizientea. Hau garraiatutako substantziaren karakteristika da.

$\frac{\partial C}{\partial x}$ kontzentrazio-gradiente, garraiatzearen norantzan.

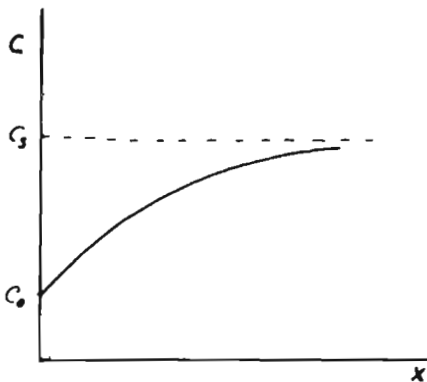
Ekuazioak, horrela ikusita, oso sinplea dela dirudi, baina kontutan eduki behar da $\frac{\partial C}{\partial x}$ kontzentrazio gradiente ez dela konstantea, x aldagaiaren funtzioa baizik:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = f(x)$$

Funtzioaren eitea 2. irudian azaltzen denaren antzekoa da. C_s espeziearen kontzentrazioa da disoluzioaren bihotzean eta elektrotodetik urrun. x elektrodorako distantzia da x=0 denean elektrodoaren azalera bertan gaude eta espeziearen kontzentrazioa C_0 da.

Kontzentrazioaren profila eza-gutuz gero difusio-abiadura jakin daiteke elektrotodetik edozein distantziatar, horretarako makurraren malda besterik ez baita kalkulatu behar. Baina profila, teori-koki bederen, oso zaila da kalkulatu hurbilketa bat egiten ez bada.

Nernst izan zen metodo teorikoa proposatu zuena, profila eza gutzeko. Berarentzat, kontzentrazio-aldaketa osoa, C_0 -tik C_s -rairaino, elektrodo inguruko geruza mehe batean gertatzen da. Geruza horri difusioaren geruza limitea edo muga-geruza deritzo eta hortik aurrera, disoluzio aldera, ez da kontzentrazio-gradienterik. Nernst-en teoriaren arabera sortzen den makurra 2. irudian dago.



2. Irudia

Difusioaren muga-geruzaren lodiera δ da.

Nernst-en teoriarekin

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C_s - C_0}{\delta}$$

Kontzentrazio-gradientea muga-geruzatik kanpo zero da.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x > \delta} = 0$$

Garraiatze-abiadura muga-geruzan:

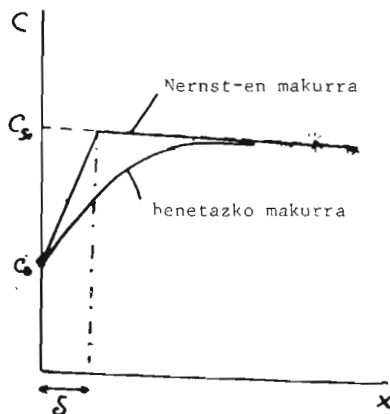
$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{x=0} = S \cdot D \frac{C_s - C_0}{\delta}$$

Zirkuituan zehar pasatzen den korrante elektrikoaren intentsitatea ondoko hauxe izango da:

$$i = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{x=0} \cdot n \cdot F$$

$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{x=0}$ delakoaren unitateak mol/seg. da.

n garraiatzen den elektroio-kopurua, edo baliokide-kopurua mol bakoitzeko. Unitateak: baliok/mol.



3. Irudia

F Faraday-a da, eta beraren unitateak: Coulomb/baliok.

Beraz, intentsitatearen unitateak ampereak dira.

Eta zirkuituan zehar pasatzen den korrante elektrikoa hauxe:

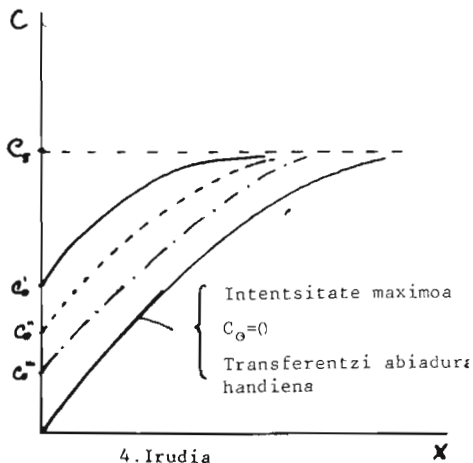
$$i = \frac{n F S D}{\delta} (C_s - C_0)$$

Hemen n, F, S, D eta δ konstanteak dira sistema eta baldintza konstanteetan, beraz:

$$i = K_D (C_s - C_o)$$

Materiaren transferentzi konstantea non K_D baita materiaren transferentzi koefizientea.

C_o da aldagai bakarra, intentsitatea beraren menpeko dena, C_s konstantea baita, baita ere, denbora luzean. Baina C_o transferentzi abiaduraren menpeko da beraz, azken finean, korrontearen intentsitatea transferentzi abiaduraren menpeko izango da. Zenbat eta hantziagoa izan transferentzi abiadura txikiagoa izango da C_o eta handiagoa korrontearen intentsitatea. Intentsitate maximoa transferentzi abiadura handienari eta $C_o=0$ delakoari dagokio 4. irudian ikus daitezke zenbait kasu.



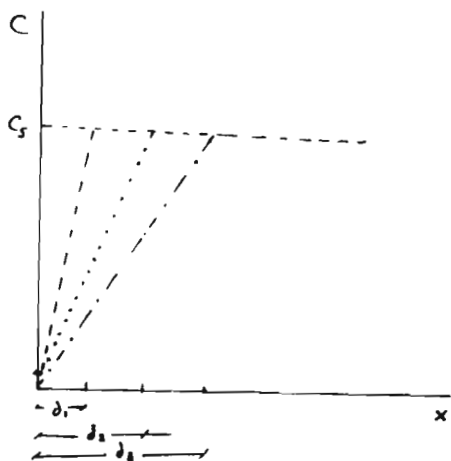
Intentsitate maximoari mugatutako intentsitatea difusio intentsitatea edo difusioaren mugatutako intentsitatea deritzo. Beraren balorea C_o -ri zero balorea emanaz lortzen da:

$$i_d = K_D \cdot C_s = \frac{n F S D}{\delta} C_s$$

Eta hauxe da erlaziorik inportanteena i_d eta C_s erlazionatzen dituen.

Baina oztopo inportantea sortzen da difusio-intentsitatea neurtu nahi denean, hau da, difusio-intentsitatea ez dela konstante mantentzen denboran zehar bai zik eta txikiagoa egiten dela, difusio-geruzaren lodiera, δ , handiagoa egiten delako. Pentsa daiteke ere C_s -k izan dezakeela bere eragina; honela da baina beraren aldaketak, C_s -ren aldaketak hain zuzen, oso txikiak izanik ez du garrantzi handirik.

Difusio-geruzaren lodierak hantzi siera batetan δ , balorea du 5. irudian agertzen den bezala. Esperimentua aurreratu ahala C_s ez da aldatzen baina bai solutuaren kontzentrazioa difusio geruzaren inguruan; honek difusio-geruzaren loditza dakar, irudian azaltzen den bezala.



5. Irudia

5. irudian, kontzentrazio-gradienteak irudikatzen da denboraren aurrean; bertan gradienteak asintotikoki hurbiltzen da zerora.

Gradientearen eta denboraren erlazioa elektrodo laun batentzat hauxe da:

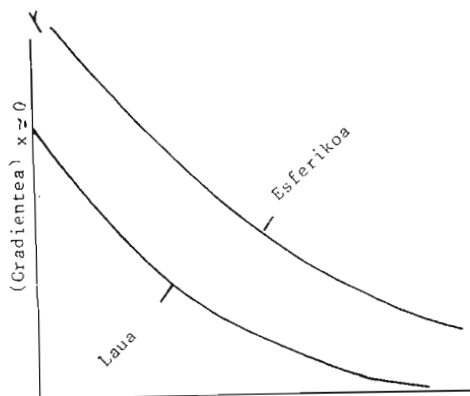
$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C_s}{\sqrt{\pi D t}}$$

Elektrodo esferikoentzat:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=r_0} = C_s \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right)$$

Hau ikusita garbi da difusio intentsitatea, i_d , aldatu egiten dela denboran zehar. Difusio intentsitatea aldatzea oso txarra izan daiteke C_s -aren kalkulaketa egin nahi ha

da. Bi metodo daude oztopoa aurretik kentzeko:



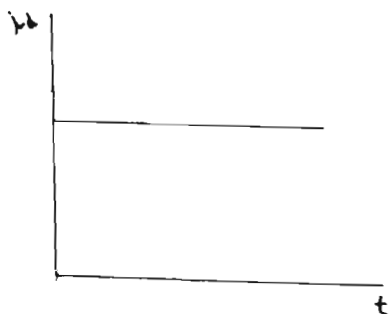
6. Irudia

- Neurriak ipini $i_d \neq f(t)$ gerta dadin. Hau da intentsitateak ez duela izan behar denboraren funtzioa. Horretarako difusio-geruzaren etengabeko eraberritzea eragiten da.
- Egin $i_d = f(t)$ funtzioa, funtzio periodikoa izan dadin. Horretarako difusio-geruzaren eraberritze periodikoa eragiten da.

a) kasuan nola difusio-intentsitatea, i_d , difusio-geruzaren lodieraren, δ , menpeko den, difusio-geruza konstante mantentzea da metodo hauen helburua. Horretarako disoluzioa eragin daiteke edo elektrodoa mugitu. Honekin solutuen urritzea gaitzesten da difu-

sio geruzaren inguruan. Momentu honetan materiaren garraiatzea bi modutan burutzen da: konbektzioz difusio-geruzaren bihotzean eta difusio-geruzaren inguruan, eta difusioz muga-geruzan.

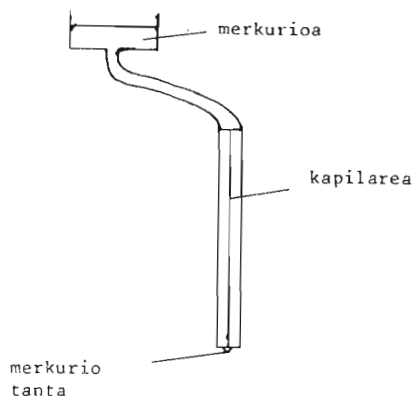
Difusio intentsitatearen errepresentazioak denboraren aurrean zuzena ematen du (7. irudia)



7. Irudia

b) Kasuan $i_d = f(t)$ funtzioa periodikoa izan dadin bi metodo daude:

1.- Lehenbizikoan merkuriozko tanta-elektrodoa erabiltzen da. Elektrodo hori erabiltzen duen metodoari polarografia esaten zaio. Merkuriozko tanta-elektrodoa kapilarea besterik ez da, beraren barrutik merkurio pasatzen dena eta erori tanta modura. Merkuriozko tanta grabetatez erortzen da, elektrodoa baino altuagoa dagoen ontzitik (ikus 8. irud)



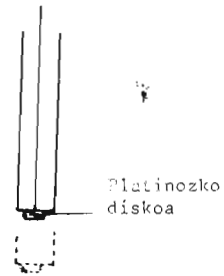
8. Irudia

Merkuriozko tanta grabetatez eta astiro samar hazi egiten da, azkenean eta hartzen duen pisua rengatik erortzeko. Tanta erortzen den abiadura kapilarearen diametroaren menpeko da. Modu honetara elektrodoaren (tanta da elektrodoa) gainazala aldatzen da periodikoki eta nola $i_d = f(S)$ den, difusio-intentsitatea da periodikoki aldatzen dena. 8. irudian agertzen da nola aldatzen den i_d denboraren aurrean. "a" puntuan ez dago tantarik. $S=0$ da eta $i_d=0$. Denbora pasatu ahala tantaren gainazala, S , handiagoa egiten da, "b" puntura iritsi arte. Momentu horretan tanta askatu egiten da eta bapatean $S=0$ egiten da atzera ere. "c" puntuan dago orduan eta elektrodoa berriro hasten da.

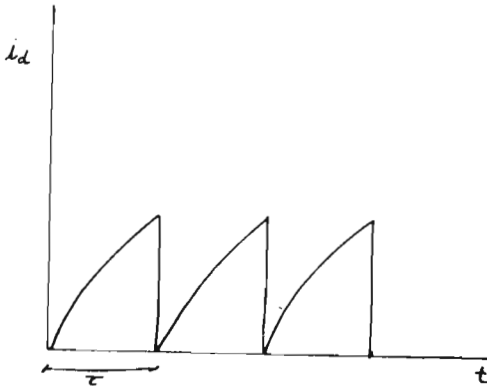
Ikusten den bezala i_d denbora ren funtzio periodikoa da. Metodo hau gainazal aldakorreko metodoa da, gainazala aldatu egiten delako.

2.- Bigarren metodoa funtzioa periodikoa egiteko gaur guarkoa da. Gainazal konstanteko metodoa da. Eta periodikoki aldatu egiten dena difusio geruza da. Erabiltzen den elektrodo platinozko diskoa da. Kolpe periodiko batzuz elektrodo, gora eta behera, periodikoki mugitzea lortzen da, honela elektrodo inguruan dagoen difusio-geruza eraberritu egiten da. i_d delakoaren erreputazioa denboraren periodikoa da.

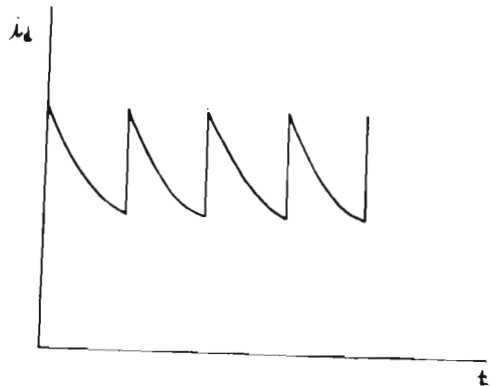
Prozesua A puntuan hasten da. Difusio-geruzaren lodiera handiagoa egiten delako difusio-intentsitatea txikiagoa egiten da. B puntuan eta hortik aurrera periodikoki kolpea ematen zaio elektrodoari. Kolpearen eraginez elektrodo lekuz aldatzen da, difusio-geruza zeharo eraberrituz (C puntua) berriz zikloa hasiz (ikus 10. irudia).



9. Irudia



9. Irudia



11. Irudia

b) Migrazioa: Orain arte bi modu ikusi dira, materia garraiatu egin daitekeenak: difusioa eta konbektzioa. Eremu elektrikoaren barruan ioiak edo espezie kargatuak daudenean, migrazioa gertatzen da. 10. irudian ikusten den bezala disoluzioaren bihotzean ioiak migrazioz mugitzen dira, baina elektrodo inguruan dagoen difusio-geruzan ioiak difusioz eta migrazioz mugitzen dira.

Baina diferentzia zera da, hain zuzen ere, migrazioz ioi guztiak garraiatzen direla, baina difusioz erreakzionatu egiten dutenak soilik, hau da, ioi elektroaktiboak soilik.

i = kanpo-zirkuitutik doan intentsitatea bada,

$i \cdot t_i$ = "i" ioiak garraiatzen duen korrontearen parte da.

t_i "i" ioiaren garraiatze-indizea izanik.

Gainera, z_i = ioiaren karga kopurua bada,

$$\frac{i \cdot t_i}{z_i}$$

denbora, unitateko garraiatzen den ioi kopurua izango da.

Garraiatutako ioiak, erreakzio

na dezake ala ez elektrodoan.

Erreakzionatuz gero eta n_i trukaturako elektrodi kopurua bada,

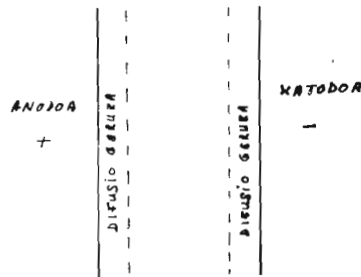
$$n_i \frac{i \cdot t_i}{z_i}$$

"i" ioiak eragindako elektrolisi korrontea izango da.

Ioie elektroaktiboek eragindako korrontea hauxe izango da:

$$i_m = \sum n_i \frac{i \cdot t_i}{z_i}$$

i_m migrazioz sortutako korrontea da.



12. Irudia

Migraziozko korrontea eta difusiozko korrontea zirkuitoko korrontea osotzen dute:

$$i = i_m + i_d$$

Orduan,

$$i_d = i - i_m = i \left(1 - \sum n_i \frac{t_i}{z_i} \right)$$

Baina hemen ere ikusten da beste gauza bat: Neurtu egiten den intentsitatea, i , eta analisirako interesgarria, i_d , ezberdinak direla.

Horretaz bada beharrezkoa da i_d eta i berdinak edo ia berdinak izatea. Horretarako:

$$\sum n_i \frac{t_i}{z_i} = 0$$

Dakusagun zer egin daitekeen hori lortzeko:

z_i ezin da aldatu, ioiaren karga delako.

n_i ere ezin da aldatu sistema batentzat konstantea delako.

Beraz, garraiatze-indizea da aldatu behar dena.

Definizioz:

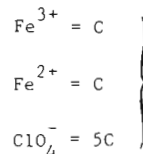
$$t_i = \frac{l_i \cdot z_i \cdot c_i}{\sum l_i z_i c_i}$$

l_i ioi-mugikortasuna da, eta c_i espeziaren kontzentrazioa.

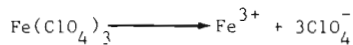
Kontutan har sigma batukaria ren espezie ionikoak denak (elektroaktiboak izan ala ez) sartzen direla. Beraz edozein espezie elektroaktiboren garraiatze-indizea, espezie guztien menpeko da.

Beraz, elektroaktiboak ez diren espezien kontzentrazioa handiagoa eginez gero, $\sum l_i z_i c_i$ ere handiagoa egiten da eta espezie elektroaktiboen garraiatze-indizea ia zero izatea lortzen da.

ADIBIDEA: Disoluziotan bi konposatu edukiz gero: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ eta $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ kontzentrazioetan, espezie ionikoen kontzentrazioak hauetxek dira:



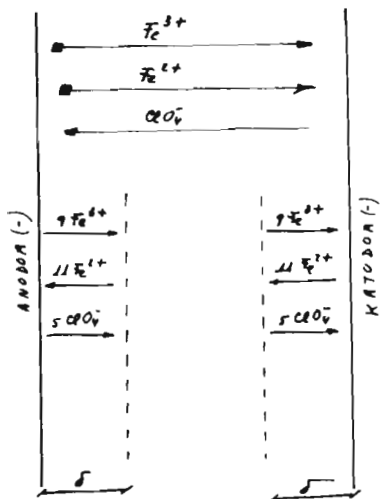
Kontutan izanik bien disosiazioa:



Ikus dezagun zer gertatzen

den espezie hauekin bi elektrodoen artean:

Espezie guztiak migrazioz mugitzen dira: Fe^{3+} eta Fe^{2+} ioiak katodora eta ClO_4^- -a anodora.



13. Irudia

Espezien garraiatze-indizeak ioi-mugikortasunak denentzat berdinak direla suposatuz gero hauek txek dira:

$$t_{Fe^{3+}} = \frac{1_{Fe^{3+}} \cdot 3 \cdot C}{1_{Fe^{3+}} \cdot 3 \cdot C + 1_{Fe^{2+}} \cdot 2 \cdot C + 1_{ClO_4^-} \cdot 1 \cdot 5 \cdot C} = \frac{3}{10}$$

$$t_{Fe^{2+}} = \frac{2C}{10C} = \frac{2}{10}$$

$$t_{ClO_4^-} = \frac{5C}{10C} = \frac{5}{10}$$

Reti garraiatze-indizeen batzura bat da:

$$\sum t_i = 1$$

Denbora unitateko kanpo-zirkuitutik 10 elektroi (kantitate bat ipintzearren) pasatzen direla suposatzen bada, garraiatze-indizeek espezie bakoitzak zenbat elektroi garraiatzen dituen esaten dute:

Fe^{3+} espeziak	$\frac{3}{10} \cdot 10 = 3$	elektroi
Fe^{2+}	$\frac{2}{10} \cdot 10 = 2$	"
ClO_4^-	$\frac{5}{10} \cdot 10 = 5$	"

Hau dena disoluzioaren bihotzean gertatzen da, ioiak migrazioz bakarrik mugitzen diren lekuan.

Goazen orain anodoan eta katodoan, beraien difusio-geruzan zer gertatzen den ikustera:

Katodoan: Kanpo-zirkuitutik denbora unitateko 10 e pasatzen badira, horiek Fe^{3+} espeziaren erredukzioarengatik da. Erredukzioan hamar elektroi desager daitezten disoluziotik 10 ioi Fe^{3+} iritsi behar dira katodora. Baina nola migrazioz bat bakarra iristen den,

beste bederatziak difusioz iritsiko dira.

Fe^{3+} espeziaren erredukzioaz, Fe^{2+} ioia sortzen da. Beraz, katodoan Fe^{2+} espeziaren kontzentrazio handiagoa egongo da eta horregatik Fe^{2+} espeziaren difusio-korrontea egonda katodotik disoluziora. Nola hamar ioi sortzen diren erredukzioaren kausaz eta nola beste bat migrazioz datoren, gradienterik ez egoteko haia maika ioi joango dira disoluziorantz.

Beste espeziea ClO_4^- da. Denbora unitateko bost ioi eremu elektrikoaren eraginez katodoa uzten dute, modu horretan gradiente sortuz. Difusioa egongo da orduan hemen ere, baina katodoaldera. Bost ioi joango dira disoluziotik katodorantz.

Anodoan: Katodoan erredukzioa gertatzen bada, anodoan oxidazioa jasoko da. Arrazonamendu antzerakoa eginda, katodoan bezala, 10 ioi Fe^{2+} iritsi behar dira oxidatzeko (difusioz) eta nola bat migrazioz joan egingo den, denetara difusioz Fe^{2+} iritsi behar dira.

Fe^{3+} espeziaren gradientea

sortuko da orduan, espezien desplazamendua sortuko duena. Ioi bat migrazioz doa, beraz 9 izango dira difusioz mugituko direnak.

Antzera ikus daiteke perkloratoaren kasuan. Dena irudian ikusten da.

Ondo dagoela ikusteko karga-balantzea egin daiteke.

.- Disoluzioaren bihotzean:

Elektroi-kopuru garraiatua = 10

$$\left\{ \begin{array}{l} 3 e^- \text{Fe}^{3+} \text{-ak garraiatua ezker aldera} \\ 2 e^- \text{Fe}^{2+} \text{-ak garraiatua ezker aldera} \\ 5 e^- \text{ClO}_4^- \text{-ak garraiatua ezker aldera} \end{array} \right.$$

.- Katodoan:

Elektroi-kopuru garraiatua = 10

$$\left\{ \begin{array}{l} 30 e^- \text{Fe}^{3+} \text{-ak garraiatua ezker aldera} \\ 20 e^- \text{Fe}^{2+} \text{-ak garraiatua eskuin aldera} \\ 0 e^- \text{ClO}_4^- \text{-ak garraiatua eskuin aldera} \end{array} \right.$$

.- Anodoan:

Elektroi-kopuru garraiatua = 10

$$\left\{ 30 e^- \text{Fe}^{3+} \text{-ak garraiatua ezker aldera} \right.$$

Elhuyar, 7, 1, 1981

$\left\{ \begin{array}{l} 20 e^- \text{ Fe}^{2+} \text{-ak garraiatua eskuin aldera} \\ 0 e^- \text{ ClO}_4^- \text{-ak garraiatua eskuin aldera} \end{array} \right.$

Difusio-intentsitatea, i_d ,

$$i_d = 10 - 5 = 5$$

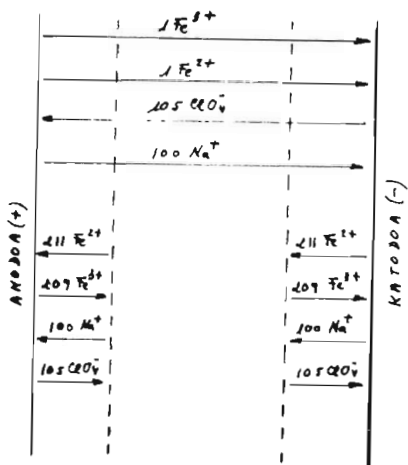
Migrazio-intentsitatea, i_m , nola espezie elektroaktiboen kausaz sortzen den:

Ikusten den bezala, i_d eta i_m oso ezberdinak dira.

$$i_m = i_{\text{Fe}^{3+}} + i_{\text{Fe}^{2+}} = 3 + 2 = 5$$

Disoluziotan bertan, 100 C kontzentrazioan, NaClO_4 ipintzen bada, irudian ikus daiteke zer gertatzen den kanpo-zirkuitotik 210 elektroi pasatzen direnean:

eta intentsitate osoa, i , nola 10 den



14. Irudia

$$\left\{ \begin{array}{l} i = 210 \quad , \text{ eta} \\ \text{Beraz: } i_d = 205 \\ i_m = 3 + 2 = 5 \end{array} \right.$$

Hemen ikusten da, i eta i_d oso berdintsuak direla.

Erantsi den elektrolitoari, elektrolito inerte deritzo.

(jarraitzeko)

BIBLIOGRAFIA

Almagro, V : Inf.Quim.anal., 20, 170 (1966)

Almagro, V : "Teoria y pract. de electroanálisis. Col.Exedre.Alhambra.Madrid 1969

Delahay, P. Charlot, G y Laitinen, H.A. Electroanali.Chem. 1, 425 (1959-60)

Almagro, V : Inf.Quim.Anal., 21, 14, 61, (1967)

Kolthoff, I.M. y Lingane, J.J.: Polarography. Interscience Pub. (1952)

Delahay, P. New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience Pub. New
York, 1954

Heyrousky, J : Polarographie. Springer. Viena, 1941

Heyrousky, J y Kuta, J. : "Principles of Polarography. Academic Press, 1966