

METODO ELEKTROKIMIKOAK (eta II)

JOSE MARI ELORTZA

POLIMEROEN KIMIKA-FISIKAKO DEPARTAMENTUA.

FISIKA-FAKULTATEA

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

PK.1072.ALTZA.DONOSTIA.EUSKAL HERRIA

transferentzia elektronikoa

Orain arte materiaren garraiatzea eta hartarako hiru garraiatze-moduak ikusi dira. Hemendik aurreramaldiz, transferentzia elektronikoa edo elektrodoetan gertatzen diren fenomenoak ikasiko dira.

Erreakzio elektrokimikoak, esan bezala, erreakzio heterogenoak dira. Desberdintasun honako gertae-

ra honetan datza: Erreakzio homogenoak disoluzio osoan barrena gertatzen direla, eta heterogenoak elektrodoetan bakarrik. Horregatik, erreakzio homogenoen abiadura bolumenarekin erlazionatzen den bitartean erreakzio heterogenoak gainazalarekin erlazionatzen dira.

Erreakzio homogenoak bat mailakoak direnean; erreakzioaren abiadura honako hauxe da:

$$v = \frac{dc}{dt} = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{V} = k \cdot C$$

v = erreakzioaren abiadura

N = mol-kopurua

V = disoluzioaren bolumena

C = kontzentrazioa

Bat mailako erreakzio hetero-
genoentzat:

$$v = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{S} = k \cdot C$$

S = erreakzionatzen den lekuaren gain-
zala.

Erreakzio elektrokimikoetan, zig-
kuitutik pasatzen den intentsita-
tea erreakzioaren abiadurarekin ho-
nelaxe erlazionatzen da:

$$i = n F \frac{dN}{dt} = n \cdot F \cdot S \cdot v$$

n = trukutzen den elektroio kopurua

F = Faraday-a

$$\frac{dN}{dt} (=) \frac{\text{mol}}{\text{sec.}}$$

i = intentsitatea ampere-tan

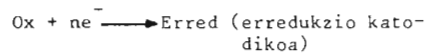
Batzutan, intentsitatea erabili
beharrean korrante-dentsitatea era-
biltzen da.

$$\text{korrante-dentsitatea} = \frac{i}{S} = n \cdot F \cdot v$$

Ikusten den bezala, korrante-in-

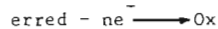
tentsitatea erreakzioaren abia-
duraren menpekoa da. Goazen, bada,
elektrodoetan gertatzen diren
erreakzioak aztertzeraz.

Edozein elektrodotan ondoko
bi erreakzio hauek gerta daitez-
ke:



Bi elektrodoetan abiadura des-
berdinez bada ere erreakzio biak
gertatzen dira.

Oxidazioarentzat:



$$v_a = - \frac{d N_{\text{erred}}}{dt} \cdot \frac{1}{S} = \frac{d N_{\text{Ox}}}{dt} \cdot \frac{1}{S} = K_a \left[\text{Erred} \right]_o$$

v_a = abiadura anodikoa da (katodoan nahiz
anodoan)

K_a = oxidazio anodikoaren abiadura-kon-
stantea

Erred_o = erredukzioaren kontzentrazioa
elektrodoaren gainazalean

Erredukzioarentzat: Ox + n e⁻ → Erred

$$v_k = - \frac{d N_{\text{Ox}}}{dt} \cdot \frac{1}{S} = \frac{d N_{\text{erred}}}{dt} \cdot \frac{1}{S} = K_k \left[\text{Ox} \right]_o$$

v_k = abiadura katodikoa (katodoan nahiz
anodoan gertatu)

K_k = erredukzio katodikoaren abiadura-konstantea

$[Ox]_o$ = oxidatzailearen kontzentrazioa elektrodoaren gainazalean.

Zirkuitutik pasatzen diren intentsitateak honako hauek dira:

Oxidazio anodikoaren eraginez:

$$i_a = n \cdot F \cdot S \cdot K_a [Erred]_o$$

Erredukzio katodikoaren eraginez:

$$i_k = - n \cdot F \cdot S \cdot K_k [Ox]_o$$

Intentsitate biak zeinuz kontrakoak dira, baina ez dago bitartean konkreturik. Zirkuitutik pasatzen den intentsitatea hau da:

$$i = i_k + i_a = n \cdot F \cdot S \left\{ K_a [Erred]_o - K_k [Ox]_o \right\}$$

Bi gauza gerta daitezke hor:

$$K_a [Erred]_o \lll K_k [Ox]_o \text{ bada, orduan}$$

$$i \approx i_k$$

$$K_k [Ox]_o \lll K_a [Erred]_o \text{ bada, orduan}$$

$$i \approx i_a$$

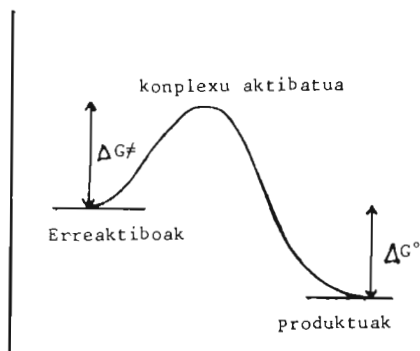
Erreduktorearen eta oxidatzailearen kontzentrazioak sistemaren

karakteristikak ez direnez, nahit den erara alda daitezke. Baina K_a eta K_k abiadura-konstanteak dira, eta hortaz sistemaren karakteristikak.

Hauek izango dira aztertuko direnak.

Abiadura absolutuen edo trantsizio egoeraren teoriaren arabera:

$$K = \frac{K_b \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$



K_b = Boltzman-en konstantea

h = Planck-en konstantea

T = Temperatura absolutua

ΔG^\ddagger = Trantsizioaren entalpia askea

R = gasen konstantea

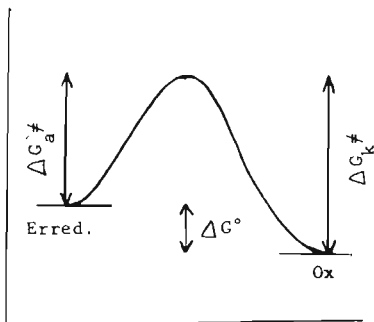
ΔG^\ddagger = irudian ikus daiteke Eer den.

ΔG° = erreakzioaren entalpia askearen aldaketa da.

Teoria hori oxidazio anodikoari eta erredukzio katodikoari aplikatuz gero:

$$K_a = \frac{K_0 \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}}$$

$$K_k = \frac{K_0 \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{RT}}$$



Lehenengo kasua.

$E_e = E_{\text{oreka gertatzen bada}}$,

$E_e = \text{elektrodoaren potentziala}$

eta Eoreka sistemaren oreka-potentziala izanik. Orduan $v_a = v_k$. Beraz:

$$K_a [\text{Erred}]_o = K_k [\text{Ox}]_o$$

; baina, nola gradienterik ez dagoen:

$$\begin{aligned} [\text{Erred}]_o &= [\text{Erred}] \\ [\text{Ox}]_o &= [\text{Ox}] \end{aligned}$$

$[\text{Erred}] = \text{erreduktorearen kontzentrazioa disoluzioaren bihotzean}$

eta $[\text{Ox}] = \text{oxidatzailearen kontzentrazioa disoluzioaren bihotzean izanik.}$

$$\text{Orduan: } K_a [\text{Erred}] = K_k [\text{Ox}]$$

Gainera, $[\text{Ox}] = [\text{Erred}]$ suposatzen bada,

$$\text{Orduan: } K_a = K_k = K_0$$

$K_0 = \text{abiadura heterogenoaren konstantea izanik.}$

Bigarren kasua.

Elektrodoaren potentziala eta oreka-potentziala desberdinak bada:

$$E_e \neq E_{\text{oreka}} \quad \text{Orduan } K_a \neq K_k$$

Honek zera dakar, K_a eta K_k elektrodoaren potentzialaren funtziopeko izatea:

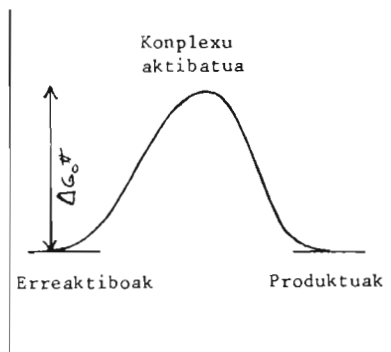
$$\begin{aligned} K_a &= f(E_e) \\ K_k & \end{aligned}$$

Lehenengo kasuan (hau da, $E_e = E_{\text{oreka}}$ denean) entalpia askearen grafikoak garbi erakusten digu:

$$K_o = \frac{K_b \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_o^\ddagger}{RT}}$$

ΔG_o^\ddagger = Gibbs-en energia askearen alda
keta da definitu den orekan.

Beraz: $\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_k^\ddagger = \Delta G_o^\ddagger$



Bigarren kasuan $E_e \neq E_{oreka}$.
Kasu honetan:

$$\Delta G_a^\ddagger \neq \Delta G_k^\ddagger$$

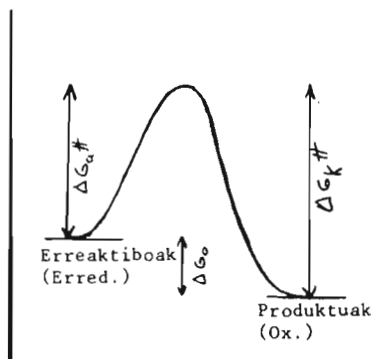
Gainera:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_o^\ddagger - (1-\alpha) n \cdot F (E - E_o)$$

$$\Delta G_k^\ddagger = \Delta G_o^\ddagger + \alpha \cdot n \cdot F (E - E_o)$$

Kontutan izanik:

$n \cdot F (E - E_o) = \Delta G_o$ dela
eta α transferentzia elektronikoen
aren koefizientea, beti balore
hauen artean: $0 < \alpha < 1$



Batzutan, horregatik (1- α)
ipini beharren β ipintzen da.

Beraz:

$$K_a = \frac{K_b \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\beta \cdot n \cdot F}{RT} (E - E_o)}$$

$$K_k = \frac{K_b \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} (E - E_o)}$$

Bestalde, abiadura heteroge
noaren konstantea dela kontu-
an izanik:

$$K_a = K_o \cdot e^{\frac{\beta \cdot n \cdot F}{RT} (E - E_o)}$$

eta

$$K_k = K_o \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} (E - E_o)}$$

Kanpo-zirkuitutik pasatzen
den korrontea:

$$i = n \cdot F \cdot S \cdot K_o \left\{ \left[\text{Erred} \right]_o e^{\frac{\beta \cdot n \cdot F}{RT} (E - E_o)} - \left[\text{Ox} \right]_o e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} (E - E_o)} \right\}$$

Beti ere kontuan izanik transferentzia elektronikoak prozesu osoa kontrolatzen duela.

Oreka-potentziala.

Oreka dagoenean $[i_a] = [i_k]$; eta hemendik $i = 0$. Gainera, kontzentrazio-gradienterik ez dago elako: $[O_x]_o = [Ox]$
 $[Erred]_o = [Erred]$

Beraz, Oreka dagoenean honako hau betetzen da:

$$Erred e^{\frac{\beta n \cdot F}{RT}(E-E^o)} = Ox e^{-\frac{\alpha n \cdot F}{RT}(E-E^o)}$$

Eta hortik:

$$e^{\frac{\beta n \cdot F}{RT}(E-E^o)} e^{\frac{\alpha n \cdot F}{RT}(E-E^o)} = \frac{|Ox|}{|Erred|}$$

Nepertarak hartuz gero:

$$\frac{n \cdot F}{RT}(E-E^o) \cdot (\beta + \alpha) = \ln \frac{|Ox|}{|Erred|}$$

Eta hortik:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Erred|}$$

Azken hau Nernst-en ekuazioa da, baina erreazioaren aspektu zinetikoak kontutan harturik logtua.

Trukatze intentsitatea

Soil-soilik orekan definitzen da, hau da, intentsitate anodikoa eta katodikoa berdinak direnean. Trukatze-intentsitatea, i_o , orekan definitua, intentsitate anodikoa edo intentsitate katodikoa (zeinuz aldatuta) da:

$$i_o = (i_a)_{orekan} = (-i_k)_{orekan}$$

Trukatze-intentsitatea hauxe izango da:

$$\left. \begin{aligned} i_o &= nFSK_o |Erred| e^{\frac{\beta nF}{RT}(E-E^o)} \\ \text{edo } i_o &= -nFSK_o |Ox| e^{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^o)} \end{aligned} \right\}$$

Kontutan izanik orekan gaudela eta: $|Ox_o| = |Ox|$

$$|Erred|_o = |Erred|$$

Gainera, Nernst-en ekuazioaren arabera:

$$E - E^o = \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Erred|}$$

$$i_o = nFSK_o |Erred| e^{\frac{nF}{RT} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Erred|}}$$

Era berean,

$$i_o = nFSK_o |Erred| e^{\ln \frac{|Ox|^\beta}{|Erred|^\beta}}$$

Nola $e^{\ln \frac{|Ox|}{|Erred|}} = \frac{|Ox|^\beta}{|Erred|^\beta}$

Orduan: $i_o = nFSK_o |Erred| \cdot \frac{|Ox|^\beta}{|Erred|^\beta} = nFSK_o |Erred|^{1-\beta} |Ox|^\beta$

Beraz: $i_o = nFSK_o |Ox|^\beta |Erred|^\alpha$

Gainera hauxe betetzen bada:

$$|Erred| = |Ox| = C$$

$$i_o = nFSK_o C$$

Trukatze-intentsitatea, bada, abiadura heterogenoaren konstantearen proportzionala da.

Gaintentsioa, gainpotentziala edo gainvoltaia

Gauza jakin denez, $E_e = E_{oreka}$ de nean $i = 0 \Rightarrow |i_a| = |i_k|$

Gainera, $E_e > E_{oreka}$, $i > 0 \Rightarrow |i_a| > |i_k|$ oxidazio anodikoa eta $E_e < E_{oreka}$, $i < 0 \Rightarrow |i_a| < |i_k|$ erredukzio katodikoa.

Elektrodoaren potentzialaren eta oreka-potentzialaren arteko kendurari gaintentsioa esaten zaio: $E_e - E_{oreka} = \eta$

Kanpo-zirkuitutik pasatzen den intentsitatea, gaintentsioaren funtzioa da.

Intentsitatearen eta gaintentsioaren arteko erlazioa, intentsitatearen erlazio orokorretatik lor daiteke:

$$i = nFSK_o \left\{ |Erred|_o e^{\frac{\beta nF}{RT}(E-E^o)} - |Ox|_o e^{\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^o)} \right\}$$

Nola $\eta = E_e - E_{oreka} = E_e - E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Erred|}$

$$E_e - E^o = \eta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Erred|} \quad (1)$$

Gainera: $i_o = nFSK_o |Ox|^\beta |Erred|^\alpha$

hortik: $nFSK_o = \frac{i_o}{|Ox|^\beta |Erred|^\alpha} \quad (2)$

(1) eta (2) intentsitatearen ekuazioan ordezkatur:

$$i = \frac{i_o}{|Ox|^\beta |Erred|^\alpha} \left\{ |Erred|_o e^{\frac{\beta nF}{RT} \cdot \eta} e^{\ln \frac{|Ox|^\beta}{|Erred|^\beta}} - |Ox|_o e^{-\frac{\alpha nF}{RT} \eta} e^{\ln \frac{|Erred|^\alpha}{|Ox|^\alpha}} \right\}$$

Hortik: $i = i_o \left\{ \frac{|Erred|}{|Ox|} e^{\frac{\beta nF}{RT} \eta} - \frac{|Ox|_o}{|Ox|} e^{-\frac{\alpha nF}{RT} \eta} \right\}$

Eta hauxe da intentsitatearen adierazpen orokorra.

Orain dela ehun bat urte TA-FEL-ek jadanik lortua zuen intentsitatearen eta gaintentsioaren

arteko erlazioaren bat:

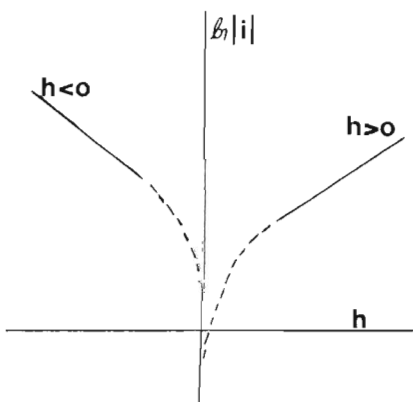
$\eta > 0$ zenean berak emandako adierazpena hauxe zen:

$$\ln |i| = a + b\eta$$

$\eta < 0$ zenean, erlazioa berdin berdina zen:

$$\ln |i| = a' - b'\eta$$

Edozein kasutan adierazpide grafikoak zozenak ziren, irudian ikus daitekeen bezala.



Gaintentsioa txikia zenean zuzen hori makur bihurtzen zen.

Intentsitatearen adierazpen orokorretik zenbait hurbilketa eginez, Tafel-en zuzenak lor daitezke:

$$\text{Lehen hurbilketa, } \frac{|Ox|_0}{|Ox|} =$$

$$\frac{|Erred|_0}{|Erred|} \approx 1 \text{ suposatzea izango litzateke.}$$

Hori honela izateko, oxidatzailearen eta erreduktorearen kontzentrazioek handi samarrak izan behar dute, baina ez gehiegi. Orduan:

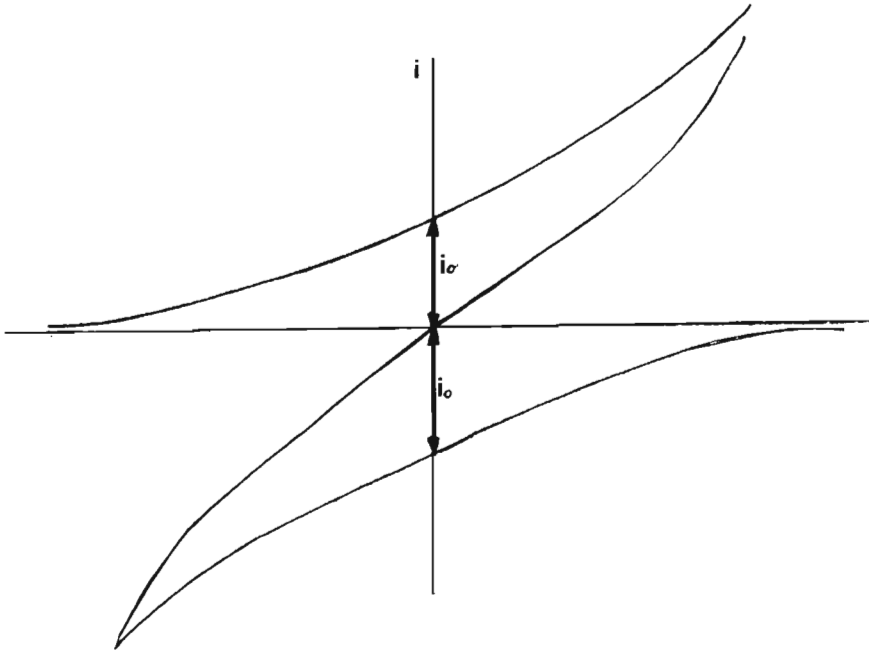
$$i = i_0 \left[e^{\frac{\beta nF}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha nF}{RT} \eta} \right]$$

Bigarren hurbilketa $i \approx i_a$ suposatzea litzateke $\eta > 0$ denean, edo $i \approx i_k$ suposatzea litzateke $\eta < 0$ denean.

Logaritmo neper tarraK hartuz:

$$\begin{aligned} \ln i &= \ln i_0 + \beta \frac{nF}{RT} \eta \\ \text{edo } \ln i &= \ln i_0 - \alpha \frac{nF}{RT} \eta \end{aligned} \left\{ \begin{array}{l} \text{Hauek Tafel-en adierazpenak dira} \\ \ln i_0 = a \text{ izanik} \\ \ln i_0 = a' \\ \beta \frac{nF}{RT} = b \text{ eta} \\ \alpha \frac{nF}{RT} = b' \end{array} \right.$$

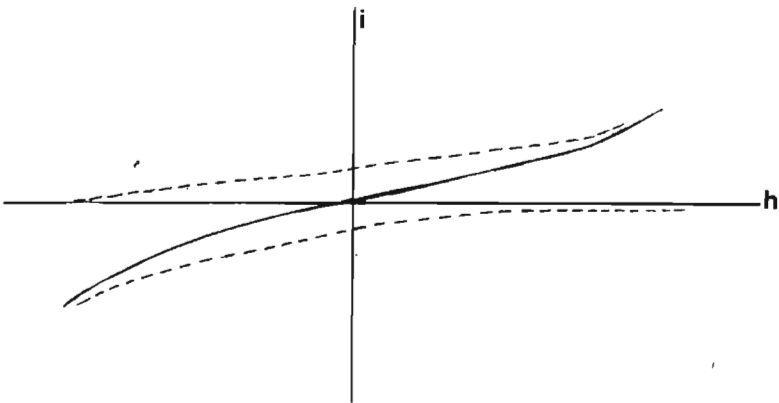
Intentsitatearen adierazpide grafikoak, gaintentsioaren aurrean, polarizazio-makurraK dira. Teorikoki bi makur lortzen dira. Ba ta intentsitate anodikoarentzat, eta bestea intentsitatea katodikoarentzat. Saiakuntza bidez makur bakarra lortzen da, intentsitate osoaren intentsitatea



Goian ikusten den polarizazio-makurra sistema azkar bati dagokio. Honek, azken batez, gaintentsio txikiari intentsitate handia dagokiola esan na-

nahi du.

Beheko irudian, aldiz, sistema geldo baten polarizazio-makurra da.



Intentsitate inportantea lortzeko gaintentsio handia behar da.

Sistema arrunt azkarrentzat, hortaz, polarizazio-makurra bertikala izango litzateke.

Eta sistema arrunt geldoen-tzat, aitzitik, makurra horigontzala izango litzateke.

Orain arte erreakzio osoaren etapak aztertu dira: materiaren garraiatzea eta erreakzio elektrokimikoa bera. Praktikan ezin dira bata nahiz bestea baztertu beti biak gertatzen direlako. Egin daitekeena eta ez beti bietako bat baztertu, prozesuak gertatzen diren abiaduren arabera.

Transferentzia elektronikoa astiro gertatzen denean erraza da difusiozko garraiatzea lortzea. Orduan prozesua transferentzia elektronikoa kontrolatzen du.

Transferentzia elektronikoa azkar gertatzen bada, gerta daiteke difusiozko garraiatzea nahikoa ez izatea. Kasu honetan prozesua difusioak kontrolatzen du.

Gaintentsio txikietan transferentzia elektronikoa astiro

gertatuko da; berau izango da orduan, eta ez materiaren garraiatzea, prozesu osoa kontrolatuko duena. Intentsitate/potentzial makurrei, kasu hauetan, polarizazio-makurrak esaten zaie.

Gaintentsioa handia denean, transferentzia elektronikoa azkarrak izan ohi da eta materiaren garraiatzea izango da prozesuaren kontrolatzailea. Intentsitate/potentzial makurrei, izen bera eman ohi zaie.

Intentsitate/Potentzial makurrak

Polarizazio makurren ekuazio orokorra hau da:

$$i = nFSK_0 \left\{ \left| \text{Red} \right|_0 e^{\beta \frac{nF}{RT}(E-E^0)} - \left| \text{Ox} \right|_0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E^0)} \right\}$$

Materiaren garraiatzea nahikoa ez denean, intentsitateak ezin izaten du edozein balio hartu, eta balio maximoa soilik hartuko du. Hori lortutakoan erregimen estazionariora iritsi dela esan ohi da.

Materiaren garraiatzearen kausaz den korrontearen intentsitatea ondoko adierazpen honen bidez eman daiteke:

$$i = \frac{nFSD}{6} (C_s - C_0)$$

Erreduktoreari adierazpen bera aplikatuz hauxe lortzen da:

$$i = K_{\text{erred}} \left\{ |\text{Erred}| - |\text{Erred}|_o \right\}$$

Oxidatzaileari aplikatuz gero, berriz, beste hau lortzen da:

$$i = -K_{\text{ox}} \left\{ |\text{Ox}| - |\text{Ox}|_o \right\}$$

Zeinu desberdina jartzen zaie, erreduktoreak eta oxidatzaileak sortzen duten korronte zeinu desberdinekoa delako.

Intentsitate maximoa, erreduktorearen kontzentrazioa elektrodoaren azalean zero denean agertzen da: $|\text{Erred}|_o$. Eta honek hauxe dakar: $(i_d)_a = K_{\text{erred}} |\text{Erred}|_o$

Oxidatzailearen kasuan antzer gertatzen da: $|\text{Ox}|_o = 0$ denean, $(i_d)_k = -K_{\text{ox}} |\text{Ox}|_o$

Ordezatzuz gero adierazpen biak, intentsitateen ekuazioetan:

$$i = (i_d)_a - K_{\text{erred}} |\text{Erred}|_o$$

$$\text{edo } i = (i_d)_k + K_{\text{ox}} |\text{Ox}|_o$$

$$|\text{Erred}|_o = \frac{(i_d)_a - i}{K_{\text{erred}}} \quad (1)$$

$$|\text{Ox}|_o = \frac{i - (i_d)_k}{K_{\text{ox}}} \quad (2)$$

Intentsitate/potentzial makurra sistema azkarretan (idealki azkarrek). Sistema idealki azkarrei sistema itzulgarriak ere esaten zaie.

Sistema itzulgarri edo azkarren kasuan K_o oso handia da (in finitua, esango genuke); intentsitatearen adierazpen orokorretik atera daitekeen bezala. $K_o \rightarrow \infty$ intentsitatea finitua izan dugin behar beharrezkoa da kortxete barruko expresioa zero izatea. Orduan:

$$|\text{Erred}|_o e^{\frac{\beta nF}{RT}(E-E^o)} = |\text{Ox}|_o e^{\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^o)}$$

Eta hortik:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Ox}|_o}{|\text{Erred}|_o} \quad (3)$$

Beraz: Sistema azkarren kasuan, nahiz eta orekarik ez egon, Nernst-en ekuazioa betetzen da.

(1) eta (2) ekuazioak (3)-an ordezkatuz:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{\text{erred}}}{K_{\text{ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - (i_d)_k}{(i_d)_a - i}$$

$$E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{erred}}{K_{\text{ox}}} \text{ expresioa ere kons}$$

tantea da, $E_{1/2}$ delakoaz errefuntzen dena eta hinerdi-potentzia la deritzona.

Orduan:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - (i_d)_k}{(i_d)_a - i}$$

Sistema geldoentzako intentsitate/potentzial makurrak

Sistema geldoetan edo itzulezinetan K_o oso txikia da; beraz, i finitu izan dadin bi gauza beste behar dira: $E - E^o$ oso handia izatea, eta $\beta \frac{nF}{RT} (E - E^o)$

$$|Erred|_o e^{\beta \frac{nF}{RT} (E - E^o)}$$

eta

$$|Ox|_o e^{-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^o)}$$

oso desberdinak izatea.

Bi posibilitate daude:

$$E \gg E^o \text{ denean, } i = nFSK_o |Erred|_o e^{\beta \frac{nF}{RT} (E - E^o)}$$

$$E \ll E^o \text{ denean, } i = -nFSK_o |Ox|_o e^{-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^o)}$$

$$\text{Nola } |Ox|_o = \frac{i - (i_d)_k}{K_{ox}}$$

$$\text{eta } |Erred|_o = \frac{(i_d)_o - i}{K_{erred}}$$

Goian ordezkatzuz:

$$E = E^o + \frac{RT}{\beta nF} \ln \frac{K_{erred}}{nFSK_o} + \frac{RT}{\beta nF}$$

$$\ln \frac{i}{(i_d)_a - i}$$

$$E = E^o - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{K_{ox}}{nFSK_o} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i - (i_d)_k}{(-i)}$$

Lehen bezala, bietan uhinerdi-potentziala defini daiteke:

$$(E_{1/2})_a = E^o + \frac{RT}{\beta nF} \ln \frac{K_{erred}}{nFSK_o}$$

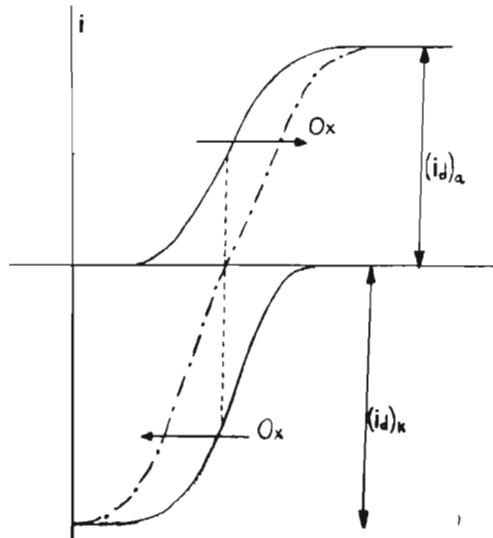
oxido anodikoa $E_{1/2} > E_o$

Bestean:

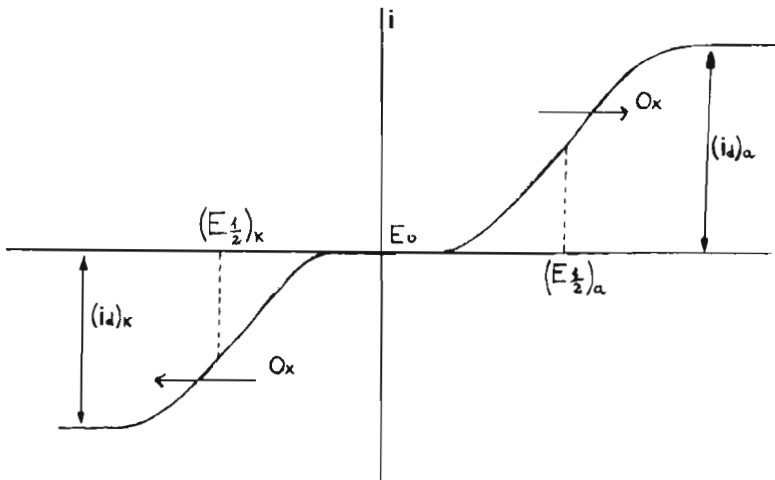
$$(E_{1/2})_k = E^o - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{K_{ox}}{nFSK_o}$$

Erredukzio katodikoa $E_{1/2} < E_o$

Intentsitate potentzial makurrak kasu bietan irudietan ikus daitezke:



Sistema azkar baten intentsitate potentzial makurrak



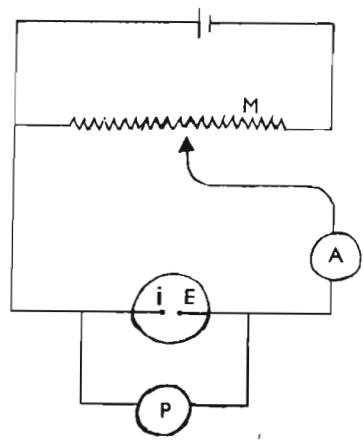
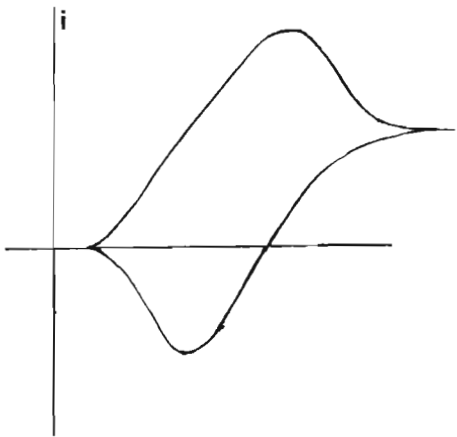
Sistema geldoen intentsitate potentzial makurrak
Makurraren forma eta -ren menpeko da.

Geruza limitearen eraberri-
tzerik ez dagoenean makurrak
haulagoak izan ohi dira:

Intentsitate/potentzial makurren
saiakuntza bidezko lorpena

Bi zirkuitu-mota erabil daitez
ke:BI ELEKTRODOKO ZIRKUITUA, HIRU
ELEKTRODOKO ZIRKUITUA.

Bi elektrodotako zirkuitua(1.
irud).irudian ikus daiteke.



I eta E bi elektrodoak dira, bata, I hori elektrodo adierazlea da; eta bestea, E hori alegia, erreferentziako elektrodoa.

Elektrodo indikatzailea platinozkoa, urrezkoa edo beste edozein substantziazkoa izan daiteke finkoa bada; eta merkuriozko tanta-elektrodoa bestalde, elektrodo finkoa ez denean.

P neurgailuaren bidez potentziala neurtzen da bi elektrodoen artean, eta A-ren bidez kanpo-zirkuitutik pasatzen den korrontea. Bi elektrodoen arteko potentziala M erresistentziaren bidez kontrolatzen da.

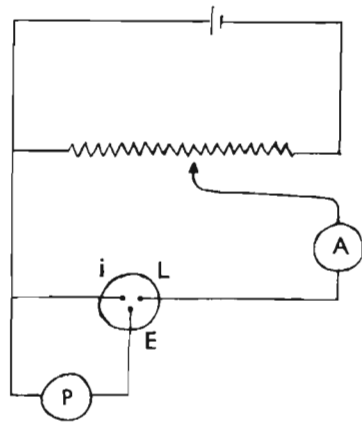
Erreferentziako elektrodoak, normalean kalorudanozkoa edo Ag/Ag Cl dena, potentzial konstantea du, eta nola potentzial-diferentzia neurtu egiten dugun, erraz kalkulatu daiteke adierazlearen potentziala.

Hala ere bi elektrodotako zirkuituak badu problema larria: erreferentziako elektrodoak barne-erresistentzia handia duela eta, ondorioz, hauek neurtzenden potentzial-diferentzia ez dela benetazkoa. Pro

blema gainditzeko, hiru elektrodotako zirkuitua erabiltzen da.

Hiru elektrodotako zirkuitua.
2. irudian ikus daiteke zirkuitua.

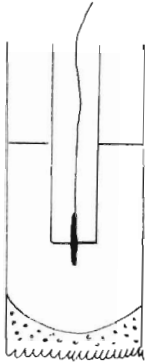
Ikus daitekeenez, erreferentziako elektrodoa elektrodo laguntzaileaz (L) ordezkatu da. Hemen ere I/E potentzial-diferentzia neurtzen da; baina nola kasu honetan erreferentziako elektrodotik ez den korronterik pasatzen neurtzen den potentziala askoz zehatzagoa da.



Hortik adierazlearen potentziala ateratzen da.

Elektrodo laguntzailea (L), separazio dun platinozko elektrodoa da. Elektrodo laguntzailea-

ren eskema 3. irudian emana da-go.



Platinozko elektrodoa (beira eta guztiz) beirazko tutu bate-tan oartuta dago.

Tutuan disoluzio elektroliti-koa dago, problemarengandik bei-ra porotsu eta agar-agar gelati-naz aldentuta.

Hauen bitartez disoluzioaren konduktibitatea mantentzen da.

eta elektrolisiaren produktuak problemarekin ez nahastea lortzen da.

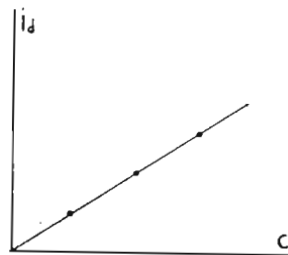
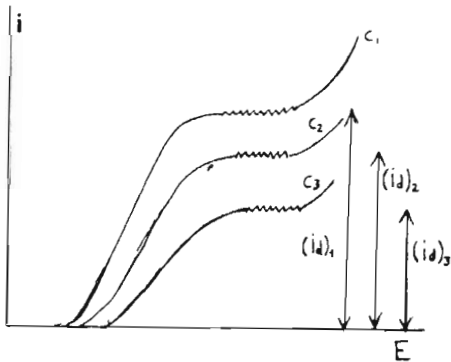
voltamperometria eta polarografia

Polarografia voltamperometria da, baina merkuriozko tanta-elektrodoa darabilena.

Elektrodo solidoekin egindako voltamperometria

a) Elektrodo errotatorioa edo disoluzio eragindakoa.

Jadanik ezagunak diren intentsitate/potentzial makurrak egiten dira. Disoluzio problemaren makurra egin aurretik, kontzentrazio ezaguneko zenbait disoluzioaren intentsitate/potentzial makurrak egiten dira. Ondoren $C-i_d$ kalibrazio zuzena egiteko 4. irudian kalibrazio zuzena ikus daiteke.



Bukatzeko disoluzio problema ren intentsitate/potentzial makurra egiten da, ondoren, lortzen den difusio-intentsitateetik eta kalibrazio-zuzena erabilia kontzentrazioa lortzeko

Potentzialaren barridoa oso geldoa da (0,1 Vol/min).

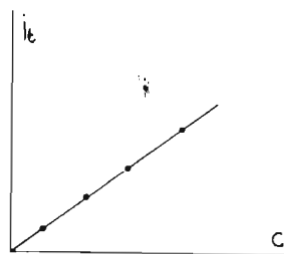
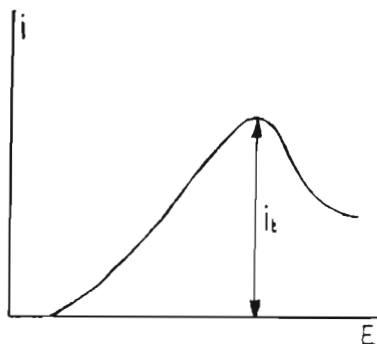
b) Disoluzio estazionarioen kasoa.

Elektrodoak geldirik badago eta agitaziorik ez badago intentsitate/potentzial makurrak ton torra ematen du. Lortzen den intentsitate maximoari tontor-intentsitatea (i_t) deritzen, eta demonstratuta dago intentsitate hori kontzentrazioaren proportzionala dela.

Lehen bezala kontzentrazio ezaneko zenbait direkzioekin kalibrazio-zuzena egiten da, gero disoluzio-problemarekin kontzentrazioa irakurtzeko tontor-intentsitateetik abiatuta.

Intentsitate/potentzial makur tipikoa disoluzio estazionarioetan 5. irudian ikus daiteke. 6. irudian kalibrazio-zuzena.

Potentzialaren barridoa lehen baino azkoz azkarragoa da



Merkurioko tanta elektrodoarekin voltamprometria (Polarografia)

Zalantzarik gabe merkuriozko tanta elektrodo esferikoa dela kontsidera daiteke. Ikusi da jadanik elektrodo esferikoaren difusio-intentsitatea hauxe dela:

$$i_d = nFSDC \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right)$$

Baina, merkuriozko tanta-elektrodoaren kasuan, S ez da konstantea; handiagoa egiten da denbora pasatu ahala. Hori kontutan izanirik, beste ekuazio hauetara irits daiteke:

$$i_d = 707 \cdot n \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

n = trukutzen den elektroi-kopurua

D = Difusio-koefizientea

m = merkurioaren fluxu maximoa

t = denbora

C = kontzentrazioa

Ekuazio horren gauzarik inportanteena, difusio-intentsitatea kontzentrazioaren zuzenki proportzionala dela da. Gainera, ekuazio honetatik lortzen den intentsitatea aldiuneko intentsitatea da.

Definitu egiten da polarografin intentsitate medioa, ekuazio hau betetzen duena:

$$\int_0^t i_d dt = \bar{i}_d \cdot t; \text{ hau da: } ABC(\text{area}) =$$

= AMNC(area)

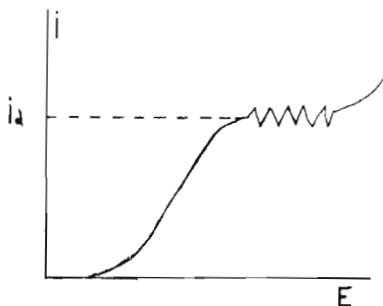
Intentsitate medioa ekuazio honen bidez kalkulatzen da:

$$\bar{i}_d = 606 \cdot n \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \cdot C$$

Hauxe da Jilkovic-en ekuazioa.

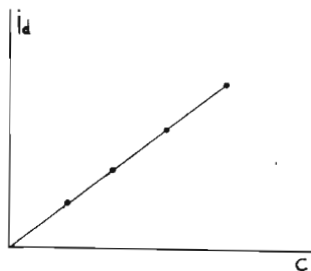
7. irudian polarograma ikus daiteke. Oszilazioek ez dute inportantziarik eta tantak erortzerakoan sortzen dira, anpe rimetroak erantzun-abiadura na-

hikoa ez duelako.



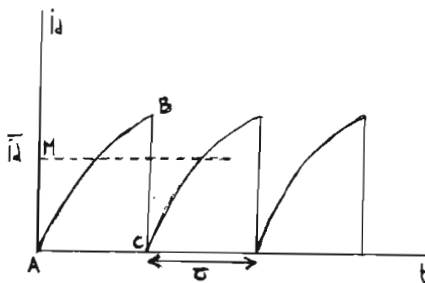
7. Irudia

8. irudian kalibratio zuzena



8. Irudia

9. Irudian difusio-intentsitatea us. denbora dakusagu.

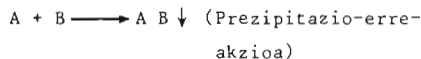


9. Irudia

amperometria

Erreakzio-motak denetan erabil daiteke: erredox erreakzioak, Prezipitazio-erreakzioak, konplexatze-erreakzioak, etabar.

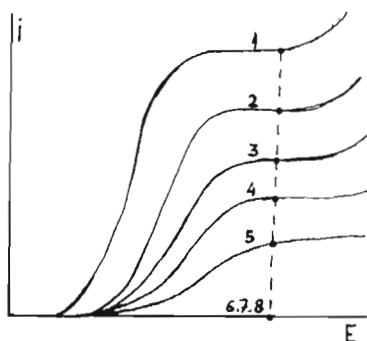
Eman dezagun balorazio anperometriko hau dugula:



A izanik espezie elektroaktiboa

Lehenbizi zera egiten da, intentsitate-potentzial makurrak balorazioan zehar nolakoak diren ikustea:

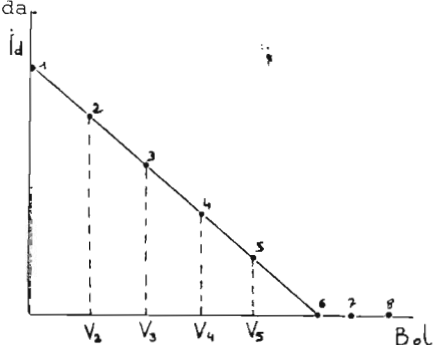
- 1.- makurra balorazioa hari aurretik
 - 2.- makurra, V_2 bolumena problema erantsi ondoren
 - 3.- makurra, V_3 bolumena erantsi ondoren
- eta abar. Ikus 10. irudia



10. Irudia

Balorazioan zehar ez dago makurrak denak egin beharrik; nahikoa da potentzial jakin batez i_d fusio-intentsitatea neurtzea.

Bigarren urratsa i_d /Bolumena irudikapena egitea da, eta zuzena extrapolatu $i_d = 0$ delakoraino. Sarritan i_d ez da zero balorera iristen, asintotikoki ez bada. Prozesua, hala ere, berdín-berdina da.



11. Irudia

Potentziometria (balorazio potentziometrikoak)

Erredox erreakzioetan erabilzen da batez ere.

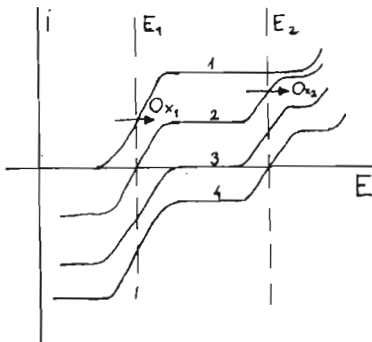
Eman dezagun hauxe dela balorazio potentziometrikoa:



Erreakzioa gerta dadin, ongi dakigunez, beharrezkoa da $E_2 > E_1$

izatea.

Disoluzio probleman hasieran Erred₁ substantzia dugu. Intentsitate/potentzial makurra \perp zenbakiarekin adierazten dugu (ikus 12. irudia). Ox₂ espeziearen V₂ bolumena erantsi ondoren \perp makurra lortzen da; makur honetan Ox₁ espeziearen erredukzio anodikoa gertatzen dira.



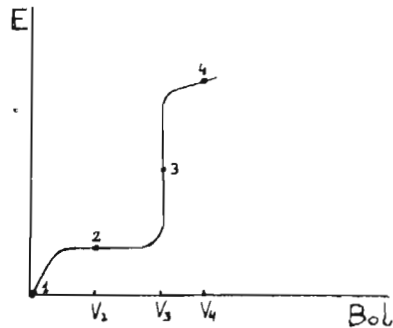
12. Irudia

V₃ bolumena erantsi ondoren 3 makurra lortzen da. Bertan erred₂ espeziearen oxidazioa eta Ox₁ espeziearen erredukzioa ikusten da. Eta abar.

Ikusten denez makurretan denetan dago unea intentsitatea zero dena. Honi gertatzen denean $E_e = E_{oreka}$. Orduan hurrengo irudian irudikatzen dena horixe da potentziala, intentsitatea

zero egiten duena, erantsitako bolumenaren aurrean (ikus 13. irudia).

Potentzialaren jauz iak balorazioaren amai-puntua ematen du.



13. Irudia

potentzial kontrolatuzko coulombimetria

Metodo honetan, aztertzen den substantziaren elektrolisi osoa egiten da. Horretarako, azalera handiko elektrodo-erabili behar da. Intentsitate-potentzial makurak 14. irudian ikus daitezke.

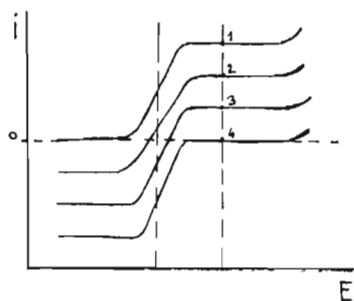
Ikusten den bezala elektrolisia aurreratu ahala difusio-intentsitatea txikiagoa egiten da. Elektrolisi osoa egin denean intentsitatea zero da. 15. irudian intentsitatearen irudikapena egiten da denboraren aurrean. Maku-

Elektrodeposizioa

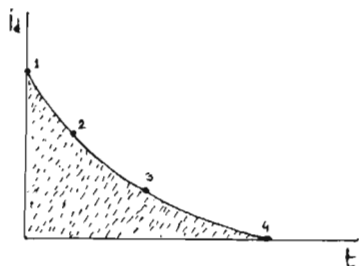
Jadanik esana dagoenez, elektrodeposizioan elektrolisi osoa eragiten da.

Horregatik elektrolisiaren mekanismoa aztertzen hasiko gara orain.

Eman dezagun $Zn\ So_4$ 0,2 M duen disoluzioa dugula. Disoluzioaren pH-a 7 izango da, egokiagoa delako. Disoluziotan platinozko bi elektrodo berdin ipiniko dira. Sistema hori pila elektrokimiko bat dela kontsidera daiteke, potentzial diferentzia zero izanik. Elektrodoak orain potentziala kontrolatu ahal duen bateriari konektatzen dira. (Ikus 16. irudia)



14. Irudia

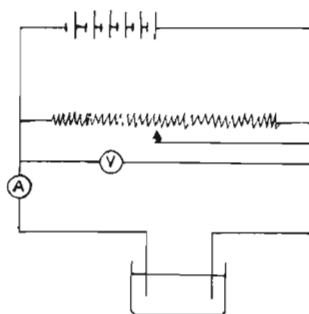


15. Irudia

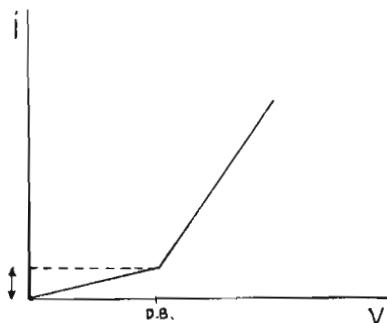
rraren azpiko areak Coulomb-ak ematen ditu, integral hauek beza

$$la. \int_0^{\infty} i \, dt = Q$$

Coulomb-kantitatea jakinez gero, disoluzioetan zegoen subtantzi kantitatea ere aisa jakin daiteke.



16. Irudia



Potentziala handiagoa egiten den arabera, zirkulatzen duen intentsitatea neurtuz joango gara. Hasiera batean, potentziala handiagotzerakoan, malda txiki-ko zuzena lortzen da. Potentzialaren balio batetik aurrera, ordea, intentsitatea gogotik hazten da; hortik aurrera ontzian fenomeno ikuskorrak gertatzen dira, bertan dauden substantzien deskonposaketagatik. Potentzialaren balio horri deskonposizio-Voltaia esaten zaio. Ikus dezagun, orain, zergatik dagoen potentzialaren balioa hortik aurrera elektrolisia gertatzen dena, eta nondik moraka den balore hontatik behera azaltzen den intentsitatea (hondar-intentsitatea).

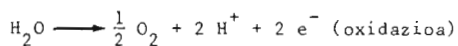
Beti dago sistemaren bat, disoluziotan potentzial baxuetan ere erreakzionatzen duena. Intentsitatea altua denean elektrolisia azkar gertatzen da.

Azter dezagun orain elektrolisiarekin batera gertatzen diren fenomeno kimikoak.

Katodoan Zn^{2+} ioiek $2e^-$ hartzen dituzte, ioiak bereaiek zink metaliko bihurtzen direlarik:

$$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}^0 \text{ (erredukzioa)}$$

Anodoan bada oxidazioa gertatuko da. Disoluziotan ditugun substantzien artetik, $\text{SO}_4^{=}$, H^+ eta H_2O ura da errazen oxido daitekeena. Beraz anodoan uraren oxidazioa jazoko da:



Elektrolisia hasi eta berehala Platinozko elektrodo bat zink bezalako estaltzen da eta beste elektrodoa oxigenoz. Momentu horretan pila bat dugu eta beraren potentzial diferentzia honelaxe kalkula daiteke:

Lehenbiziko sistema Zn^{2+}/Zn sistema da. Beraren potentziala:

$$E = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log |\text{Zn}^{2+}| = -0,78 \text{ Volta}$$

$$|Zn^{2+}| = 0,2 \text{ izanik.}$$

Bigarren sistema O_2/H_2O da.
Eta beraren potentziala:

$$E' = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = + 0,81 \text{ Volta}$$

Kontutan izanik $\text{pH} = 7$ dela.

Beraz sortu den pilaren potentziala 1,59.Volta izando da.

Eta hau izan behar litzate-

teke elektrolisia aurrera eramateko aplikatu behar den potentzialik txikiena. Experimentalki, ordea, elektrolisia 2,10 Volta-ra ino ez dela hasten ikusten da. Badago, bada, beste faktoren bat, eta ez erreox sistemarena bakarrik, potentziala handiagotzea eragin dezakeena. Deskonposizio-Voltaia ekuazio honen bidez kalkulatu daiteke:

$$D.V = E_{O_2} - E_{Zn} + IR \quad ;$$

I = korrientearen intentsitate izanik eta

R = erresistentzia osoa