

الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

ادامه انتقال الکترون
جلسه شانزدهم



واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- اکنون، در صورت یکسان شدن غلظت واکنش دهنده ها در سطح الکتروود و بالک محلول، می توان رابطه **جریان تبادلی** را در رابطه **باتلر ولمر** جایگذاری نمود:

$$i = nFAk^{\circ} \{ C_{\text{O}}(0,t) \exp[-\alpha nF(E - E^{\circ})/RT] - C_{\text{R}}(0,t) \exp[(1 - \alpha)nF(E - E^{\circ})/RT] \}$$

$$i_0 = i_c = i_a = nFAk^{\circ}C$$

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

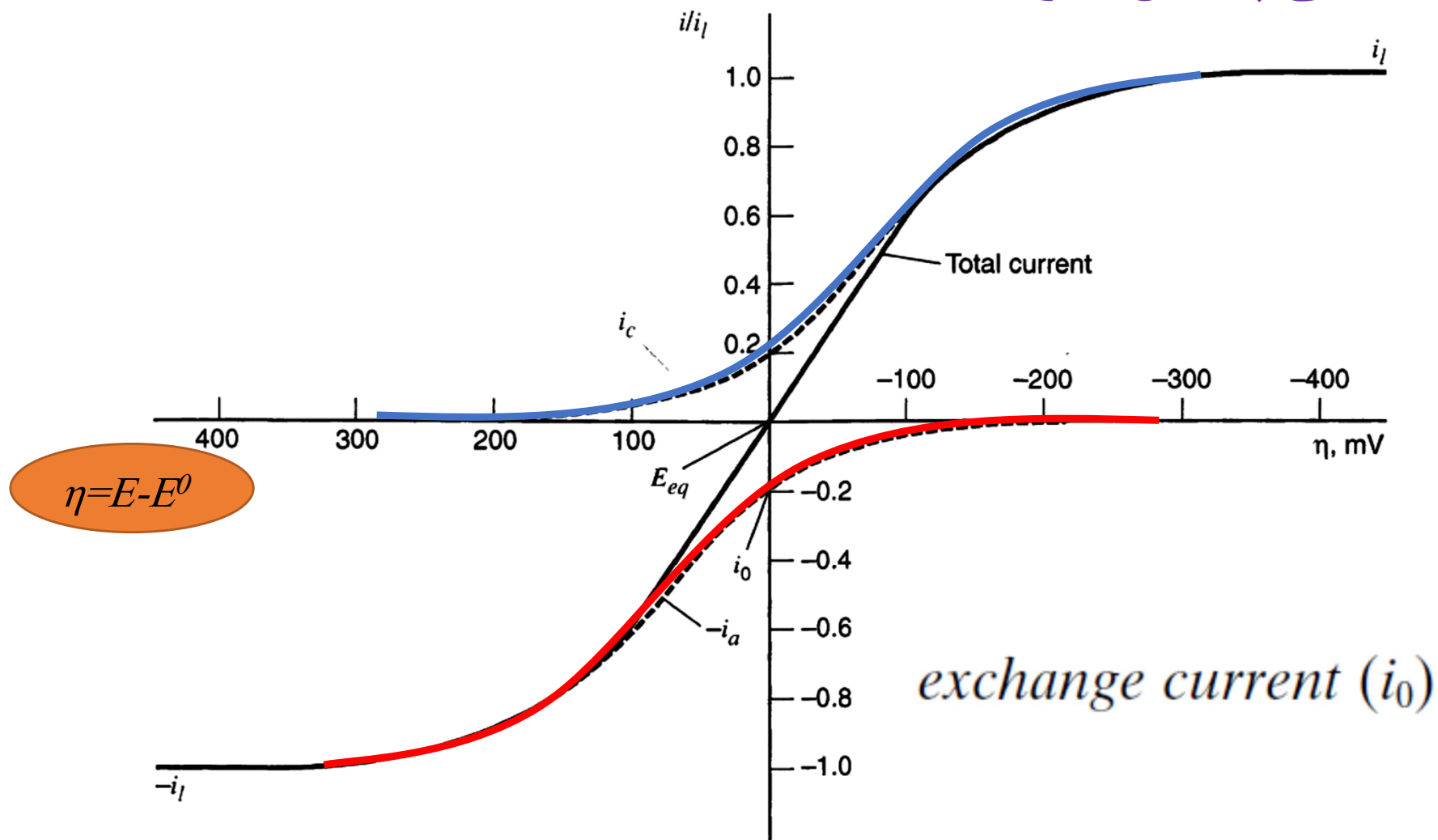
- پس، می توان رابطه باتلر-ولمر را بر اساس **جریان تبادلی** و **پتانسیل تعادلی** بازنویسی نمود.
- در صورتیکه غلظتهای سطحی و بالک با استفاده از همزن یا میکروالکتروود برابر شوند:

$$i = i_0 [\exp(-\alpha n F \eta / RT) - \exp((1 - \alpha) n F \eta / RT)]$$

- در این صورت می توان جریان خالص (Net current) را بر حسب انحراف از پتانسیل تعادلی (**پتانسیل اضافی η**) بیان نمود.

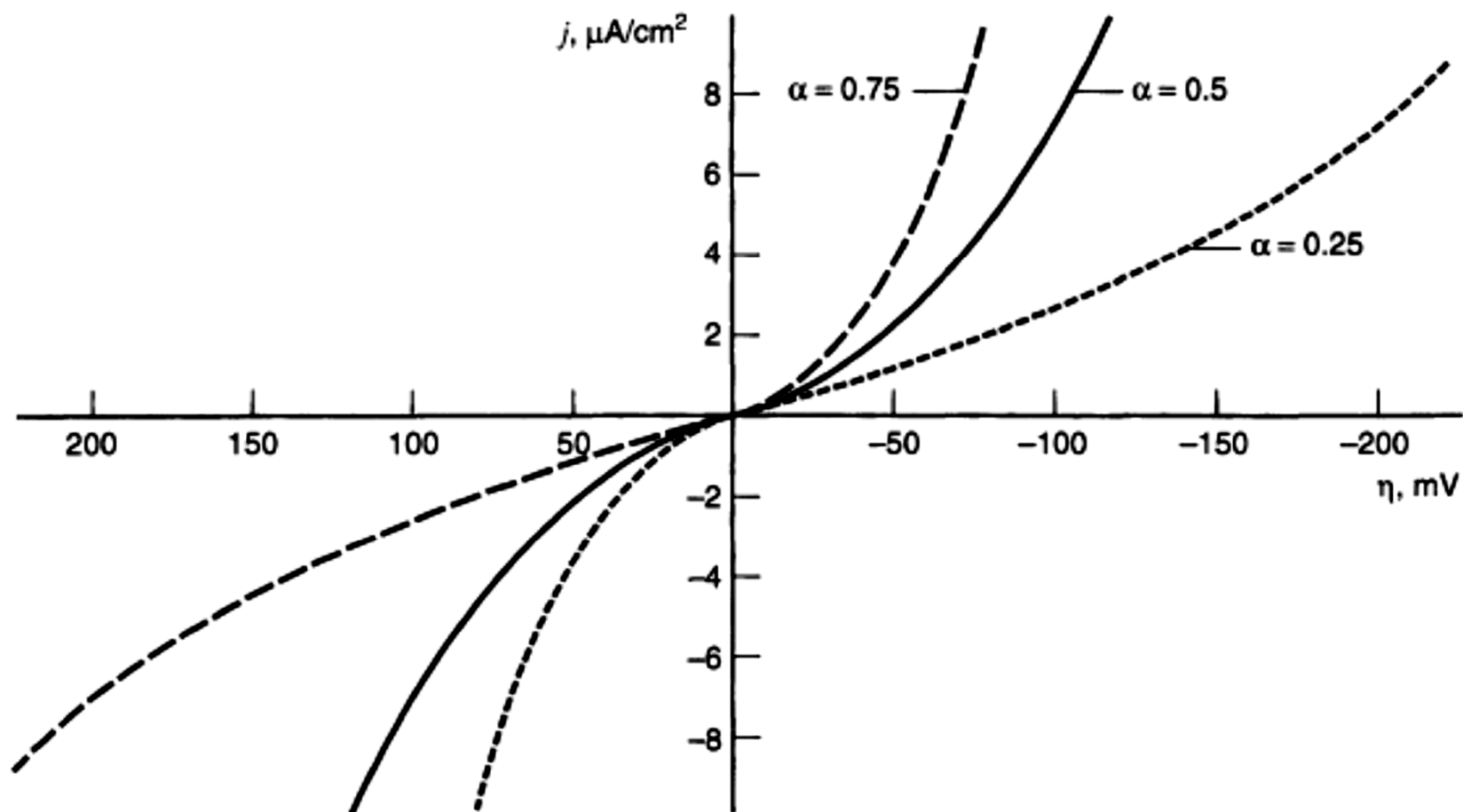
واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

• منحنی پتانسیل-جریان ($\alpha=0.5$)



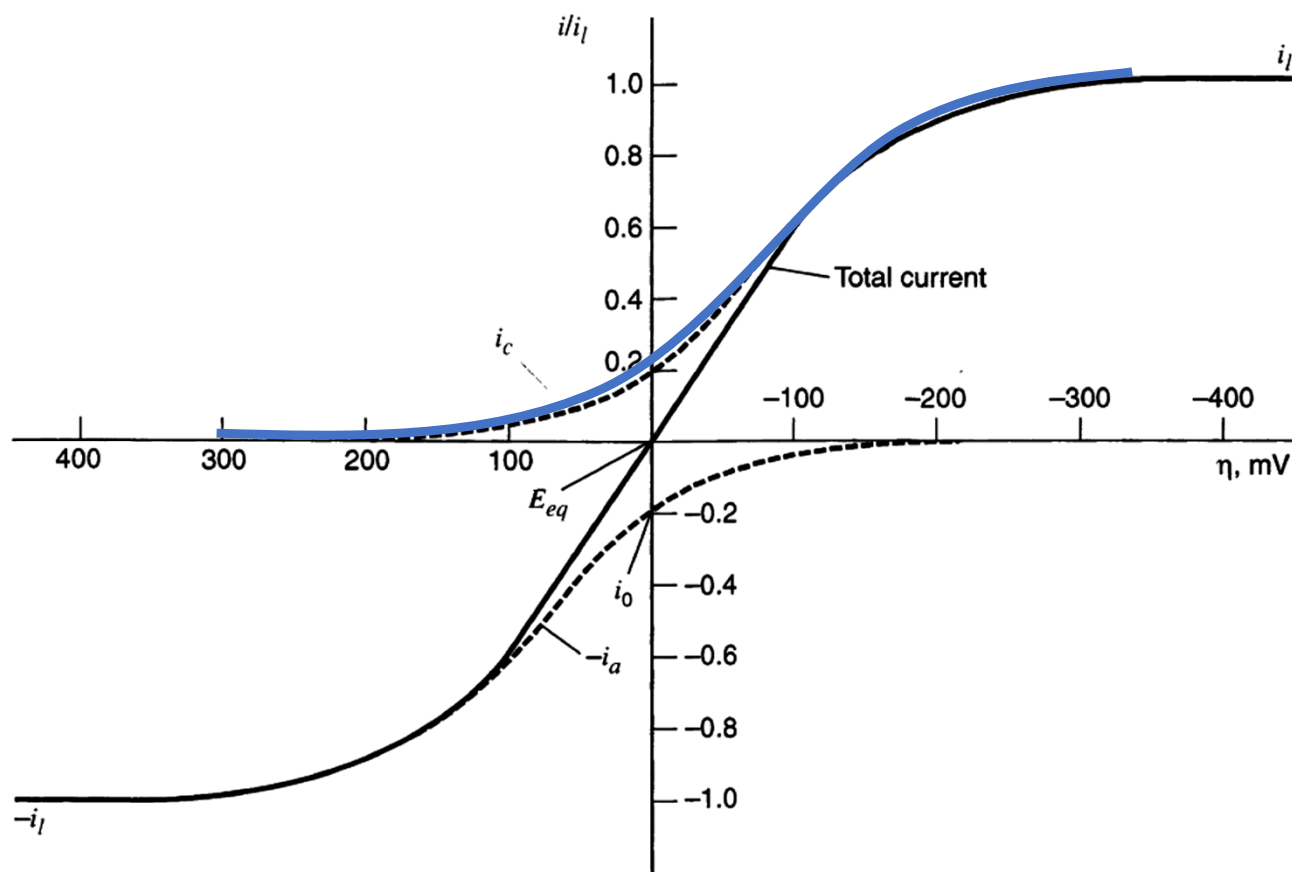
واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- تأثیر تغییر مقدار ضریب انتقال (α) بر تقارن نمودار دانسیته جریان



واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- در ولتاژ اضافی بیشتر (منفی تر) از 118 mV/n ، یکی از عبارات رابطه باتلر-ولمر حذف می شود.



واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

• در ولتاژ اضافی منفی، $i_a \gg i_c$ خواهد بود و:

$$i = i_0 \exp(-\alpha n F \eta / RT)$$

• بنابراین،

$$\ln i = \ln i_0 - \alpha n F \eta / RT$$

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

- به رابطه حاصل، معادله تافل (Tafel) گفته می شود:

$$\ln i = \ln i_0 - \alpha n F \eta / RT$$

- پس، در پتانسیل اضافی منفی تر از $-118 \text{ mV}/n$ ، رابطه بین لگاریتم جریان و پتانسیل اضافی، **خطی** است.

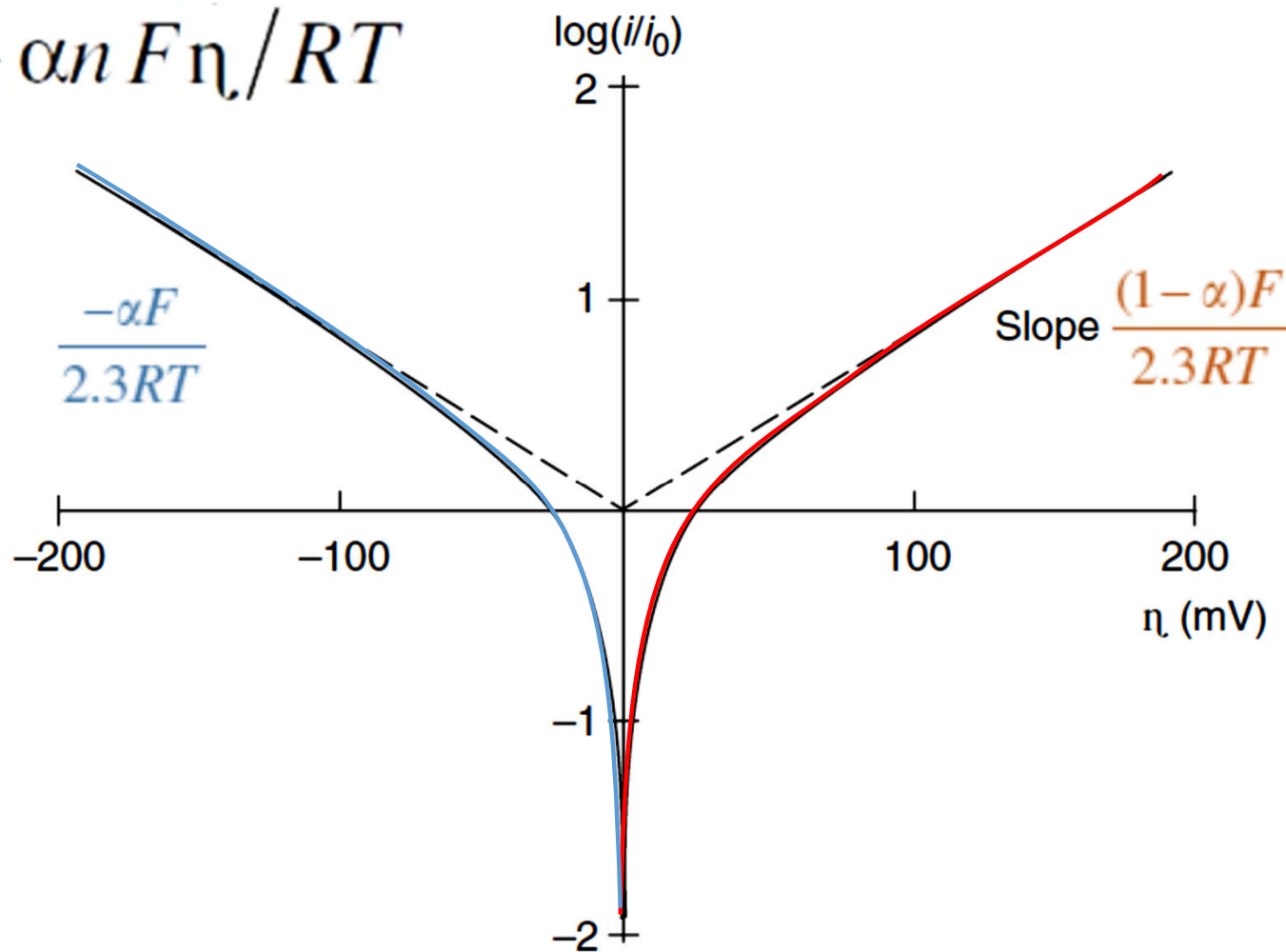
- ولی در پتانسیل های مثبت تر، رابطه جریان-پتانسیل اضافی از رابطه تافل **منحرف** می شود.

$$i = i_0 [\exp(-\alpha n F \eta / RT) - \exp((1 - \alpha) n F \eta / RT)]$$

واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

• نمودار تافل و شاخه های آندی و کاتدی

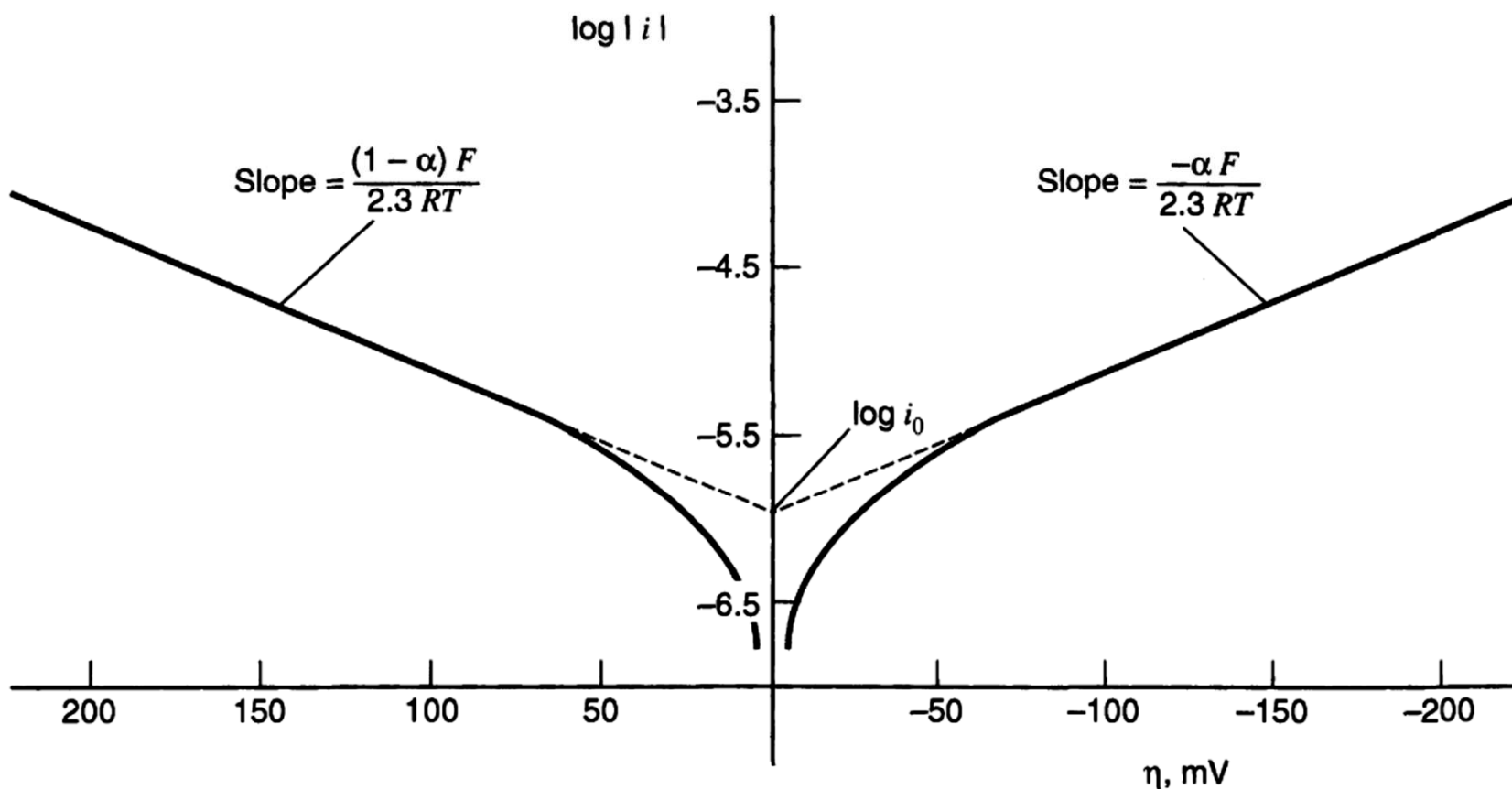
$$\ln i/i_0 = -\alpha n F \eta / RT$$



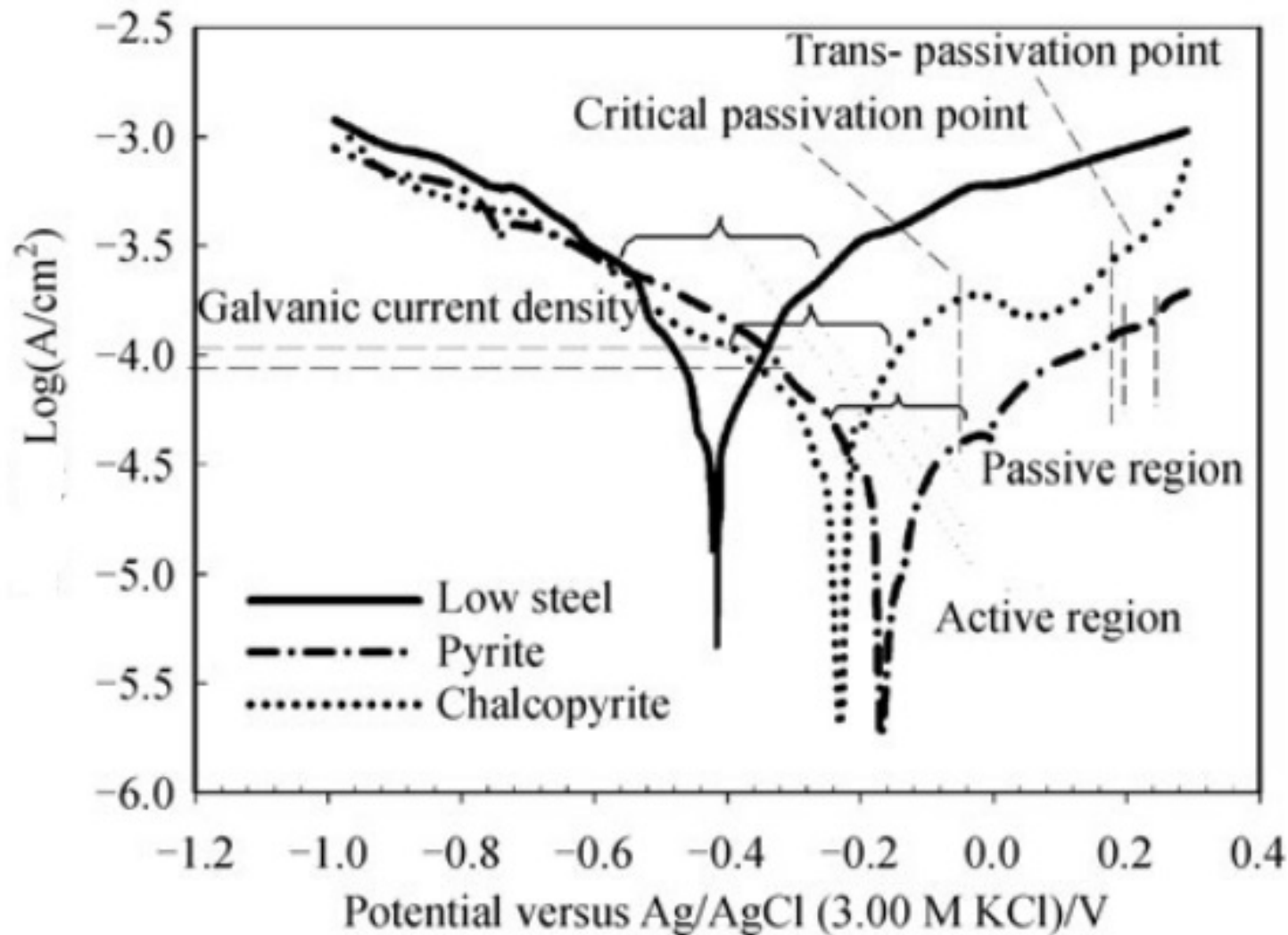
واکنشهای کنترل شونده با انتقال الکترون

• نمودار تافل و شاخه های آن دی و کاتدی

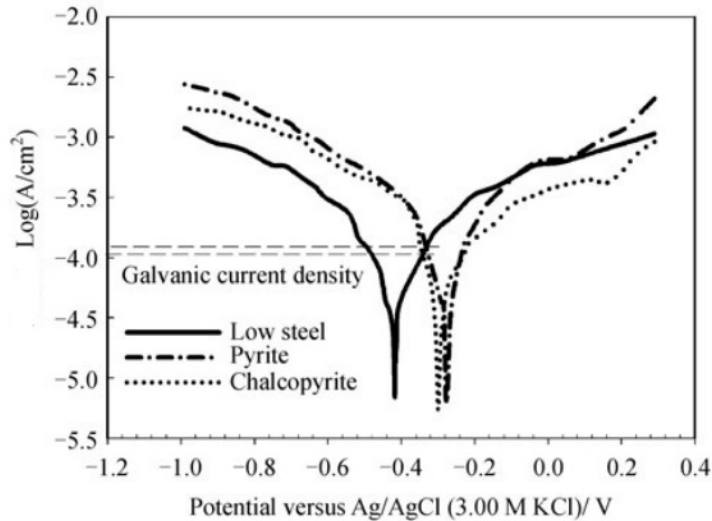
$$\ln i = \ln i_0 - \alpha n F \eta / RT$$



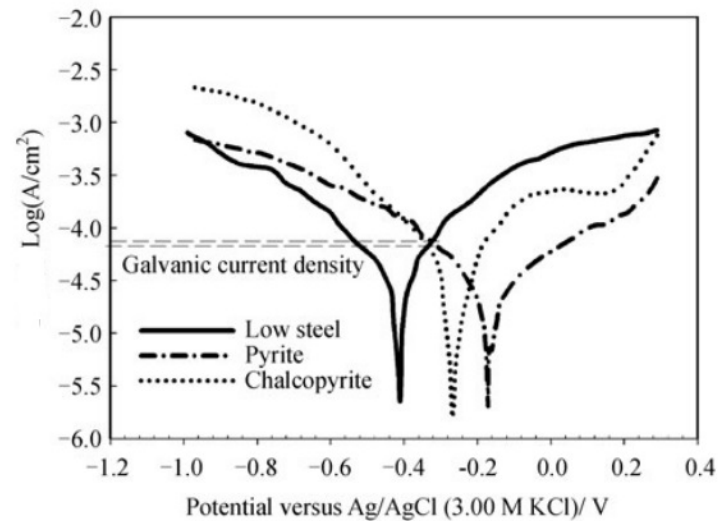
تشخیص ایجاد کوپل گالوانیک در آسیا



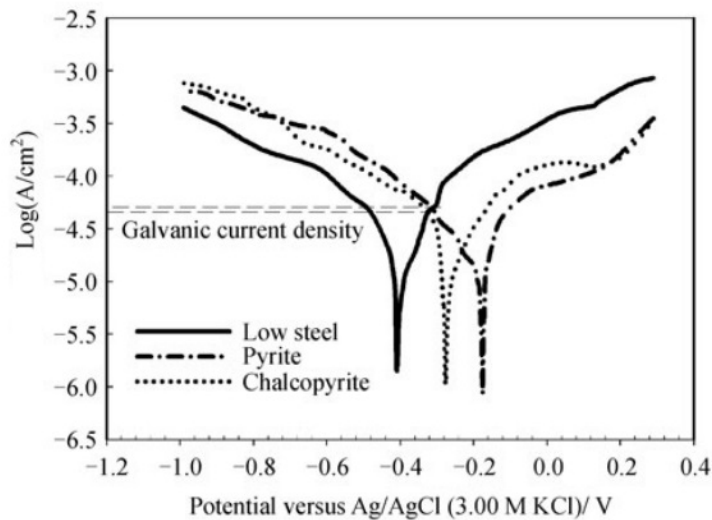
تشخیص ایجاد کوپل گالوانیک در آسیا



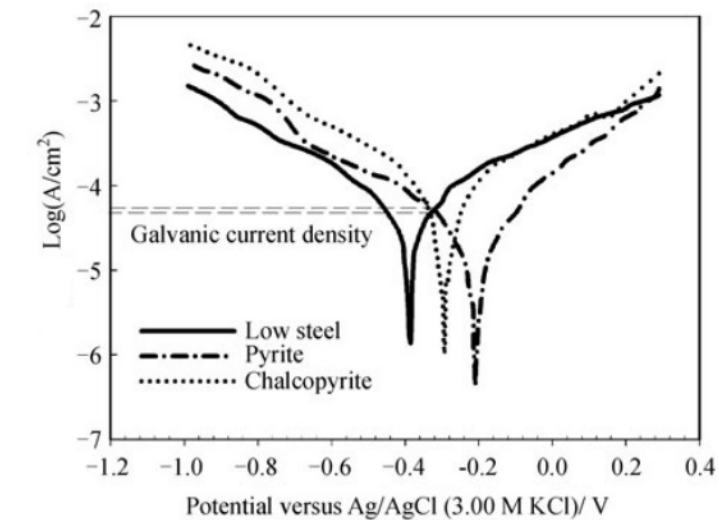
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) pH = 7-7.5, solids = 35%, (b) pH = 10-10.5, solids = 35%, (c) pH = 7-7.5, solids = 55%, (d) pH = 7-7.5, solids = 35%